

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



**ESTUDIO DE BIOACTIVIDAD EN ALEACIONES
Co-Cr CON SUPERFICIES FOLICULARES**

POR

VICENTE ANTONIO ALMADA ALMANZA

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

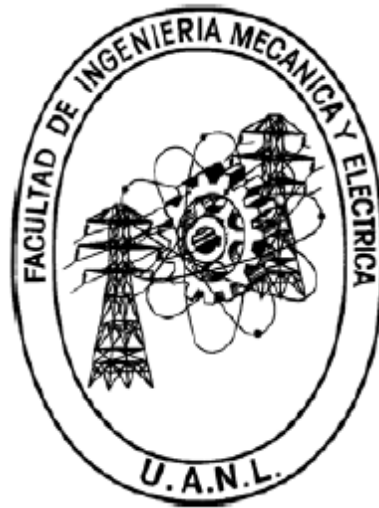
CIUDAD UNIVERSITARIA

MARZO DEL 2012

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



**ESTUDIO DE BIOACTIVIDAD EN ALEACIONES
Co-Cr CON SUPERFICIES FOLICULARES**

POR

VICENTE ANTONIO ALMADA ALMANZA

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

CIUDAD UNIVERSITARIA

MARZO DEL 2012

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO

Los miembros del comité de la tesis recomendamos que la tesis “Estudio de bioactividad en aleaciones biocompatibles con superficies foliculares” realizada por el Ing. Vicente Antonio Almada Almanza sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis

Dr. Marco A. L. Hernández Rodríguez.
Asesor

Dr. J. Carlos Ortiz
Revisor

Dr. Arturo Juárez Hernández
Revisor

Vo. Bo.
Dr. Moisés Hinojosa Rivera

San Nicolás de los Garza, N.L., Marzo del 2012

AGRADECIMIENTOS

DIOS mío, gracias por haberme permitido estar donde quise estar, haciendo lo que quise hacer.

A mi familia que siempre ha estado para mí, y yo estaré para ellos.

Al CONACYT y UANL-FIME por el apoyo brindado de manera material e intangible para mis estudios de posgrado.

Al Ing. Omar Garza que me brindó apoyo y consejos para el proyecto realizado, pero más que todo, su amistad.

Al M.C. Melvyn Álvarez por ser el mejor maestro y compañero que pude tener durante la maestría, además de considerarlo un amigo.

A la Dra. Lauren Gómez y Dra. Dora Irma Martínez por la confianza brindada al prestar equipo y herramientas para la realización del proyecto.

Al Dr. J. Carlos Ortiz y Dr. Dora Cortes de UA de C y CINVESTAV Saltillo respectivamente por su apoyo en la realización de pruebas in vitro.

Al M.C. Eruviel Córdova y Dr. Castro por el apoyo recibido en las operaciones de fundición.

Todo aquel que me dio aliento para seguir a pasar de los obstáculos. A compañeros, amigos y maestros, muchas gracias.

DEDICATORIA

A mis padres, Vicente Antonio Almada Camarena y María Cecilia Almanza Palazuelos, que siempre me apoyaron pero me dejaron jugar 'a las canicas' según mi conveniencia.

A mis tíos Pepe Camarena y Guillermo Almada Camarena porque comprenderían como nadie el que se investigue sobre biomateriales, medicina y prótesis de cadera.

A los que se adelantaron, pero nos esperan del otro lado, mi tía Dora Ofelia Almanza Palazuelos y mi abuelo Juan Roberto Almanza. Ya te vengue, abuelo... y con creces.

Por último, aunque el más importante de todos, a Él cada esfuerzo, logro y derrota, el Jefe de Jefes, DIOS.

Tabla de contenido

Capítulo I. Introducción	1
Capítulo II. Antecedentes.....	4
2.1 Hueso	4
2.2 Porosidad.....	6
2.3 Metales en aplicaciones biomédicas.....	8
2.3.1 Aceros inoxidable.....	8
2.3.2 Aleaciones a base de cobalto.....	9
2.3.3 Aleaciones de titanio.....	10
2.4 Estructuras metálicas porosas	10
2.4.1 Tecnologías	11
2.5 Consideraciones sobre la aplicación ortopédica de metales	12
2.6 Cerámicas en aplicaciones biomédicas	14
2.6.1 Vidrios biológicos.....	15
2.6.1.1 Vitro-cerámicos biológicos.....	16
2.6.1.2 Control de actividad de biovidrios.....	17
2.6.2 Aluminato de calcio.....	19
2.6.3 Cerámicos fosfatados	20
2.6.4 Apatitas.....	22
2.6.5 Materiales cerámicos porosos obtenidos por moldeo (moulding)	23
2.6.6 Wollastonita	23
Capítulo III. Experimentación	30
3.1 Elaboración de folículos en modelos de cera.....	30
3.2 Modificaciones al proceso de cera perdida	32

3.3 Prueba preliminar I.....	35
3.4 Prueba preliminar II.....	38
3.5 Pruebas de sinterizado	40
3.5.1 Prueba # 1	40
3.5.2 Prueba # 2	42
3.5.3 Preparación de muestras para pruebas 3-5	44
3.5.4 Prueba # 3	45
3.5.5 Prueba # 4	45
3.5.6 Prueba # 5	45
3.6 Muestras foliculares	46
3.7 Prueba de bioactividad <i>In Vitro</i>	48
3.8 Caracterización de materiales y muestras	50
3.8.1 Análisis químico de cerámicos	50
3.8.2 Difracción de Rayos X (DRX)	51
3.8.3 Microscopía óptica.....	51
3.8.4 Estereoscopio.....	51
3.8.5 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	51
3.8.6 Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)	52
3.8.7 Espectrómetro de Chispa	52
Capítulo IV. Resultados y Discusión.....	53
4.1 Caracterización de cerámicos bioactivos.....	53
4.2 Caracterización de fibras de maíz.....	54
4.3 Elaboración de folículos en modelos de cera.....	54
4.3 Modificaciones al proceso de cera perdida.....	55
4.4 Experimentación preliminar de muestras de investimento	57

4.6 Muestras foliculares	64
4.7 Caracterización de bioactividad <i>In Vitro</i>	69
Capítulo V. Conclusiones/Recomendaciones	76
Referencias.....	77
Índice de tablas.....	80
Índice de figuras.....	81

RESUMEN

Cuando se necesita reemplazar un tejido corporal debido a enfermedad o lesión se recurre a los biomateriales para sustituir dicha función.-Los biometales tienen desventajas en cuanto a respuesta biológica, dado que el cuerpo los acepta pero los aísla en un tejido fibroso que impide en ocasiones exista una buena fijación entre metal y hueso. Por el contrario, existen cerámicos considerados bioactivos que mediante reacciones químicas e intercambio iónico permiten una fijación directa con el tejido óseo.

Con el afán de promover una mejor fijación a largo plazo de las prótesis e implantes en general, se han empleado diferentes diseños y/o arreglos de superficies porosas elaboradas en biomateriales como metales, cerámicos, polímeros y compositos. Las técnicas para lograrlo son muy diversas, pasando de las más sencillas (sinterización), hasta las más avanzadas como el uso del rayo laser.

El proyecto trata de evaluar una superficie porosa compuesta de folículos. Un folículo es una porosidad abierta en una superficie de dimensiones pequeñas y semicilíndricas. Dicho folículo se hace rellenar de un cerámico bioactivo denominado wollastonita con la intención de permitir crecimiento óseo dentro de él. Además, en el material de relleno se produce porosidad mediante el uso de partículas de fibras orgánicas para su evaporación subsecuente.

Este tipo de superficie porosa se planea integrar a futuro en diseños de diversos implantes o prótesis con el objetivo de aumentar su vida útil al promover una mayor integridad mecánica en la interfase hueso-metal. Para este proyecto se produjeron superficies foliculares sobre muestras metálicas de aleaciones base

cobalto mediante el proceso de fundición conocido como 'a la cera perdida'. Buena parte de la experimentación contempla el encontrar las condiciones de fabricación idóneas. Las muestras foliculares fueron sometidas a una prueba de bioactividad donde se simula el ambiente corporal interno del cuerpo para ver las reacciones biológicas inherentes a materiales bioactivos como la formación de cerámicos fosfatados involucrados en el crecimiento óseo.

Durante el proyecto se realizaron diversas modificaciones al proceso de fundición tradicional, centrándose en las operaciones de aplicación de capas cerámicas para moldes, su composición y el método de descerado de moldes. La experimentación preliminar permitió la continua mejoría del proceso utilizado, obteniéndose muestras foliculares. Las pruebas de bioactividad se llevaron a cabo con formación de apatita sobre el material bioactivo.

Las innovaciones empleadas en el proceso de manufactura de moldes permitieron tener un ambiente laboral más limpio, se evito el desperdicio de material y bajar costos del proceso de fabricación completo. La prueba de bioactividad arrojó buenos resultados al formarse apatita sobre el material bioactivo. Se recomienda el uso de hornos con mayor control de temperatura, así como mayor investigación para mejorar la operación de manufactura y sinterizado de moldes para la obtención de folículos más resistentes.

Capítulo I. Introducción

Las articulaciones óseas del cuerpo humano son propensas de ser dañadas por medio de enfermedades o la ocurrencia de fracturas que pueden llevar a la pérdida parcial o total de la función de dicha articulación. El estudio de la medicina y biomateriales ha hecho posible el recuperar dicha función articular del cuerpo mediante la implantación de una prótesis con la que el paciente puede mejorar su nivel de vida. Este proyecto se enfoca en la prótesis de cadera.

La articulación de la cadera está compuesta por una copa acetabular (encontrada en la pelvis) y la cabeza femoral (parte superior del fémur) donde la cabeza femoral embona con la copa acetabular formando una articulación tipo rótula donde las superficies se deslizan entre sí. Al dañarse estos se sustituyen por el implante que consiste en una copa acetabular que se fija en la pelvis y una cabeza femoral la cual está sujeta a un vástago que se introduce en el fémur. Ambos componentes pueden fabricarse en una gama de biomateriales diversos.

El objetivo principal de un implante es lograr la máxima longevidad posible, y la estabilidad es un punto crucial. La estabilidad se define como la serie de eventos que deben ocurrir para lograr una respuesta biológica equilibrada que permite la presencia de un cuerpo extraño sujeto a esfuerzos grandes por largos periodos, sin que cause detrimento significativo de las propiedades biológicas y mecánicas del receptor [1].

Hay dos tipos de estabilidad que se definen según el tiempo y los eventos que se deben producir para lograrla. La primera es la estabilidad mecánica que se logra con la operación teniendo un diseño correcto del implante, métodos

alternos de fijación y la técnica quirúrgica. El segundo tipo de estabilidad es la biológica, que se logra con el paso del tiempo y por medio de fenómenos biológicos de remodelación ósea. De este tipo de fijación, los que contribuyen más son: unión química, unión por invasión ósea a superficies porosas y la unión fibrosa entre el implante y el hueso (en materiales bioinertes) [1]. Se debe lograr una estabilidad mecánica pues sin ella no se podrá obtener una estabilidad biológica [2,3]

De la estabilidad biológica depende el buen funcionamiento a largo plazo de la prótesis y se logra mediante una buena interacción implante-hueso. No todos los materiales utilizados en prótesis tienen una respuesta osteoformadora alrededor del implante. De los materiales metálicos empleados, solo el óxido de titanio (TiO_2) tiene la capacidad de formar una unión química con el hueso. La unión ósea se da por un fenómeno de crecimiento óseo que invade superficies microporosas (bone ingrowth). Este tipo de superficies tienen ciertos requisitos como: tipo, material con que se fabrican, porcentaje de porosidad y tamaño de poro [1].

Una unión fibrosa es cuando se forma un tejido conectivo alrededor del material y se da como respuesta a las características del material del implante, el diseño de superficie, la naturaleza de las cargas en la interfase hueso-implante y la estabilidad mecánica del implante [1].

Objetivo

El objetivo general de este trabajo es encontrar los parámetros de procesamiento para la fabricación de una superficie metálica porosa en la cual se encuentren porosidades semicilíndricas de dimensiones pequeñas (llamadas folículos) rellenas de un material cerámico bioactivo llamado 'Wollastonita', que permitan la osteointegración de dichas superficies a tejido óseo. Dicha superficie porosa será de utilidad para implantes en lo que concierne a una estabilidad biológica a largo plazo. Se plantea integrar los folículos y porosidad

en la manufactura de moldes por la técnica de fundición conocida como 'a la cera perdida'.

Hipótesis

1. La integración de los folículos rellenos de wollastonita durante la etapa de manufactura de moldes de fundición permitirá tener un proceso de fabricación más eficiente.
2. El uso de partículas de fibras de maíz de dimensiones adecuadas como retentoras de espacio dentro de los folículos de wollastonita, y su quemado subsecuente, permitirá la creación de porosidad útil para el fenómeno de invasión ósea.
3. La superficie folicular junto a la porosidad inducida permitirán una respuesta biológica aceptable mediante su evaluación en pruebas *in vitro* que simulan plasma sanguíneo humano.

Capítulo II. Antecedentes

2.1 Hueso

La estructura y propiedades de un material biológico dependen de la naturaleza física y química de sus componentes, sus cantidades y la interacción entre ellos. El hueso está compuesto por fibras de colágeno, minerales de fosfato de calcio y una cantidad pequeña de células y polisacáridos [4]. La apatita o hidroxiapatita cálcica, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, es el principal constituyente inorgánico del hueso [5]. El colágeno forma principalmente la matriz orgánica, es una forma de proteína constituida por aminoácidos que hacen de monómeros. Se forman fibrillas de colágeno con diámetro de 20-40 nm para formar fibras de 0.2–1.2 μm . Los polisacáridos consisten en disacáridos polimerizados en macromoléculas no ramificadas que pueden actuar como lubricante entre articulaciones (encontrado en líquido sinovial) y como aglutinante o cemento (entre colágeno y mineral de las osteonas) [4].

En cuanto a macroestructura, la cual afecta las propiedades mecánicas del hueso, se puede dividir en 2 tipos distintivos de tejidos óseos [5]:

- Cortical o compuesto. Es denso y forma la parte externa o corteza del hueso.
- Reticulado o trabecular. Forma la porción interna del hueso, está constituido por placas delgadas o trabéculas en un entramado suelto y poroso. Los poros están llenos de médula roja.

El hueso cortical húmedo está compuesto por 22% en peso de matriz orgánica, 69% de mineral y 9% de agua. La fase mayoritaria de mineral corresponde a cristales de apatita formados como agujas esbeltas con 20-40 nm de largo y 1.5-3 nm de ancho en las fibras de colágeno. Las fibras con mineral se acomodan en laminas (3-7 μm de ancho) que recorren helicoidalmente a lo

largo de un eje largo llamado sistema Harvesiano. Un osteon está formado de 4 a 20 láminas que se acomodan en anillos concéntricos alrededor del canal Harvesiano. Las sustancias metabólicas pueden ser transportadas por una serie de canales que intercomunican desde la cavidad de la médula con los canales Harvesianos. Estos canales se llaman canaliculi, lacunae y canal de Volkmann y están llenos de fluidos corporales. Los huesos largos como el fémur están usualmente hechos de hueso trabecular y cortical [4].

En la mayoría de los materiales biológicos, las propiedades mecánicas dependen en gran medida de la humedad, el modo en que se aplica la carga (tensión, compresión, etc.) y la dirección en que se aplica con respecto al espécimen. El hueso seco tiene un módulo de elasticidad y resistencia a compresión mayores que el hueso húmedo pero tiene más baja tenacidad, resistencia a fractura y deformación. Por ello el hueso húmedo con características similares al hueso vivo, absorbe mayor energía y se deforma más antes de fracturarse. El hueso presenta anisotropía dado el arreglo longitudinal de las osteonas, por lo que las resistencias a tensión y compresión son mayores en la dirección longitudinal que tangencial y radial. Propiedades como el módulo de elasticidad, resistencia última a compresión y punto de cedencia se incrementan con la velocidad de carga. También existe un efecto por el contenido de mineral siendo proporcional con el módulo de elasticidad y resistencia a la flexión pero inverso a la tenacidad. De esta manera se ilustra que la fase orgánica del hueso tiene las capacidades de absorber energía al deformarse o ceder a la fuerza aplicada [4].

Los huesos corticales y reticulados tienen propiedades mecánicas totalmente diferentes. El hueso cortical es más denso, fuerte y rígido que el reticular, pero también es más frágil. En general se puede decir que ciertos huesos son más resistentes y rígidos en la dirección en que soportan carga comúnmente durante las actividades normales diarias. Es importante recalcar que los huesos suelen ser más resistentes a compresión que a tensión. El hueso cortical tiene una

resistencia de 130 MPa a tensión y 190 MPa a compresión. Los huesos reticulados se comportan en forma similar bajo tensión y compresión [5].

2.2 Porosidad

Para mejorar la “calidad” de contacto prótesis-hueso, se han utilizado dos métodos. Uno consiste en dotar a los implantes de una macroestructura que ejerce principalmente una función antirrotatoria. Consiste en un conjunto de ranuras mecánicas que en prótesis de cadera se agregan a la superficie del vástago y permiten quebrantar la continuidad de la superficie lisa en el implante. El otro método consiste en utilizar una microestructura (recubrimientos microporosos), siendo el método más utilizado. Para estudiar los resultados de un recubrimiento poroso es necesario considerar aspectos técnicos y médicos, a través de ciertos parámetros de evaluación, mismos que deben incluir [1]:

1. Tipo de estructura porosa (rugosidad).
2. Tamaño de los poros.
3. Porcentaje de porosidad.
4. Biología del crecimiento óseo por invasión.
5. Características de la fuerza mecánica de anclaje entre el recubrimiento y la base metálica, y entre ésta y el hueso.

La mayoría de diseñadores encuentra necesario recubrir la prótesis con superficies porosas en ciertas zonas para permitir un crecimiento óseo por invasión y mejorar la estabilidad secundaria o biológica. Con tal motivo, los poros deben ser lo bastante grandes para admitir el crecimiento de vasos sanguíneos y capilares que aseguren la supervivencia de las células óseas. Se sabe que las osteonas, que son la unidad funcional ósea, alcanzan un diámetro mínimo de 100 a 200 μm . Para que los poros sean penetrados con éxito se requiere cubrir con ciertas condiciones en cuanto a su estructura (tamaño, profundidad, cantidad de recubrimiento total, etc.) y a sus características mecánicas (resistencia y rigidez) [1]. En la tabla 1.1 se muestra el resultado de investigaciones sobre porosidad de varios autores.

Tabla 1.1. Diámetro de poros y su respuesta biológica registrada por diversos investigadores.

Autor	Diámetro	Respuesta biológica
Bobyn [6]	50-400 μm	Dificultades en la osteoformación
Klawitter [7]	<100 μm	Discreta osteoformación y abundante tejido fibroso
Harris [8]	*250-450 μm	Dificultades en la osteoformación
Hulbert [9]	+44-75 μm	Permiten crecimiento de tejido conectivo
	75-100 μm	Se inicia vascularización de tejido óseo no mineralizado, en láminas concéntricas, y se inicia calcificación de tejido en la superficie.
	100-150 μm	Se puede formar tejido óseo mineralizado
	150-200 μm	Se puede formar un osteon
Biomet [10]	300 μm	Invasión ósea manifiestamente acelerada
Bobyn [6]	400 μm	Aún es posible la penetración profunda en los poros
Cook [11]	500 μm	Francas dificultades para un crecimiento adecuado

*La formación ósea por invasión fue dos veces mayor en poros de 250 a 400 μm que en poros de 125 μm .

+En cerámica porosa de aluminato de calcio, con un intervalo de porosidad de 11 a 200 μm .

Algunos autores están de acuerdo en que el tamaño de los poros debe ser mayor de 75 μm para que haya crecimiento óseo por invasión. Klawitter [12] demostró que hay crecimiento óseo en polietileno de alta densidad con poros de 40 μm , pero la tasa de crecimiento es significativamente menor que si se emplean poros de 100 a 135 μm . El ritmo de crecimiento no se modificaba con poros más grandes. Cameron [13] usó tornillos recubiertos con cromo-cobalto poroso y demostró que la estabilidad de los tornillos es igual si se emplean poros con tamaños de 100 μm o más. Hulbert [9] empleó cerámicas porosas (aluminato de calcio) y concluyó que el tamaño mínimo de poro para permitir crecimiento óseo por invasión es de 75 a 100 μm , aunque el desarrollo de una célula ósea sólo pudo obtenerse después de los 200 micrones. Turner [14] establece que el tamaño mínimo de poro necesario para asegurar la regeneración de hueso mineralizado es del orden de 100 μm .

Al parecer, el tamaño de poro y el grado de porosidad no son factores independientes entre sí. Los recubrimientos de mayor uso se han fabricado sobre bases metálicas de cobalto-cromo y titanio, variando el tamaño del poro

de 20 a 500 μm , con porosidades que fluctúan entre 25-75%. La porosidad ideal se encuentra entre 20-40% dado que debajo de 20% no es posible el desarrollo de una circulación sanguínea adecuada, impidiendo el crecimiento de células óseas. Por arriba de 60% la integración del tejido óseo a los poros es incompleta [1]. A continuación se tratará sobre metales y cerámicos de interés enfocado a superficies porosas.

2.3 Metales en aplicaciones biomédicas

Las aleaciones de metal que sustituyen a los tejidos biológicos dañados, restablecen las funciones o están en contacto constante o intermitente con los fluidos corporales se conocen colectivamente como biometales. El ambiente interno del cuerpo es altamente corrosivo y puede degradar el material implantado, liberando de esta manera iones y moléculas dañinas. Es por tanto que la principal característica de los biometales es su biocompatibilidad, la cual se define como estabilidad química, resistencia a la corrosión y no ser carcinogénico ni tóxico cuando se usa en el cuerpo humano. La segunda característica más importante es que sea capaz de soportar tensiones grandes y variables (cíclicas) en el ambiente altamente corrosivo del cuerpo humano. Por lo tanto, el biomaterial debe ser fuerte y resistente a la fatiga y al desgaste en un ambiente altamente corrosivo. En la práctica, los metales que se usan más a menudo en el cuerpo humano para aplicaciones que soporten cargas son los aceros inoxidables, las aleaciones a base de cobalto y las aleaciones a base de titanio, los cuales tienen características aceptables en términos de biocompatibilidad y soporte de cargas [5].

2.3.1 Aceros inoxidables

En las aplicaciones ortopédicas, el acero inoxidable austenítico 316L es el que se usa más a menudo. Los aceros inoxidables son aceptados dado que son relativamente baratos y pueden ser moldeados con facilidad con las técnicas existentes. El tamaño de grano ASTM es 6 o más fino, usado con frecuencia en estado trabajado en frío a 30% para mejorar su elasticidad, resistencia a la

rotura y resistencia a la fatiga, en comparación con el estado recocido [5,15]. Su principal desventaja es su limitada resistencia a la corrosión en el cuerpo humano, por lo que no es apropiado para uso prolongado, utilizándose en dispositivos de fijación temporal como placas y tornillos [5].

2.3.2 Aleaciones a base de cobalto

Así como en los aceros inoxidable, el alto contenido de cromo promueve su resistencia a la corrosión de estas aleaciones debido a la capa pasiva de óxido, siendo más resistente a largo plazo que los aceros inoxidable. En implantes ortopédicos se utilizan principalmente 4 tipos de aleaciones a base de cobalto:

- Aleación fundida ASTM F75. Produce un tamaño de grano grueso y también tiende a crear una microestructura nucleada, siendo estas 2 características indeseables en aplicaciones ortopédicas por resultar en un componente débil [5]. Su condición fundida consiste típicamente de una matriz rica en Co (fase α) con carburos interdendríticos y de frontera de grano ($M_{23}C_6$, principalmente), apareciendo relativamente en un 85% y 15% respectivamente [15].
- Aleación forjada ASTM F90. Las adiciones de Ni y W mejoran el maquinado y fabricación, y al estar en estado recocido tiene las mismas propiedades que la F75. Si se trabaja 44% en frío, su resistencia a la rotura, resistencia a la fatiga y elasticidad duplican a aquellas de la F75. Se tiene que tener cuidado en que las propiedades sean uniformes, de lo contrario, pueden ocurrir fallas inesperadas en el componente [5], por otra parte, el Ni es indeseable por producir reacciones negativas en el cuerpo humano.
- Aleación fundida tratada térmicamente ASTM F799. Con una composición similar a la F75 pero es forjada para dar su forma final en varias etapas. Las primeras etapas de forjado se realizan en caliente para dar buena fluidez al material mientras las últimas son en frío para mayor endurecimiento, mejorando la resistencia en comparación con la F75 [5].
- Aleación forjada ASTM F562. Esta aleación es conocida por tener múltiples fases, dado que por trabajo en frío se obtiene una microestructura fina de

granos FCC con finos platos HCP, que bloquean el movimiento de dislocaciones, pudiendo endurecer más mediante tratamiento térmico que produce precipitados Co_3Mo . Esta aleación es de las más resistentes para uso de implantes [15].

2.3.3 Aleaciones de titanio

La resistencia a la corrosión de estas aleaciones es superior a las aleaciones base cobalto y sus diferentes tipos presentan características mecánicas y de moldeo atractivas para diferentes aplicaciones. Desde el punto de vista ortopédico, su excelente biocompatibilidad, alta resistencia a corrosión y bajo módulo de elasticidad son características sumamente deseables. El titanio comercialmente puro es de solidez relativamente baja y se usa en aplicaciones ortopédicas que no requieren alta resistencia (tornillos y grapas) [5].

En las aleaciones alfa-beta el tratamiento por solución puede elevar la resistencia 30-50% en comparación al estado recocido. La aleación F1472 es la más común en aplicaciones ortopédicas. Las aleaciones beta son excelentes para la forja pues no endurecen al deformarse pero pueden endurecerse por solución y envejecimiento hasta alcanzar resistencias más elevadas que las aleaciones alfa-beta. Las principales desventajas de las aleaciones de titanio en aplicaciones ortopédicas son su mala resistencia al desgaste y su alta sensibilidad a las grietas (la presencia de un rasguño o grieta reduce su vida útil en términos de fatiga). Su mala resistencia al desgaste impide su uso en superficies de articulaciones, como las de cadera y rodilla, a menos de recibir un tratamiento superficial mediante procesos de implantación iónica [5].

2.4 Estructuras metálicas porosas

La fijación de implantes promovida por estructuras porosas está aún en estudio intensivo, después de más de 30 años de desarrollo [16]. Se han adaptado o desarrollado diferentes técnicas para el desarrollo de este tipo de estructuras donde el principal problema es balancear aspectos diferentes como controlar las dimensiones del poro para estimular una osteointegración [14], resistencia

mecánica promedio para resistir la carga aplicada, módulo de elasticidad relativamente bajo [17], porosidad interconectada [18], resistencia a corrosión bajo condiciones de esfuerzo [19] y buena biocompatibilidad [20]. La osteointegración es la obtención de una conexión directa estructural y funcional entre el hueso vivo y la superficie de un implante sometido a carga funcional [21].

2.4.1 Tecnologías

Diferentes tecnologías son usadas para obtener metales porosos para aplicación ortopédica. Las más interesantes y prometedoras se describen a continuación [21]

- *Sinterizado*. Estructuras porosas obtenidas por procesos de sinterizado pueden ser a base de partículas de titanio, polvos o cables. Durante el sinterizado, las partículas son calentadas debajo de su punto de fusión hasta que se adhieren entre ellas o al sustrato sobre el que se quiere aplicar.
- *Espreado con plasma*. En esta técnica, el material a ser depositado, típicamente un polvo, es introducido a una emanación de plasma donde las temperaturas son del orden de los 10,000 K, el material es fundido e impulsado hacia el sustrato. Usando polvo de titanio y controlando los parámetros de deposición, es posible controlar la estructura porosa.
- *Fundición por rayo laser/de electrones*. En estos procesos los haces de energía son enfocados para derretir localmente capas de polvos metálicos, obteniendo una forma tridimensional. Son técnicas muy flexibles y la forma final del componente casi no tiene limitaciones. Son las principales técnicas usadas en biomateriales.
- *Deposición química de vapor*. En este tipo de proceso el sustrato es expuesto a uno o más precursores volátiles que reaccionan o producen un depósito deseado. Frecuentemente se producen otros materiales volátiles que son removidos por flujo de gas a través de la cámara de reacción.
- *Deposición de vapor con arco de baja temperatura* (Low-temperature arc vapour deposition, LTAVD®). Es una técnica de deposición física de vapor

basada en la formación de un arco eléctrico entre cátodos metálicos y el componente anódico que necesita ser recubierto. LTAVD® es una técnica alternativa que opera a temperatura ambiente, haciendo posible el uso de sustratos con punto bajo de fusión como los polímeros. Se han hecho estructuras porosas a base de titanio y poliuretano.

- *Vaciado en cera perdida.* Esta técnica de fundición es muy antigua y actualmente es utilizada en la manufactura de componentes de formas complejas en diferentes aleaciones. En esta técnica, un modelo es usado para obtener un molde con forma deseada. Después se vacía cera dentro del molde y se obtiene un modelo de cera el cual se recubrirá con cerámicos refractarios. La cera es derretida y evacuada dejando una cavidad en el recubrimiento cerámico que será el molde para vaciar metal. Previo un sinterizado del molde cerámico, se vacía el metal fundido de interés. Cuando el metal esta solidificado, las capas cerámicas son removidas y se obtiene el producto final. Usando componentes trabeculares de cera pegados a la superficie del modelo de cera es como se obtienen estructuras metálicas porosas (Spongiosametal).

2.5 Consideraciones sobre la aplicación ortopédica de metales

Entre las propiedades relevantes de los implantes figuran un alto esfuerzo de cedencia, la resistencia a la fatiga, la dureza y un bajo módulo de elasticidad. Antes de una fractura todas las fuerzas soportadas por músculos, tendones y huesos están en equilibrio, pero al ocurrir una fractura, este equilibrio se pierde y se necesita una operación para unir el componente fracturado a implantes y estabilizar la fractura. Si la fractura se reconstruye perfectamente, el hueso seguirá soportando la gran mayoría de la carga y el implante soportara poca carga y fungirá como la estructura en torno a la cual el hueso fracturado se reconstruye. De no ser así, el implante soportara una gran cantidad de carga.

La diferencia entre el módulo de elasticidad (medida de la resistencia a la deformación elástica) del metal y el hueso es motivo de preocupación dado que

el hueso tiene un valor de 10-30 GPa [21] mientras los del titanio, aceros inoxidables y aleaciones base cobalto son 110 (80 para aleaciones beta), 190 y 240 GPa, respectivamente [5]. Esto hace que los implantes soporten una carga mayor y protejan al hueso dañado de la carga que normalmente tendría que soportar. Desde el punto de vista lógico e ingenieril sería deseable, pero desde el punto de vista biológico no lo es. Este fenómeno se conoce como 'hiposolicitación de esfuerzos' (Stress shielding, en inglés) [1].

El material óseo responde a la tensión remodelándose (reconstruyéndose) según el nivel de esfuerzo aplicado, por lo que la protección de esfuerzos lo reconstruye en un nivel de carga más bajo y su calidad se deteriora. Es por esto que el titanio es el preferido para fijar fracturas óseas. Implantes metálicos con una sola capa de estructura porosa sinterizada (cuentas/cables) no implican un cambio en el módulo elástico, mientras las estructuras trabeculares usualmente tienen un módulo más bajo con respecto a estructuras esparcidas y sinterizadas, comparable a valores de hueso cortical e incluso esponjoso (cerca de 1 GPa) [22]. Esto es debido a la alta porosidad de las estructuras trabeculares, también obteniéndose resultados parecidos para estructuras porosas comerciales [23] por la técnica de fundición por rayo laser/electrones (titanio trabecular). La porosidad tiene influencia en el módulo de Young y las propiedades mecánicas, teniendo que tener una buena combinación para obtener estructuras de uso ortopédico [21].

Es típica la concentración de esfuerzos en estructuras porosas debido a la porosidad y la reducción de área, por lo que es muy relevante el obtener estructuras porosas sanas, de lo contrario se cae en riesgo de desprendimiento de material que degenera en degradación de hueso y desgaste en superficies de deslizamiento de prótesis [21,24]. Otro problema en las aplicaciones ortopédicas de los metales es el desgaste que se da en las superficies articuladas (prótesis de rodilla y cadera) por el contacto entre ellas, generando

partículas que se alojan en el tejido circundante, causando el aflojamiento de la prótesis y exponiendo al cuerpo a la toxicidad del metal [25].

2.6 Cerámicas en aplicaciones biomédicas

Las cerámicas también tienen un uso extensivo en el campo biomédico debido a factores como su biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, alta dureza, resistencia al desgaste y baja fricción. La principal ventaja es que algunas cerámicas biomédicas se unen bien al hueso (unión implante-tejido) impidiendo el aflojamiento de las prótesis e implantes teniendo repercusiones en el costo y calidad de vida del paciente [5].

En general, se pueden observar 4 tipos de respuestas del tejido que rodea a un implante: una respuesta tóxica en la que muere el tejido en torno al implante; biológicamente inactiva, en la que alrededor del implante se forma un tejido fibroso delgado; bioactiva, en la cual se forma un hueso interfacial entre el hueso y la prótesis; y de reabsorción (disolución), en la que el tejido circundante reemplaza al material del implante o algunas porciones de él [15]. Los implantes de cerámica pueden ser clasificados como casi inertes (tipo I), porosos (tipo II), bioactivos (tipo III) o reabsorbibles (tipo IV) [5].

La alúmina es una cerámica tipo I por ser casi inerte, formándose una capa de tejido fibroso aceptable cuando el implante se fija firmemente y está sometido a compresión (implantes dentales), pero cuando la interface implante-tejido se somete a carga y se presenta movimiento interfacial (implantes ortopédicos), la región fibrosa aumenta de grosor y el implante se afloja. En estos casos se usan cerámicas del tipo II que sirven de andamiaje para la formación ósea. El material óseo crece en los poros (osteoconductividad) proporcionando cierto apoyo para soportar las cargas.

Las biocerámicas microporosas se usan en aplicaciones donde el soporte de la carga no es el principal requisito debido a la reducida resistencia que ofrece el

material poroso [15]. Las biocerámicas tipo III promueven la formación de una unión entre el material del implante y el tejido, desarrollando una interface adherente que es muy fuerte y puede soportar una carga. Los vidrios que contienen SiO_2 , Na_2O , CaO y P_2O_5 fueron los primeros materiales que mostraron propiedades de bioactividad [1].

Las cerámicas reabsorbibles se degradan durante un periodo y son reemplazados por el material óseo. El fosfato tricalcico, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, es un ejemplo. A continuación se tratarán algunos materiales cerámicos de relevancia para el proyecto dado que presentan características como bioactividad y porosidad, o tienen composición similar al biocerámico a utilizar en el proyecto.

2.6.1 Vidrios biológicos

La mayoría de estos sistemas vítreos revelan la presencia de fosfatos y prácticamente todos contienen silicatos o sílice [14,26,27]. La función de la sílice es ser una matriz de baja solubilidad en la que su red de cadenas de silicatos actúe como un contenedor de esos elementos en forma iónica (Na^+ , K^+ , P^{5+} , etc.) que se encargan de estimular el ambiente bioquímico alrededor del vidrio bioactivo; en contraste, los vidrios de fosfato son muy solubles. Dependiendo de lo compacto de la matriz de silicio, favorece o dificulta la movilidad de los iones dentro del vidrio hacia el exterior. La actividad biológica es asegurada por el intercambio iónico entre el sistema vítreo y los líquidos fisiológicos que lo rodean [28].

Es claro que la liberación e intercambio iónico es proporcional al área de superficie en contacto vidrio/fluidos, por lo que un vidrio presente en polvo tendrá una capacidad de donar más grande que uno denso. Un alto grado de intercambio iónico es uno de los aciertos de los biovidrios porosos junto a otras cualidades. En principio, los biovidrios porosos otorgan una mayor fricción y la posibilidad de crecimiento del tejido huésped en los poros, cosa que el material no poroso sólo puede hacer en la superficie [28].

2.6.1.1 Vitro-cerámicos biológicos

Es una clase particular de biovidrios que se diferencian por tener en su matriz vítrea un arreglo de microcristales que le dan mejores propiedades mecánicas. Estos microcristales no son de materiales ajenos a la composición del biovidrio, sino que surgen por precipitación espontánea de las fases cristalinas en los tratamientos de quemado o enfriamiento [28].

La cristalización puede ser natural o estimulada por la insembración de fases dispersas como polvos (Pt, Cu, Ag, Au, TiO₂, ZrO₂ y P₂O₅) [4,28], reduciendo las dimensiones promedio de granos e incrementando marginalmente la resistencia mecánica. Un posible uso de vidrio-cerámicos son la sustitución de fragmentos de hueso, teniendo muy buenos resultados en pruebas a flexión de implantes en animales, donde aun después de la fractura, no se logró separar la interfase hueso/vidrio-cerámico [28].

La mayoría de los vidrio-cerámicos conocidos (Bioglass®, Ceravital®, A-W) tienen como principales componentes a óxidos de silicio, calcio, sodio, fósforo, entre otros en menores proporciones [29] para obtener mejorías en diversos aspectos como la velocidad de disolución y el formar enlaces químicos con el hueso [28]. La aplicación clínica de vitrocerámicos está limitada por sus propiedades inherentes: fragilidad, resistencia a tensión débil y la dificultad de aplicarse a la superficie de otros materiales, siendo el principal inconveniente la fragilidad también para vidrios y cerámicos. Más aun, por la restricción de sus composiciones para la biocompatibilidad, la resistencia no puede ser mejorada sustancialmente, como los vitrocerámicos para aplicaciones industriales, impidiendo su uso como implantes de articulaciones [28]. Hacer recubrimientos de vitrocerámicos sobre otros materiales es muy difícil por la incompatibilidad de los coeficientes de expansión térmica, mínimo enlace químico y variabilidad de la estructura química si las condiciones del recubrimiento (temperatura y presión) no son controladas apropiadamente [4].

2.6.1.2 Control de actividad de biovidrios

Se pueden introducir óxidos de elementos extraños (ZnO , Al_2O_3 , TiO_2 , Ta_2O_5 , Sb_2O_3 , CuO , MnO_2 , CoO , NiO) para controlar la fortaleza de adhesión sobre una aleación en particular o para controlar la actividad. El control de bioactividad se da mediante el balance de las principales sustancias (SiO_2 , CaO , CaF_2 , P_2O_5 , Na_2O , K_2O , MgO) alterando la degradabilidad y bioactividad [28].

Por una parte, los biovidrios deben tener una interacción biológica positiva (permitiendo el crecimiento de hueso en su periferia), por otra parte, no deben tener una bioactividad excesiva. Un crecimiento de hueso muy rápido da lugar a un desarrollo caótico, con cavidades, callosidades y estructuras interconectadas inapropiadamente, promoviendo infecciones y debilitamientos.

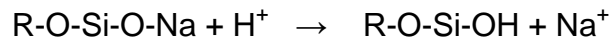
El control biológico también incluye la estimación de la resistencia del material a los fluidos corporales. Evidencia experimental indica que los vidrios-cerámicos con actividad controlada tienen una reducción en la velocidad de transformación entre tejido cartilaginoso y óseo, impidiendo que el óseo se mezcle. Probablemente se deba a pequeñas cantidades de ciertos compuestos (Al_2O_3 , Ta_2O_5 , TiO_2 y Sb_2O_3) que influyan la diferenciación de células y por consecuencia de la mineralización.

Es por eso que se debe tener mucho cuidado en las cantidades añadidas a las composiciones pues se puede afectar en mucho el grado de bioactividad [28]. Es conocido que la adición de alúmina en exceso (3% en peso a 45S5) a una composición de vidrio dada puede hacer despreciable el grado de bioactividad [15,29]. Otro aspecto que controla la bioactividad es el grado de cristalinidad. Mediante pruebas *in vitro* se ha comprobado que el grado de cristalinidad puede afectar la bioactividad, inhibiéndose al ser completamente cristalino [30].

El uso de pruebas *in vitro* de bioactividad, conducidas a 37°C y un pH controlado, da las siguientes reacciones (confirmado por experimentación *in vivo*) [31]:

1. Disolución de los principales componentes del biovidrio hacia el ambiente biológico (Na^+ , Ca^{2+} , silicatos y iones de fósforo), con intercambio de Na^+ del biovidrio con H^+ de la solución. Esto está conectado con la concentración entre ambos sistemas, el movimiento iónico es por difusión.
2. Lo anterior modifica al grosor alrededor de 300-400 μm llamada la capa degradada, teniendo lugar principalmente en la superficie, donde ocurre una capa de gel de sílice con un grosor de 2-3 μm rica en sílice atacada (leached silica).
3. Liberación de moléculas complejas de silicatos de sodio que forman una solución coloidal alrededor de la superficie del vidrio.
4. Incremento en la capa degradada de los elementos que no se difunden (iones de hierro, aluminio, etc.).
5. Siempre por difusión, iones de Ca^{2+} y PO_4^{3-} de la solución pasan a la interface con el desarrollo de una capa inicial electrostática que progresivamente floclula, como un gel, también ayudada por la presencia de la gel de sílice (de un tamaño de 0.2 μm). Estos iones se difunden en la capa degradada y su concentración es más alta en la cara externa y baja cerca de la junta con el vidrio no modificado.
6. El desarrollo de semillas cristalinas por sedimentación del coloide interfacial causa que el fosfato de calcio crezca en la superficie de interface.
7. Con el tiempo (1500 horas o 2 meses), con el cambio de condiciones en la interface (no hay coloide) una película hidroxiapatítica empieza a formarse como consecuencia del ambiente ligeramente alcalino.
8. La presencia de grandes cantidades de carbonatos puede interferir con la formación de fosfato de calcio, dando lugar a diferentes clases de fosfatos de calcio y carbonato de calcio (este último nunca fue visto en pruebas *in vivo*).

Tanto en pruebas *in vitro* como *in vivo*, la capa de biovidrio que participa en las transformaciones y disolución inicial es de 300-400 μm , por lo que granos de 1 mm de diámetro serán completamente transformados y disueltos. La sílice hidratada se forma de las moléculas de sílice filtradas como un resultado del intercambio iónico con H^+ como sigue:



ocurriendo en la capa degradada, cambiando la longitud de las cadenas de silicatos [27]. Las pruebas *in vivo* e *in vitro* se diferencian por las condiciones en las que se encuentran las muestras, ya que en la primera se encuentran en un ambiente dinámico mientras en la segunda se encuentran estáticas. Aparte de la actividad celular (reproducibile en ambos), se encuentra la interacción con el tejido, que puede formar células especializadas, secreción de enzimas u hormonas, etc., que no es reproducible *in vitro* [28].

2.6.2 Aluminato de calcio

Este material fue vastamente estudiado por Hulbert y sus colaboradores en gran variedad de implantes encontrando biocompatibilidad aceptable y gran capacidad de crecimiento de hueso en las porosidades. En contraparte, este cerámico tiene limitantes en resistencia mecánica comparada con metales, limitando sus aplicaciones a rellenar agujeros o malformaciones esqueléticas [28]. Se realizaron pruebas *in vivo* en mandíbulas de perros, donde se insertaron muestras con porosidades de 150-200 μm .

Mediante seguimiento radiográfico se observó crecimiento de hueso alrededor de las muestras sin evidencias de reabsorción entre los 9-12 meses. Mediante microscopio óptico se observó a los 9 meses que la interface hueso-cerámico estaba llena de material osteoide, mientras los poros adyacentes tenían proyecciones de este material, llenándose a los 12 meses [32]. Este material tiende a liberar iones de aluminio en el tejido circundante, por lo que los poros

pueden agrandarse [33], aparentemente promoviendo una mejor penetración y mineralización del tejido óseo que aquellos materiales basados en alúmina.

La biocompatibilidad es claramente alta [33,34] y la mojabilidad es buena, por lo que otras sustancias se pueden filtrar por sus poros. El aluminato de calcio se caracteriza por muchas propiedades útiles para implantes [35]. Algunas son: (i) sus varias fases se hidrolizan a velocidades variables, controlando la velocidad de disolución; (ii) la hidrólisis libera iones de calcio en las inmediaciones del implante, los cuales son fáciles de integrar al material óseo; (iii) la alúmina es bien tolerada dentro del cuerpo, en grandes cantidades y sin efectos degenerativos; (iv) puede reaccionar con óxidos como los de silicio, magnesio y fósforo, para producir un amplio rango de composiciones que favorezcan la formación y mineralización de hueso nuevo. Desafortunadamente la biodegradabilidad de este material fue excesiva, lo que comprometió la estabilidad de los implante [28].

2.6.3 Cerámicos fosfatados

Las sustancias fosfatadas, notablemente las sales de calcio, son interesantes como material de injerto. Tienen la superficie apropiada para enlazamiento celular y mineralización por acción enzimática de las células mismas. Su comportamiento *in vivo* depende de factores como la relación Ca/P, estructura cristalográfica y el grado de porosidad. El ambiente específico fisiológico también influye mucho en la respuesta biológica. En el caso de cerámica porosa de algún fosfato cálcico, como la hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), rodeado de osteonas y tejido conectivo, se desarrolla cierta estructura reticulada acompañada de cierto grado de erosión del cerámico hasta que la osteointegración mineral ocurre [28].

El método más ampliamente usado para la elaboración de hidroxiapatita porosa es mediante la mezcla de polvos de hidroxiapatita con polvos poliméricos, para luego sinterizar y obtener porosidad al evaporar el polímero [36,37]. Se han

elaborado estudios para promover superficies bioactivas en aleaciones base cobalto para mejorar su uso en implantes, donde se recubren moldes de grafito y de investimento con hidroxiapatita para luego vaciar el metal [38].

La hidroxiapatita queda embebida en la superficie de las muestras y algunas se someten a tratamiento térmico. Después de ser sumergidas en fluidos biológicos que simulan plasma sanguíneo (SBF, Simulated Body Fluid) por 21 días, las muestras elaboradas a partir de moldes de investimento sin tratamiento térmico obtienen una capa de hidroxiapatita más gruesa y uniforme, mientras las muestras de moldes de grafito con tratamiento térmico obtienen las capas más delgadas. El contacto de la hidroxiapatita con el metal líquido promueve su transformación a otros cerámicos fosfatados, CaO y wollastonita, además de la interacción con el material de los moldes. Los tratamientos térmicos también promueven la transformación de la hidroxiapatita, haciendo caer la bioactividad.

El excelente comportamiento histológico de la hidroxiapatita no es de extrañarse dado que es el componente mineral del hueso. Es esta similitud con el hueso que la hace tener una bioactividad un poco más rápida que las demás sustancias fosfatadas [28]. Otro tipo de fosfato cálcico es el fosfato tricalcico (TCP, en ingles) de formula $Ca_3(PO_4)_2$, tiene buena biocompatibilidad y promueve bien la osteointegración. Es conocido en 2 fases, α - y β -whitlockite (α - y β -TCP), dependiendo de la temperatura y la presión parcial del agua. β -TCP es difícil de sinterizar, muestra pobres resistencia mecánica y baja resistencia a propagación de grietas para aplicaciones ortopédicas debido a la transformación de β - a α -TCP [39]. En todas las etapas de desarrollo de hueso, una amplia variedad de fosfatos de calcio están presentes [28].

β -TCP reacciona fácilmente con agua para dar lugar a una sustancia cristalográficamente idéntica a la hidroxiapatita, ocurriendo también con los fosfatos de calcio con relaciones Ca/P de 1:1 y 2:1, dando como resultado del

tiempo una superficie de estructura apatítica, sólo diferenciándose en la solubilidad y velocidad de disolución en los fluidos biológicos [28,40]. Todos los compuestos de fosfatos de calcio son biocompatibles y bioactivos. Las sales de mayor interés para manufactura de prótesis, en términos cristalográficos son la apatita y whitlockite (β -TCP) [28].

2.6.4 Apatitas

Apatita, o más preciso llamada hidroxiapatita cálcica ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), es el mayor constituyente del tejido óseo. En realidad se clasifican como apatitas a una familia completa de sustancias en el que el ion Ca^{2+} puede ser reemplazado por cualquier ion alcalino-terreo como el estroncio o bario, variando la solubilidad dependiendo del radio iónico. Todas las apatitas cristalizan en estructura hexagonal con 2 moléculas por celda unitaria. Dadas sus bajas propiedades mecánicas se utilizan más como recubrimientos y una técnica para obtener porosidad es mediante espray con plasma, pero en el proceso las apatitas se transforman parcialmente en otras sustancias fosfatadas además de presentar poca adherencia a sustratos metálicos [41].

Al considerar la compatibilidad con el hueso, tanto apatita como β -TCP son similares, pero la literatura sugiere un comportamiento diferente de β -TCP en términos de degradación, pues bajo ciertas condiciones esta tiene una mayor velocidad de reabsorción que la apatita. Sin embargo parece que la máxima osteointegración y resistencia de la interface hueso-cerámica es obtenida por mezcla de hidroxiapatita conteniendo una mezcla de hidroxiapatita con 7% de β -TCP. La fluorapatita ($2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)\text{F}$), es un compuesto encontrado en la naturaleza que es muy estable. El término "apatita" es usado algunas veces de manera incorrecta para denotar las clases de hidroxiapatitas en lugar de la hidroxiapatita cálcica o incluso se aplica para denotaciones comerciales. Para la verdadera definición de apatitas como una clase de compuesto químico se representara con la formula $\text{X}_5\text{B}_3\text{A}$ (o incluso $\text{X}_{10}\text{B}_6\text{A}_2$ si esta representación es más conveniente) donde X es un catión bivalente (generalmente alcalino-terreo),

B es el grupo PO_4^{3-} parcialmente reemplazado por CO_3^{2-} y A que es un sustituto aniónico (OH^- , F^- , Cl^- y $\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}$) [28].

2.6.5 Materiales cerámicos porosos obtenidos por moldeo (moulding)

Ahora se tratará acerca de materiales biocerámicos llamados “replamineforms” (nombre en inglés). El método “replamineform” fue elaborado por White *et al.*, en 1972, con el se replica la microestructura porosa de corales con gran precisión con una amplia variedad de biomateriales (incluyendo metales, cerámicos y polímeros). Experimentación en animales adultos por White *et al.* [42] en fémur y tibia después de 8 semanas dieron como resultado el crecimiento de hueso nuevo.

Debido a su porosidad, son muy prometedores en cuanto a osteointegración para obtener un buen anclaje entre prótesis y sistema musculo-esquelético. Los materiales base son corales marinos, que incluso se han hecho implantes de material coralino o de hidroxiapatita coralina [43]. Sin embargo, el uso de materiales biocompatibles naturales enfrenta una variedad de problemas, incluyendo la fuerte esterilización, causando que el material se degrade, por lo que se decidió utilizarlos para la fabricación de moldes para otros materiales y aprovechar su porosidad [28].

2.6.6 Wollastonita

Con un contenido teórico de 48.25% de CaO y 51.75% de SiO_2 , es un mineral blanco con estructura de cadena que existe en 2 modificaciones, $\alpha\text{-CaSiO}_3$ (pseudowollastonita) y $\beta\text{-CaSiO}_3$ (propiamente wollastonita). La primera cristaliza en una estructura pseudo-hexagonal, mientras la segunda tiene una estructura triclinica. Su punto de fusión es 1540°C y a una temperatura de 1125°C , la wollastonita es transformada de manera irreversible en pseudowollastonita, con un insignificante cambio en el volumen. La dureza Mohs es 4.5-6. El coeficiente de expansión térmica lineal de α -wollastonita es $2.87 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, y de β -wollastonita es $6.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Los cristales de wollastonita

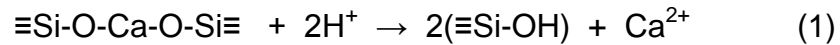
tienen una estructura acicular, pero algunas veces se encuentran cristales en forma de filamentos y tabletas.

La wollastonita mineral puede venir con impurezas como cuarzo, calcita, alúmina, Fe_2O_3 , CaO , Na_2O y H_2O , que le confieren diversas propiedades de interés. Su uso en la industria cerámica decrementa el encogimiento durante el secado y el quemado, incrementa la resistencias de los productos, decrementa la temperatura de sinterizado y la temperatura de la formación de fases vítreas, y da a los cerámicos buenas propiedades dieléctricas y vidriados de alta calidad. Su color y estructura hacen de la wollastonita un buen material de carga que refuerza polímeros, dándoles mejores resistencias mecánicas, resistencia al calor y humedad. La wollastonita mineral es barata y baja los costos de los productos [44].

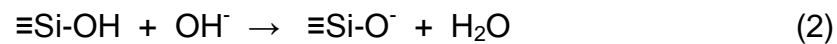
Se han realizado estudios sobre el efecto de la wollastonita mineral en la salud concluyéndose que no tiene efectos dañinos a la salud humana, considerándose también a la pseudowollastonita, donde se comprueba que no tiene efectos citotóxicos [44-46]. Otra aplicación posible de la wollastonita es como biomaterial dada su buena bioactividad y biocompatibilidad [45,47,48] por lo que desde la década de 1990 se ha estudiado la wollastonita cerámica (CaSiO_3) como un material para hueso artificial y raíces dentales [48].

Ya ha sido reportado que la formación de apatita sobre CaSiO_3 es más rápida que sobre otros materiales bioactivos inmersos en SBF como 45S5 e hidroxiapatita [47,49,50]. La composición de la wollastonita es similar a la de vidrios de silicatos de calcio, por lo que el mecanismo de la formación de apatita sobre su superficie puede ser explicada en forma similar. El mecanismo de la formación de apatita sobre wollastonita en SBF puede ser interpretado como sigue [48].

Cuando el recubrimiento de wollastonita es sumergido en SBF, iones de calcio (Ca^{2+}) del recubrimiento se intercambian con iones H^+ de la solución formando silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) en la superficie.



Después se eleva el pH y se produce una superficie cargada negativamente con el grupo funcional ($\equiv\text{Si-O}^-$) como sigue



Los cationes de calcio en la solución SBF son inicialmente atraídos a la interface entre el recubrimiento y la solución. Cuando el producto de actividad iónica (Ionic activity Product, IP) de la apatita es más alto en la interfase que en la solución SBF, se precipita apatita sobre la superficie del implante, ocurriendo crecimiento espontáneo al tiempo que se consumen los iones de calcio y fosfato de los alrededores.

Se han elaborado recubrimientos de wollastonita sobre Ti-6Al-4V por medio de esparado con plasma obteniéndose muy buena adherencia del recubrimiento con el sustrato inclusive después de tratamientos térmicos. En unas muestras con tratamiento térmico se obtuvo la mejor adherencia dado que casi se empatan los coeficientes de expansión térmica. La microestructura se caracterizó por una leve estructura laminar con unos cuantos poros y microgrietas [51].

Se ha sintetizado vidrio-cerámico de β -wollastonita a partir de desperdicio de vidrio automotriz y conchas marinas por medio de diferentes tratamientos térmicos. A medida que se elevaron las temperaturas de tratamientos de 850-1050°C, se elevaba la cristalinidad de las muestras así como las resistencias a la flexión [52]. A la wollastonita se le ha empleado en la elaboración de

compositos para andamiajes de tejido óseo con biopolímeros como el quitosan y el colágeno [53,54]. Ambos biocompatibles pero con nucleación de hidroxiapatita muy lenta, falta de bioactividad y resistencia mecánica. Elaborados mediante métodos de secado por congelamiento, reportan porosidad interconectada por arriba del 92%. El andamiaje colágeno-wollastonita muestra crecimiento de hidroxiapatita en una semana en SBF, lo que sucede en 3 semanas para el andamiaje de quitosan-wollastonita reportado. Los materiales bioactivos no pueden utilizarse como implantes de hueso por ser una aplicación de altas cargas, dado que tienen baja tenacidad a la fractura. Por lo que se ha incrementado la investigación de recubrimientos bioactivos a metales para promover enlazamiento entre hueso e implantes [50].

En México se cuentan con yacimientos de wollastonita y se ha realizado investigación al respecto. En una investigación se utilizó el método biomimético [50], donde la superficie metálica se puede modificar para crear sitios de nucleación para la apatita, también se tiene que proveer iones de calcio y fosfato. Para la experimentación se utilizó como sustrato metálico a la aleación ASTM F75 y 3 materiales bioactivos (un biovidrio con composición cercana a 45S5, HA y wollastonita). La wollastonita presentaba contaminación, su análisis químico fue el siguiente: $\text{SiO}_2 = 49.06\%$, $\text{CaO} = 47.7\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.26\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.47$, $\text{Na}_2\text{O} = 0.26$, $\text{MgO} = 2.06$, $\text{K}_2\text{O} = 0.25$.

Los sustratos de la aleación fueron sumergidos en una solución de 5M NaOH por 24 hr a 60°C, lavadas en agua desionizada y secadas a 40°C por 24 hrs. La prueba *in vitro* de bioactividad consistió en 7 días en SBF con una cama del material bioactivo en el fondo de la muestra metálica, seguido de 2 semanas más en 1.5SBF sin material bioactivo. En la primera semana se notan partículas y aglomeraciones de apatita. A los 14 días ya se presentaba una capa homogénea la cual se notaba más gruesa a los 21 días. Es importante notar que la velocidad de formación de apatita más rápida entre los tres materiales bioactivos fue obtenida por la wollastonita.

En otra investigación mexicana se trató la incorporación de wollastonita a los cementos de PMMA utilizados en artroplastias de cadera [55]. Los cementos de PMMA permiten un soporte inmediato a las estructuras más sin embargo, son considerados bioinertes y se considera que no tienen un buen enlace entre el hueso y el implante metálico. En casos extremos desencadena el aflojamiento del implante haciendo necesaria una segunda intervención quirúrgica. Con la incorporación de wollastonita se vio la manera de inducir bioactividad y mejorar las propiedades mecánicas de los cementos óseos. Se elaboraron mezclas del cemento de PMMA con diferentes concentraciones de wollastonita.

En la resistencia a compresión se obtuvieron valores arriba y debajo de la norma ASTM F-451, donde se establece que los cementos óseos requieren un mínimo de 70 MPa. A los 21 días de inmersión en SBF se comprobó mediante difracción de rayos X (DRX) y análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX) capas con relación Ca/P cercanas a la de hidroxiapatita. De las formulaciones tratadas en el artículo, el cemento con 39% de wollastonita en peso mostró bioactividad y apropiada resistencia a compresión. La hidroxiapatita es ampliamente usada en implantes por su similitud con la fase mineral del hueso y su bioactividad. Sin embargo, las propiedades mecánicas no son lo suficientemente buenas para ser usadas en implantes de articulaciones [56].

En otra investigación mexicana se planteó el combinar hidroxiapatita con wollastonita para solventar el problema formando así un composito [57]. La hidroxiapatita se obtuvo por un método de sol-gel mezclando wollastonita de alta pureza en el método. Los polvos obtenidos se sinterizaron. Los compositos presentaron cierta microporosidad, donde la hidroxiapatita se daba en aglomerados globulares y la wollastonita en forma acicular. Las pruebas en SBF se llevaron durante 3 semanas. Las muestras de 100% hidroxiapatita tuvieron una deposición de partículas aglomeradas que se fue incrementando con el pasar de las semanas dando una capa poco compacta, porosa y rugosa; la de 100% wollastonita tuvo un desarrollo de material en el que las partículas

crecieron de tamaño con el tiempo y se depositaron otras partículas sobre estas, también presentaron grietas, siendo una capa más densa y gruesa a aquellas de 100% hidroxiapatita. En las muestras donde la hidroxiapatita y wollastonita se combinan, las capas son más uniformes, densas y gruesas a medida que crece el contenido de wollastonita. Por EDX se confirmó que las capas son de fosfato de calcio carbonatado (carbonated calcium phosphate) similar a las apatitas biológicas. El análisis de nanoindentaciones reveló que el compuesto de HA-Wollastonita promueve la dureza y reduce el módulo elástico con el incremento de wollastonita.

Antes de cualquier uso clínico, todos los materiales deben ser esterilizados. Existen varios tratamientos de esterilización que se pueden usar, incluyendo irradiación gama y laser, limpieza por plasma, esterilización con vapor, tratamiento químico con óxido etileno y algunos detergentes [58,60]. Experimentos previos han mostrado que la pseudowollastonita es bioactiva *in vitro* [45,47], por lo que se esterilizaron muestras de pseudowollastonita mediante vapor en un autoclave, plasma de peróxido de hidrógeno, óxido etileno y esterilización con rayos gama. Por medio de espectroscopia RAMAN y DRX se demostró que no hay un cambio químico significativo con los procesos de esterilización.

Se caracterizaron muestras a 1 y 30 días de inmersión en SBF. Todas las muestras se cubrieron con partículas globulares pero la esterilizada con óxido etileno se dio de manera parcial. Se analizaron las partículas y sus sustratos por análisis de DRX, demostrándose que las partículas globulares tienen una composición de calcio y fósforo, mientras donde no están presentes se compone de silicio y calcio.

A los 30 días las demás muestras esterilizadas estaban cubiertas por completo pero la esterilizada con óxido etileno no estaba cubierta completamente. La capa más gruesa se dio con la muestra no esterilizada y de las muestras

esterilizadas, la de mayor grosor a los 30 días fue la esterilizada con plasma de peróxido de hidrógeno con aproximadamente 19.3 μm . A los 30 días de inmersión, la muestra esterilizada con óxido etileno fue la de espesor más bajo, además de ser no uniforme, las otras tres tienen resultados que se diferencian por poco. Imágenes transversales vistas en MEB dieron a conocer que se dieron 2 capas sobre el sustrato de pseudowollastonita, una delgada rica en Si sobre el sustrato y la exterior compuesta de Ca y P de 19 μm aproximadamente.

Capítulo III. Experimentación

En este capítulo se detallan las actividades realizadas para la obtención de muestras funcionales de superficies foliculares para su caracterización posterior por diversas técnicas. Se estableció un procedimiento estándar para la elaboración de folículos sobre modelos de cera para homogenizar las muestras a producir. Como parte de la flexibilidad que brinda el proceso de cera perdida, se abordaran una serie de innovaciones realizadas a lo largo del presente proyecto para mejorar diversos aspectos, así como diversas pruebas preliminares hasta llegar a la obtención de muestras definitivas. Una parte primordial de la experimentación fueron las pruebas de sinterizado realizadas, donde convergen variables como los materiales del molde y condiciones de tiempo-temperatura de gran influencia en el resultado final y calidad de la matriz de folículos. Se tratará la manera en la que se realizan las pruebas *in vitro* para evaluación de bioactividad, donde las muestras serán caracterizadas antes y después de dicha prueba.

3.1 Elaboración de folículos en modelos de cera

Para la elaboración de folículos se utilizan los pines de unas clemas electrónicas de la marca Steren, tabletas para circuitos electrónicos modelo 155 de la marca Steren y pinzas de índole electrónica. El primer método por el cual los folículos fueron hechos sobre modelos de cera es el siguiente:

1. Se coloca la placa de circuitos electrónicos sobre el modelo de cera.
2. Se introducen 2 pines (hasta el cambio de sección) en orificios de sitios opuestos de la tableta para anclar la placa al modelo de cera.
3. Se inserta un pin en un orificio.
4. Se da un giro de 360° con el 3er. pin como eje de rotación.
5. Se saca el tercer pin y se repite el proceso por cada orificio de interés.

Se decidió obtener un método de elaboración de folículos más estandarizado y con medidas más precisas, por lo que se midieron las herramientas utilizadas en el proceso y las dimensiones de los folículos hechos. Por criterios de diseño mecánico, se decide obtener una relación diámetro/profundidad igual a 1.

Se midieron pines y placas de circuitos electrónicos en distintos parámetros (Tabla 3.1) Con las mediciones obtenidas, se decidió cambiar un poco el proceso por el cual los folículos se elaboraban. Ahora se apilarían 3 placas de circuitos con los orificios centrados unos con otros para después proceder con el anclaje de las placas en el modelo de cera. De esta forma se formarían en teoría folículos con diámetro promedio de 784.36 μm y profundidades promedio de 854.5 μm (relación diámetro/profundidad igual a 0.91).

Tabla 3.1. Mediciones hechas a implementos de elaboración de folículos.

Parámetro	Dimensión promedio (μm)
Grosor de placa de circuitos	1527.5
Diámetro de orificios en placa	878.22
Longitud de pin (sección delgada)	5437
Sección transversal de pin	667.8 x 666.5

El procedimiento estándar de elaboración de folículos es el siguiente:

1. Se coloca el conjunto de 3 placas de circuitos electrónicos pegadas entre sí sobre el modelo de cera a manera que quede centrada según el patrón de orificios a elaborar.
2. Se introducen 2 pines (hasta el cambio de sección) en orificios de sitios opuestos para anclar las placas al modelo de cera.
3. Se inserta un pin en un 3er. orificio hasta el cambio de sección.
4. Se da un giro de 360° con el tercer pin como eje de rotación.
5. Se saca el tercer pin y se repite el proceso por cada orificio de interés.

En la figura 3.1 se puede apreciar los folículos que se elaboran mediante este nuevo procedimiento.

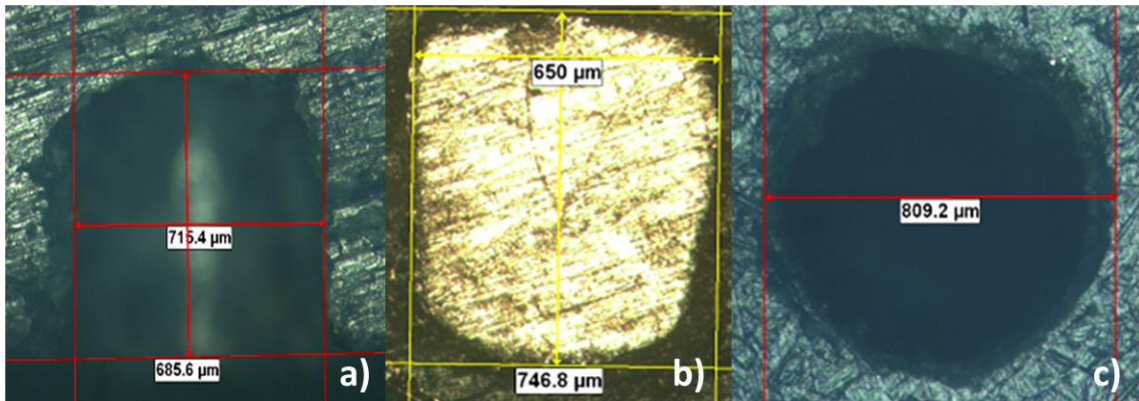


Figura 3.1. a) Sección transversal de un folículo elaborado en cera por el procedimiento estándar; b) cara transversal de un pin utilizado en la elaboración de folículos; c) diámetro exterior de folículo elaborado en cera.

3.2 Modificaciones al proceso de cera perdida

El proceso de fundición de cera perdida da cabida a la flexibilidad. Durante el uso del proceso se puede notar que se suele desperdiciar material por cuestión de chorreos y por volatilización de polvos, lo que lleva a trabajar en un ambiente incomodo y sucio, afectando al personal que labora y demás personas alrededor.

Otra desventaja del proceso actual es cuando se tiene el lodo recién preparado y las capas que se dan suelen ser de un espesor muy delgado, retrasando el trabajo de los operarios en obtener un molde de grosor considerable. Pensando en el ahorro de material y en la simplificación del proceso conocido como investment casting, a lo largo del presente trabajo se plantearon modificaciones a la composición del investimento y la manera en que las capas de cerámico son aplicadas para la formación de moldes, así como al proceso de descerado.

En el proceso de cera perdida tradicional se emplean dos tipos de capas o recubrimientos cerámicos comúnmente llamados 'sellos' y 'capas gruesas'. Los

sellos se componen de un investimento húmedo o lodo compuesto de una cierta relación entre sílice coloidal y arenas finas (malla # 325 y 350) de sílice y silicato de zirconio, el cual tiene baja viscosidad y se aplica por medio de baño o inmersión del árbol de cera. Las capas gruesas implican el uso del investimento anterior para posteriormente aplicarse mezclas de arenas de igual o mayor granulometría mediante espolvoreado.



Figura 3.2. Probeta de cera y probeta recubierta con investimento #1. Nótese la mecha utilizada para el descerado tipo veladora.

Durante el proyecto se utilizaron 2 investimentos húmedos para sellos. El primero tiene la relación de 1 lt de sílice coloidal (Primcote) - 1 Kg de sílice # 325 - 1 kg de silicato de zirconio # 350 (Investimento 50/50), propuesto en proyectos anteriores a este. Al elaborarse en grandes cantidades, requiere batirse de manera constante para evitar la sedimentación de arenas y su aplicación se da por medio de inmersión o baño del árbol de cera.

El segundo investimento húmedo fue propuesto, tiene una composición de 6 gr de sílice # 325 - 6 gr de silicato de zirconio # 350 - 7.2 ml de Primcote (Investimento 6/6/7.2). Se elabora en pequeñas cantidades mediante batido manual y se aplica con pincel. Las capas gruesas se suplantaron con 3 tipos de investimentos húmedos, denominados como # 1, # 2 y # 3. Estos son batidos de manera manual y sus composiciones pueden verse en la tabla 3.2.

La aplicación del investimento # 1 es con pincel, mientras los investimentos # 2 y # 3 se aplican por medio de cuchara. El investimento # 1 fue utilizado en el recubrimiento de probetas de cera y moldes en las que se probó el método de descerado tipo veladora (Figura 3.2) y en la elaboración de 2 moldes de muestras con y sin folículos; el investimento # 2 se utilizó en la manufactura de un molde de prueba sin folículos; el investimento # 3 participo en pruebas de sinterizado y recubrimiento de moldes de muestras foliculares definitivas.

Tabla 3.2. Composición de investimentos que suplantán capas gruesas

Componente	# 1	# 2	# 3
Silicato de zirconio Cal #80+100	500 gr	500 gr	126 gr
Sílice #-30+50	600 gr	600 gr	152 gr
Sílice #-50+100	250 gr	350 gr	88 gr
Sílice #325	300 gr	300 gr	76 gr
Silicato de zirconio #350	200 gr	200 gr	50 gr
Primcote (sílice coloidal)	460 ml	460 ml	92 ml

La propuesta de descerado se maneja como una alternativa al proceso común de descerado utilizando autoclave, dado que la poca producción de moldes de cera perdida a nivel laboratorio no hace costeable la adquisición de tal equipo. El método de descerado propuesto, llamado 'descerado tipo veladora', consiste en agregar una mecha a un alimentador primario, esto implica que el modelo de cera debe ser construido de forma tal que las piezas a fabricar se acoplen a dicho alimentador primario y la mazarota se encuentre en la parte superior de este.

En la figura 3.2 se puede observar unas probetas de cera para evaluar la propuesta de descerado. En la elaboración del árbol de cera para moldes, al alimentador primario se soldaban las piezas a fundir y también unos alimentadores secundarios extra. Al recubrir el árbol de cera, se dejaba sin recubrir los extremos de los alimentadores secundarios extra. Cuando el árbol de cera se encuentra recubierto y seco, la mecha es encendida y la flama proporciona el calor para derretir la cera de manera local. Esta cera derretida es

extraída del molde permitiendo su vaciado paulatinamente. Al encender la vela del alimentador primario e ir evacuando la cera derretida, estos alimentadores secundarios se derretían con el progreso del descerado y dejaban un conducto (orificio auxiliar) que permitía seguir evacuando cera derretida por ellos y proveer de oxígeno a la flama.

Las ceras utilizadas en el proceso de cera perdida dejan residuos en el pabilo y promueven la extinción de la flama, por lo que se debe rotar el molde con cierta frecuencia para no generar la acumulación de residuos y de esta forma ayudar a evacuar la cera derretida por los orificios auxiliares.

3.3 Prueba preliminar I

Con el objetivo de evaluar diferentes formas de elaborar folículos, se preparó un molde de muestras donde una cara de dichas muestras tendría una matriz de folículos (Molde # 1). También fue elaborado otro molde de muestras pero sin folículos (Molde # 2). Los moldes fueron elaborados usando los investimentos 6/6/7.2 y # 1 con el descerado propuesto. Para el molde folicular se planeó un árbol de cera de 30 muestras con diferentes materiales de relleno en los folículos (5 muestras con investimento 50/50, 5 de primcote y 20 de wollastonita). De esta manera se tomaría la decisión de cómo se elaborarían los folículos para futura experimentación. El molde # 2 era de 35 muestras.

Todas las piezas de cera se limpian con gasa empapada con alcohol etílico. Mientras se encuentren superficies de cera expuestas sin recubrir, la manipulación se realiza usando guantes de látex. Mediante el procedimiento estándar de elaboración de folículos se hicieron matrices de 5x5 folículos en modelos de cera de 20 mm de diámetro y una profundidad promedio de 5 mm. Antes del rellanado de folículos, cada modelo es soldado a un alimentador secundario. Se utiliza una técnica de relleno manual de los folículos en la cual se inyecta alcohol etílico en un folículo, tratando de expulsar el aire e inhibiendo la formación de burbujas dentro de él, luego se procede a la

introducción del material en polvo de interés (wollastonita) que se sedimenta en el fondo del alcohol.

En caso de que el material de interés sea líquido (primcote o investimento 50/50), solo se inyecta evitando las burbujas de aire y/o se recubre y asestando golpes se hace introducir en los folículos. Para el caso de las fichas con wollastonita, se dejó una capa del cerámico que cubría toda la superficie de los folículos. La wollastonita empleada durante el proyecto fue tamizada con malla # 200, teniendo un tamaño de partícula menor a 75 μm . Las fichas con folículos rellenos soldadas a sus alimentadores fueron soldadas al alimentador primario que funge de vela.



Figura 3.3. Muestra del sello mediante franjas con pincel

No se aplicaron las capas usuales de sello a las muestras foliculares mediante inmersión en el investimento húmedo, en cambio se utilizó un goteo de investimento 6/6/7.2 donde cada gota estaba separada de las demás y se dejaba secar; otra variante fue el uso de pincel con lo que se cubría el modelo de cera mediante franjas separadas unas de otras para que se dejaran secar, para luego aplicar franjas en donde faltara (Figura 3.3). Por estos métodos se requería de varias sesiones de recubrimiento para lograr cubrir un modelo de cera por completo.

Teniendo recubiertos los modelos de cera, se soldaba la mazarota a la parte superior del alimentador primario, terminando así de ensamblar el árbol. La

soldadura de cera se realiza en su mayoría con cautín, y en menor medida por medio de espátulas calientes. Se prosigue con la aplicación de sellos mediante pincel (5 capas más una hecha por goteo/franjas de pincel) y por último se daban las capas con el investimento # 1 (3 capas) aplicado por medio de pincel (Figura 3.4). Se dio un promedio de 1 hora de secado entre los sellos, mientras para las capas de investimento # 1 se dio un tiempo de 12 horas.

Para el molde # 2 se ensambló el árbol de cera, se dieron 6 capas con investimento 6/6/7.2 y 3 capas de investimento # 1. Al secar las capas de investimento # 1, se prosigue con la elaboración de orificios auxiliares en sitios estratégicos del alimentador principal sin comprometer la superficie de ninguna muestra, para poder llevar a cabo el descerado tipo veladora.

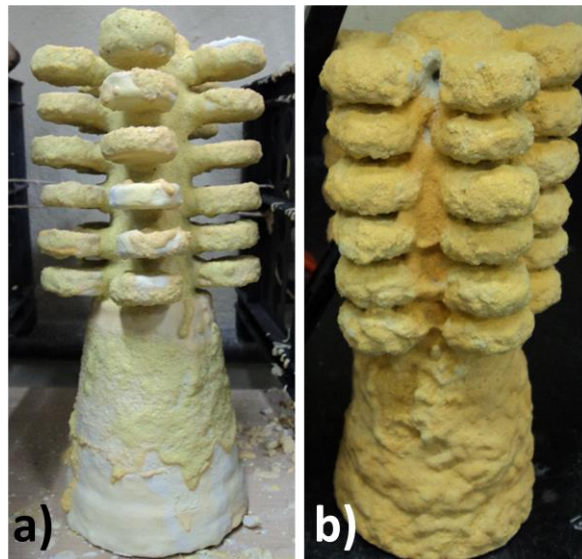


Figura 3.4. a) Primera capa del investimento # 1 al molde #1, b) Molde # 1 listo para descerar. Nótese el orificio en la parte superior del molde.

Los orificios se hicieron tanto manualmente con herramientas punzocortantes como ayudados por un taladro eléctrico. Después del descerado tipo veladora se sinterizaron con soplete los orificios que quedan con restos de cera para limpiarlos y se deja enfriar.

Luego los orificios son tapados internamente con cera y recubiertos con el investimento # 1 por la parte externa, a esta actividad se le denomina 'reparación'. Cuando la reparación ha secado, el molde se encuentra listo para su sinterizado. El sinterizado de los moldes # 1 y # 2 se realizó en un horno de gas de la siguiente manera:

- Pre calentamiento de 10 minutos a temperaturas entre 400-700°C
- Sinterizado de 2 horas con 45 minutos a temperaturas entre 850-1000°C
- Enfriamiento lento dentro de horno

El molde # 1 de fichas foliculares recibía directamente la flama dentro del horno. En la operación de vaciado, los moldes fueron pre calentados entre 800-1100°C en un horno de gas. A lo largo del proyecto se utilizó un horno de inducción InductoTherm Power Track 30 con crisol de alúmina de 10 Kg. El molde # 1 fue vaciado con aleación ASTM F75 con 0.3% de Boro en peso a una temperatura de 1500°C. El molde # 2 fue vaciado con material de refusión de una aleación de Co-Cr-Mo-Fe-C a una temperatura de 1450°C.

3.4 Prueba preliminar II

Se elaboró un árbol de prueba de muestras sin folículos (molde # 3). El árbol de cera se elaboro para 15 muestras y pesó 124 gramos. En el alimentador primario se soldaron unos cilindros de las dimensiones de los alimentadores secundarios los cuales no tenían fichas en sus extremos.

Estos cilindros se fueron recubriendo conforme avanzaban las capas cerámicas, dejando limpio el extremo, formando los orificios auxiliares de descerado. En la tabla 3.3 se puede observar la secuencia de recubrimiento con el peso ganado. Se le aplicaron 3 capas de sellado, 3 capas con el investimento # 2, otro sello y por considerar el espesor del cerámico en la mazarota un poco delgado, se aplicaron en dicha zona 2 capas con sílice # -30+50 (sílice gruesa) y 2 sellos por último.

Se dio un día de secado entre capa y capa. Los sellos se aplican con pincel, el investimento # 2 con cucharillas y la sílice gruesa por espolvoreado. El descerado tipo veladora se llevo a cabo sin problemas y se repararon los orificios auxiliares mediante capas tradicionales de investimento 50/50 y arenas de sílice y silicato de zirconio.

En esta ocasión solo se dio una hora en el sinterizado con horno de gas con temperaturas entre los 800 y 1000°C. Este molde fue vaciado con cobalto a una temperatura de 1600°C. La figura 3.5 muestra el árbol de metal del molde # 3, elaborado con el investimento # 2.

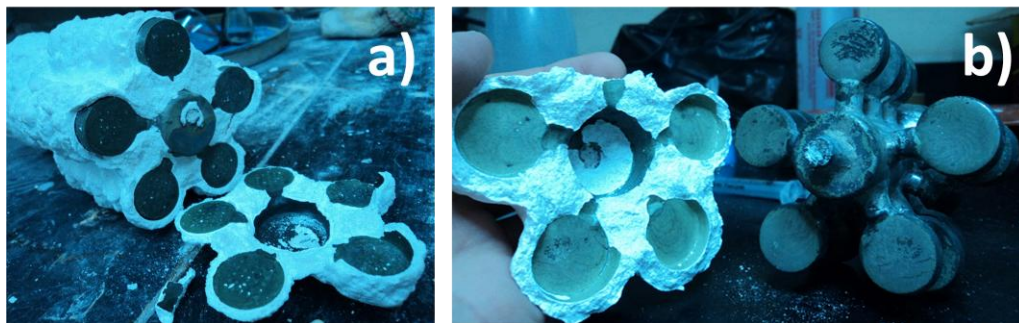


Figura 3.5. a) Molde # 1 elaborado con el investimento # 1, el cual fue vaciado con una aleación Co-Cr-Mo con adiciones de boro; b) molde # 3 elaborado con investimento # 2 vaciado en cobalto.

Tabla 3.3. Secuencia de recubrimientos del molde # 3.

Capa	Investimento	Peso (gr)
1	6/6/7.2	128
2	6/6/7.2	136
3	6/6/7.2	150
4	# 2	356
5	# 2	418
6	# 2	624
7	6/6/7.2	664
8	6/6/7.2-sílice gruesa	686
9	6/6/7.2-sílice gruesa	738
10	6/6/7.2	784
11	6/6/7.2	812

3.5 Pruebas de sinterizado

Se realizaron una serie de sinterizados para la obtención de muestras foliculares lo suficientemente resistentes para soportar el descerado y la vaciada de metal. Con el objetivo de ver el comportamiento del cerámico bioactivo ante las variables de temperatura y tiempo de sinterizado, y materiales utilizados en la elaboración de los moldes para fundición fue que se llevo a cabo 5 diferentes procedimientos de sinterizado con diferentes variables en las muestras utilizadas. El material utilizado para el relleno de folículos fue wollastonita mineral.

Se utilizó un horno de gas (Figura 3.6) el cual no tiene control de temperatura. Este horno se hace acompañar de un soplador que consiste de un motor eléctrico con un propulsor, dicho propulsor se encuentra dentro de una carcasa de la cual se dirige el flujo de aire hacia un tubo donde se tiene una alimentación de gas natural. El flujo de aire se controla mediante unas rendijas hechas en la carcasa del propulsor.

El tubo del propulsor se inserta en una abertura circular en el fondo del horno de gas. La regulación de la temperatura de sinterizado no es precisa ya que influyen las condiciones del clima, la regulación del flujo de aire (rejillas en carcasa), alimentación de gas natural (llave de $\frac{1}{4}$ de vuelta) y si el horno tiene su tapa superior o no. A continuación se describen cada uno de los procesos de sinterizado utilizados junto con las variables de las muestras sometidos a ellos.

3.5.1 Prueba # 1

Para este proceso de sinterizado se utilizaron 4 tipos de muestras. Para el primer tipo se elaboraron 2 fichas de cera de 33 mm de diámetro y 10 mm de profundidad, con folículos con una profundidad de 2 mm. Para el relleno de folículos se utilizó una jeringa con alcohol etílico con la que se inyectaba el solvente dentro de los folículos para luego verter wollastonita en cantidades pequeñas en zonas aledañas a los folículos inyectados y mediante una aguja

empujar el cerámico hacia el folículo. La inyección de solvente ayuda a que no queden burbujas de aire dentro del folículo al momento de introducir el cerámico. Una vez rellenos todos los folículos, se esparce una capa de wollastonita por encima de todos ellos y se deja evaporar el solvente por unas cuantas horas. Después del secado se impregna por goteo al cerámico con una cantidad de 0.8 – 1 ml de solución de alcohol polivinílico al 4% (PVA en inglés, PolyVinil Alcohol), y se deja secar 24 horas.

La solución de PVA al 4% en peso se realiza disolviendo 4 gramos del reactivo en 96 ml de agua destilada a una temperatura de 70°C. Como parte del recubrimiento cerámico, se dan 6 sellos con investimento 50/50 aplicados con pincel y 10 capas gruesas con el mismo investimento y arenas gruesas de silicato de zirconio y sílice (6 Kg de sílice #-30+50, 6 Kg de silicato de zirconio cal #-80+100 y 2 Kg de sílice #-50+100, 42.85% de silicato de zirconio en peso).

El tiempo promedio de secado entre capas es de una hora en condiciones de laboratorio con humedades relativas alrededor de 40%. Las muestras con folículos son desceradas a los 2 días de secado. Se elaboró una prueba preliminar en donde se trató de sinterizar las muestras con soplete (flama azul) durante 10 – 15 minutos en promedio. Las mismas muestras fueron sinterizadas por una hora en el horno de gas (tiempo promedio de sinterización) con temperaturas entre los 850 y 1000 °C. Los otros 3 tipos de muestras consistentes en muestras de wollastonita y solución de PVA al 4% hechas en moldes de silicona con diámetro de 20 mm y altura de 5 mm con el objetivo de ver la factibilidad de sinterizar una pastillas del material bioactivo.

Un tipo de muestra tiene una composición de 1 ml de solución de 4% PVA por cada gramo de wollastonita (ahora en adelante, 1:1), siendo en total 2 ml de solución puesta a secar; otro tipo de muestra tiene una composición de 5 ml de solución de PVA al 4% y 4 gramos de wollastonita (en adelante, 5:4); el último tipo de muestra consiste en 3 gramos de wollastonita apisonada manualmente

para después agregar 2 ml de solución de 4% PVA. Las muestras apisonadas y 5:4 secaron en 24 horas, las muestras 1:1 secaron en 36 horas en condiciones de laboratorio y humedad relativa entre 30-48%. Teniendo las muestras foliculares anteriores y los tres tipos nuevos de fichas de wollastonita, se someten a un sinterizado en tiempo más prolongado al habitual y temperaturas mayores.

El sinterizado inicia con 10 minutos a flama sin el uso del soplador (temperatura entre 400-700°C) para luego iniciar la manipulación del soplador, alimentación de gas y tapa hasta llegar a temperaturas entre 1100-1200°C durante 6 horas. El enfriamiento de las piezas se hizo en el mismo horno tapado durante más de 48 horas.



Figura 3.6. a) Horno de gas; b) muestra folicular de prueba # 1.

3.5.2 Prueba # 2

Es este proceso de sinterizado se prepararon muestras con diferentes variables. Se hicieron muestras con los folículos rellenos mediante aguja y jeringa, y también se probó otro método de relleno en el cual se introdujeron las fichas en un contenedor con el cerámico bioactivo y con un cepillo dental se hizo introducir el material en los folículos mediante pasadas continuas sobre la superficie folicular. Ambos tipos de muestras se aglutinaron con solución al 4% de PVA mediante goteo (0.6-0.8 ml). Otras muestras con folículos rellenos mediante los dos métodos anteriores, pero sin aglutinar, fueron sometidas a una

tratamiento llamado “apisonado hidráulico”. El apisonado hidráulico consiste en someter muestras foliculares ya rellenas en una cámara que pueda ser sellada y cubrirlas con un nivel de agua. La cera es más densa que el agua por lo cual no flota.

Se sella la cámara y se somete a presión por medio de aire comprimido. De esta manera se permite una compactación del material dentro del folículo por la presión ejercida por el aire comprimido y la columna de agua (despreciable). Se sometieron muestras rellenas a este procedimiento durante 3 horas con una presión máxima de 4 Kg/cm² de aire comprimido. Mientras se llegaba a la presión máxima, se dieron fluctuaciones en la presión con objetivo de evacuar posibles burbujas de aire en los folículos así como compactar el material dentro de ellos. Al liberarse la presión, las muestras fueron sacadas de la cámara y puestas a secar en condiciones de laboratorio por un día, para luego ser impregnadas con solución al 4% de PVA (0.6-0.8 ml).

Después de un día de secado, las muestras se someten a 2 sellos con investimento húmedo (350 gr de silicato de zirconio # 350, 650 gr de sílice # 325, 1 litro de Primcote; 35% de silicato de zirconio en arenas secas) aplicados mediante pincel con un lapso de 5 minutos entre ellos, 6 capas gruesas del mismo investimento y sílice gruesa aplicadas cada hora y un último sello. Al día siguiente, las muestras fueron desceradas.

En el sinterizado se tomaron 4 muestras: (i) rellena mediante aguja/jeringa, (ii) rellena mediante cepillo, (iii) rellena con aguja/jeringa y apisonado hidráulico y (iv) rellena con cepillo y apisonado hidráulico. Se dio un precalentamiento con flama con temperatura oscilante alrededor de 700°C por 15 minutos. El sinterizado sin el tiempo de precalentamiento duró 1 hora con 40 minutos con temperaturas oscilantes entre 960 y 1045 °C. Durante la última hora del sinterizado nunca se bajo la temperatura por debajo de 1010°C. El enfriamiento se da con el horno tapado y se extraen las muestras al día siguiente.

3.5.3 Preparación de muestras para pruebas 3-5

En los siguientes sinterizados se rellenaron los folículos mediante cepillado y tres distintos métodos de aglutinación de los folículos, además de utilizar la variante de investment casting propuesta. Todos los folículos fueron hechos mediante el método estándar.

Los folículos de todas las muestras fueron rellenados con wollastonita mediante la técnica de cepillado. Después del rellenado se tomaban 3 métodos diferentes:

1. Sobre la superficie folicular se aplica con pincel una solución de 5:4 (1 gramo de wollastonita por 0.8 ml de solución al 4% de PVA) con el objetivo de que la solución de PVA fuera absorbida por el cerámico del fólculo y se pudiera aglutinar.
2. Se aplica wollastonita sobre la superficie folicular y se hace compactar de forma manual mediante un vidrio de reloj, dejando una capa uniforme del cerámico sobre la ficha. Después era aplicado por goteo una cantidad de 0.8-1 ml de solución de PVA al 4%.
3. Mediante pincel se aplicaba una capa de solución al 4% de PVA para que este fuera absorbido y aglutinara el material dentro de los folículos.

Luego de un día de secado, todas las muestras fueron lijadas manualmente de manera suave con lija # 220 para promover una mejor adherencia de los materiales que comprenden el molde cerámico. Se dan 6 capas de sellos cada 30 minutos con investimento 6/6/7.2 mediante pincel. Luego se dan 2 capas con investimento # 3, donde mediante el uso de una cuchara se esparcía la mezcla cerámica. Las capas de investimento # 3 se dieron con 24 horas de separación. Las muestras se dejaron secar por 3 días y se desceraron a medida que se ocuparon. El descerado fue realizado de manera sencilla mediante el calor de una vela, dado que las muestras eran moldes abiertos.



Figura 3.7. Ejemplo de muestras desceradas para pruebas 3-5.

3.5.4 Prueba # 3

Muestras con los tres métodos de aglutinamiento anteriores se sometieron a este sinterizado. Primero se dio un precalentamiento de 15 minutos con solo flama ($T = 400-700^{\circ}\text{C}$), se manipulo el horno para que llegara a 1000°C en un tiempo aproximado de 10 minutos y se mantuvieron temperaturas entre los $1000-1200^{\circ}\text{C}$ durante 1 hora. El enfriamiento fue en horno con tapa recuperándose las fichas hasta el día siguiente.

3.5.5 Prueba # 4

El proceso de sinterizado empezó con un precalentamiento de 50 minutos con flama donde la máxima temperatura registrada fue de 475°C . Mediante la manipulación del horno se logra mantener la temperatura oscilante entre $850-1000^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos, después se manipulo el horno para tener temperaturas entre los $1000-1090^{\circ}\text{C}$ por 15 minutos para luego apagar el horno y dejar enfriar en el horno con tapa. El día siguiente se recuperan las muestras.

3.5.6 Prueba # 5

En este proceso se extendió el precalentamiento con flama para tener una rampa lenta de elevación de temperatura. El precalentamiento duro 1 hora con 10 minutos con una temperatura máxima de 443°C . Se registra el tiempo dentro de los rangos de temperatura de $850-1000^{\circ}\text{C}$ y $1000-1200^{\circ}\text{C}$ de 30 y 40

minutos respectivamente con oscilaciones. El enfriamiento se realiza con tapa hasta llegar a los 700°C y se destapó el horno después.

3.6 Muestras foliculares

Partiendo de modelos de cera de 20 mm de diámetro y 5 mm de altura promedio, se elaboraron folículos con el procedimiento estándar variando en que no se dejó una sección circular en los folículos pero respetando la profundidad de estos. El patrón de folículos fue hecho en una matriz de 5 x 5 folículos tratando de que quedaran centradas en la cara del modelo. Con objetivo de producir porosidad en los folículos de cierto número de fichas, se trituraron y cribaron fibras de maíz de distintos tamaños para agregarse al material de relleno de los folículos.

Las fibras de maíz funcionarían como retentoras de espacios en la matriz de wollastonita, dentro del folículo, las cuales serían quemadas durante los procesos de sinterizado. Las fibras de maíz se obtuvieron de una marca comercial de hojas de maíz disecadas para envoltura de tamales. La trituración de las hojas se llevó a cabo en una licuadora doméstica durante intervalos de tiempo variable. El cribado se llevó a cabo con mallas americanas ASTM # 50, 70, 100, 140 y 200 obteniéndose fibras de distintas dimensiones: 75-105, 105-149, 149-212 y 212-300 μm .

Los 4 tipos de fibras se utilizaron en diferentes muestras, de esta manera se tendría la variable de porosidad en experimentación futura. Se mezcló de manera manual wollastonita y fibra de maíz en una relación en peso de 80-20% respectivamente. Dichas mezclas se utilizarían para rellenar folículos de modelos de cera mediante la técnica de cepillado, obteniéndose un mínimo de 10 muestras con cada mezcla más 20 muestras rellenas solamente con wollastonita, para un total de 64 muestras metálicas.

A todos los modelos de cera se les aplicó una capa de 5:4 sobre la matriz de folículos mediante pincel y se dejó secar por un día. Acto seguido, se lijo levemente de forma manual con una lija # 220 para promover una mejor adhesión de los materiales que conforman el molde de investimento. Los modelos de cera fueron soldados mediante caudín a los alimentadores secundarios y el conjunto modelo-alimentador secundario fue soldado al alimentador primario. Por último se suelda la parte que conforma la mazarota para formar el árbol de cera completo.

Tabla 3.4. Bitácora de recubrimientos para moldes a, b y c.

# de capa	Investimento	Peso (grs.)		
		Molde a	Molde b	Molde c
0	Molde sin recubrir	138	137	122
1	6/6/7.2	150	146	131
2	6/6/7.2	158	152	138
3	6/6/7.2	168	162	150
4	6/6/7.2	184	174	162
5	6/6/7.2	202	190	176
6	6/6/7.2	216	200	192
7	# 3	531	484	506
8	# 3	746	792	750
9	6/6/7.2	760	812	762

Como en el molde # 3, en estos árboles de cera también se soldaron alimentadores secundarios para formar orificios auxiliares. Se obtuvieron 3 árboles de cera (2 modelos de 20 fichas y un modelo de 24) que recibieron 6 capas de investimento 6/6/7.2 mediante pincel con una humedad relativa que varió entre 37-44%. Los tiempos de secado fueron variables siendo como mínimo de 1 hora. Para culminar los recubrimientos cerámicos se dieron 2 capas con el investimento # 3 con un sello final de investimento 6/6/7.2. El secado entre las capas de investimento # 3 fue de 2 días. La tabla de capas y peso ganado para los 3 moldes se muestra en la tabla 3.4.

En cada recubrimiento se dejaban limpios los canales de descerado para no tener que abrirlos por procedimientos mecánicos. Después de 2 días de secado,

los 3 moldes fueron descerados mediante el método propuesto. Los orificios auxiliares de descerado fueron recubiertos con cera, cubiertos con investimento # 3 y puestos a secar por un día. Se decidió dar un calentamiento en el horno de gas sin el soplador por un tiempo de 1 hora con 38 minutos. El tratamiento de sinterización se dividió en 2 rangos de temperatura, 850-1000°C y 1000-1192°C, donde el primer rango se mantuvo durante 33 minutos y el segundo rango por 44 minutos. El enfriamiento se dio dentro del horno con tapa hasta la temperatura de 733°C.

Se hizo un estimado del volumen de los 3 moldes para preparar la carga. El volumen total fue de 687.5 cm³. Tomando como base la densidad de la aleación ASTM F75 ($\rho=8.3 \text{ gr/cm}^3$) se obtuvo una carga de 5706.25 gr. Debido a pérdidas que se podrían dar se decide aumentar en un kilogramo la carga, llevándose un molde extra de fichas sin folículos (molde # 2) como reservorio de material sobrante. El objetivo de la fundición no es obtener la composición ASTM F75, pero la tomamos como un punto de referencia.

La carga se compuso de material de fundiciones pasadas que no obtuvieron la composición de ASTM F75. Para el proceso de fundición, la carga de metal se fundió en un horno de inducción hasta llegar a la temperatura de 1450°C en el metal fundido. Los moldes fueron precalentados en un horno de gas durante 15 minutos a temperaturas entre 800-1100°C. Para evitar pérdida de calor, las mazarotas son tapadas con colcha cerámica después de vaciar el metal.

3.7 Prueba de bioactividad *In Vitro*

Las muestras metálicas con superficies foliculares se hicieron pasar por una prueba *in vitro* de bioactividad en la cual los materiales a evaluar se sumergen en una solución de sales que emula el plasma sanguíneo humano. Se disuelven en agua desionizada cantidades establecidas de los siguientes reactivos: cloruro de sodio (NaCl), bicarbonato de sodio (NaHCO₃), cloruro de potasio (KCl), fosfato dipotásico trihidratado (K₂HPO₄ · 3H₂O), cloruro de magnesio

hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cloruro de calcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sulfato de sodio (Na_2SO_4) y tris (hidroximetil) aminometano ($(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$); mediante ácido hidrociorhídrico se obtuvo un pH de 7.38.

Tabla 3.5. Orden y cantidad de reactivos para elaborar 2 litros de solución SBF.

Orden	Reactivo	Cantidad
1	NaCl	15.992 gr
2	NaHCO ₃	0.7 gr
3	KCl	0.448 gr
4	K ₂ HPO ₄	0.456 gr
5	MgCl ₂	0.61 gr
6	HCl 1N	70 ml
7	CaCl ₂	0.786 gr
8	Na ₂ SO ₄	0.142 gr
9	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	12.114 gr

El orden y cantidad de reactivos a utilizar para 2 litros de solución de SBF se muestra en la tabla 3.5. HCl 1N es una solución acuosa de 82.93 ml de ácido clorhídrico llevado a solución hasta un litro con agua desionizada. Los reactivos se agregan de uno por uno en agua desionizada a una temperatura no mayor a 37°C y esperando a su completa dilución antes de disolver el siguiente. Se debe obtener una solución sin sedimentos y transparente.

Se eligieron 9 muestras metálicas con superficie folicular para la prueba *in vitro*, por lo que se cortaron del árbol de colada mediante discos de carburo de silicio y alúmina, dándoles un acabado redondo mediante lijas de carburo de silicio. Estas 9 muestras fueron de folículos rellenos de wollastonita, CaSiO₃-fibra de maíz de 105-149 μm (Folículo i) y CaSiO₃-fibra de maíz de 149-212 μm (Folículo ii).

Otro grupo de 3 muestras con folículos rellenos de wollastonita fueron lijadas hasta lija # 500 de SiC. Las 12 muestras fueron sometidas a un baño ultrasónico de 2 minutos en alcohol etílico y secadas con aire caliente. Las 12 muestras fueron sumergidas en recipientes con tapa de manera individual con 200 ml de solución SBF e incubadas a 37 °C por tiempos de 1, 2 y 3 semanas.

La matriz de experimentación para esta prueba de bioactividad se encuentra en la tabla 3.6. La solución era refrescada cada semana. Antes de su uso, los recipientes eran esterilizados con una solución acuosa de ácido clorhídrico y luego enjuagados con agua desionizada. Para recuperar las muestras de la solución salina, estas se enjuagaron con agua desionizada y se preservaron en un desecador.

Tabla 3.6. Matriz de experimentación para pruebas de bioactividad *in vitro*.

Número de muestra	Tipo de folículo	Fibras (µm)	Tiempo sumergido (días)		
			7	14	21
1	Wollastonita	x		
2	Wollastonita		x	
3	Wollastonita			x
4	Folículo i	105 - 149	x		
5	Folículo i	105 - 149		x	
6	Folículo i	105 - 149			x
7	Folículo ii	149 - 212	x		
8	Folículo ii	149 - 212		x	
9	Folículo ii	149 - 212			x
10	Desbastado	x		
11	Desbastado		x	
12	Desbastado			x

3.8 Caracterización de materiales y muestras

Para la caracterización de materiales con los que se trabajaría a lo largo del proyecto y las muestras obtenidas de la experimentación implementada, se recurrieron a diferentes técnicas provistas por la UANL, CINVESTAV Saltillo y empresas de caracterización.

3.8.1 Análisis químico de cerámicos

Se obtuvieron 2 muestras de materiales cerámicos bioactivos. Estos reciben el nombre genérico de Wollastonita, un silicato de calcio que puede ser de origen natural pero puede sintetizarse. Dado lo importante que resulta la composición en cuanto a respuesta biológica y simulación *in vitro* de materiales para uso médico, se dispuso dichos cerámicos a análisis químico. Entre los equipos

utilizados se encuentran un espectrómetro de absorción atómica Unicam 69, un espectrómetro de plasma de chispa inducida Ash Scam 16 atom y un espectrofotómetro de UV-Visible Beckman DU-70.

3.8.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Para conocer la situación cristalográfica de los biocerámicos obtenidos se recurrió al Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química de la UANL para distinguir si el material se encontraba en estado cristalino, amorfo o una combinación. El equipo utilizado fue de la marca Siemens, modelo D-5000.

3.8.3 Microscopía óptica

Para observación a baja magnificación de diversas muestras en las actividades emprendidas a lo largo del proyecto, se recurrió a un microscopio óptico de marca Nikon, modelo Epiphot adaptado con el software Clemex Vision.

3.8.4 Estereoscopio

Dada la rugosidad presente en los folículos y fuera de ellos, el uso de microscopía óptica no era una opción por lo que se utilizó un estereoscopio denominado System 250 Stereo Zoom Microscope de la marca Luxo para la visualización de folículos y superficies aledañas, así como los resultados obtenidos de las muestras sometidas a pruebas *in vitro*.

3.8.5 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Se utilizó el microscopio electrónico de barrido de la marca JEOL, modelo JSM-6510LV, ubicado en el Posgrado de Materiales de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la UANL, para obtener imágenes de fichas foliculares, wollastonita y fibras de maíz. Se obtuvieron imágenes en electrones retrodispersados y secundarios. Dado el origen no conductor de las muestras se recurrió al recubrimiento con oro con tiempos de 1-2.5 minutos.

3.8.6 Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)

Acoplado al microscopio electrónico de barrido utilizado se encuentra un analizador de energía dispersiva de rayos X (EDX) el cual se utilizó para la investigación de este proyecto, dando una idea de la composición de las muestras analizadas. La marca es EDAX y el software utilizado fue el EDAX GENESIS.

3.8.7 Espectrómetro de Chispa

Para obtener la composición de la aleación fundida en la experimentación final se utilizó un espectrómetro de emisión óptica por chispa marca SPECTRO modelo LAB S, ubicado en las instalaciones de CINVESTAV, Unidad Saltillo.

Capítulo IV. Resultados y Discusión

4.1 Caracterización de cerámicos bioactivos

Se obtuvieron 2 tipos diferentes de materiales cerámicos en polvo para el proyecto con el nombre de wollastonita, el cual es un silicato de calcio de fórmula CaSiO_3 , pudiendo presentar impurezas debido a su origen mineral. Su caracterización por análisis químico resultó en las composiciones siguientes en porcentaje de peso.

- Polvo A: 45.5% CaO, 53.19% SiO_2 , 0.31% Na_2O y 1% H_2O .
- Polvo B: 42.55% CaO, 52.24% SiO_2 , 0.051% Na_2O , 0.7% Al_2O_3 , 0.767% MgO, 0.28% Fe_2O_3 , 0.009% TiO_2 , 0.21% K_2O , 1.3% PPI (Perdida Por Ignición).

Las diferencias en composición influyen mucho en el grado de bioactividad, por lo que se decidió utilizar el polvo B para experimentación exploratoria, reservando el polvo A para muestras definitivas. El polvo A fue sometido a difracción de rayos X donde se comprobó su estado cristalino y composición. Mediante imágenes de MEB se pudo observar la morfología de aguja, forma característica de la wollastonita mineral (Figura 4.1).

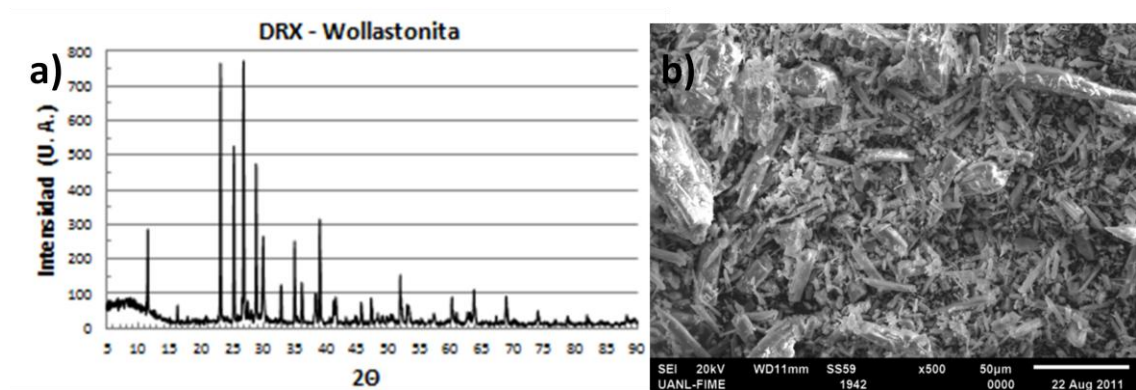


Figura 4.1. a) Difracción de rayos X del polvo A, b) Imagen MEB del polvo A.

4.2 Caracterización de fibras de maíz

Se tomaron imágenes por MEB a muestras de los tipos de fibras de maíz. En el tipo de fibra superior a 149 μm se presentaron partículas equiaxiales y otras de relación largo/ancho muy elevadas, mientras en el tipo de fibra menor a 149 μm sólo se obtuvieron partículas equiaxiales (Figura 4.2).

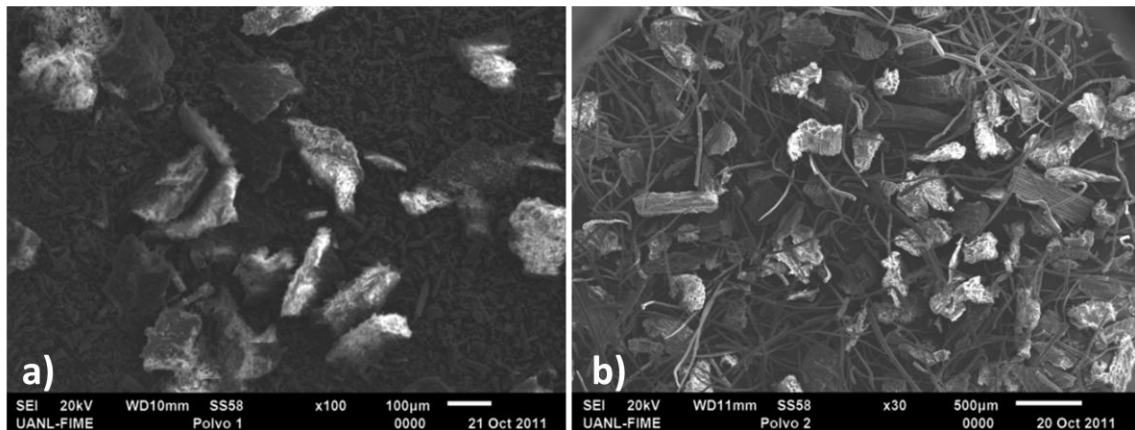


Figura 4.2. a) Fibras de maíz de 105-149 μm mezcladas con wollastonita, b) Fibras de maíz de 149-212 μm .

4.3 Elaboración de folículos en modelos de cera

La separación entre cada folículo fue de 1475 μm en promedio debido a la configuración de la plantilla utilizada para elaborar los folículos. Con el primer procedimiento de elaboración de folículos se obtuvieron diámetros superficiales de 784 μm y profundidades de 2037 μm .

Utilizando el procedimiento estándar se hicieron mediciones de profundidad, diámetro superficial y diámetro a la mitad de la profundidad consiguiéndose promedios de 736, 807.6 y 692 μm respectivamente. La relación diámetro superficial/profundidad obtenida de las mediciones de folículos en cera fue de 1.1. Se decidió hacer una relación diámetro/profundidad cercana a 1 con dimensiones pequeñas dado que los folículos se destinaran a piezas metálicas sometidas a fatiga y esfuerzos (prótesis de cadera) en la que folículos muy

grandes pueden influir de manera negativa en el desempeño mecánico, siendo lugar de concentración de esfuerzo e inicio de grietas [62].

Otro aspecto a mencionar es el relieve dejado en la superficie donde se imprimen los folículos. Dado el desplazamiento de cera al introducir el pin en esta, el flujo de material hace que se formen unas paredes externas al folículo las cuales se elevan por encima del nivel de cera original, creando valles entre los folículos.

4.3 Modificaciones al proceso de cera perdida.

Con las mezclas de investimento propuestos se excluyó del proceso la etapa de espolvoreado de cerámico seco en la formación de las capas cerámicas. El silicato de zirconio ofrece mejores propiedades refractarias comparadas con la sílice, pero tiene un costo más elevado. Por estas razones se concentró el silicato de zirconio en las capas cerámicas en contacto con metal fundido y se disminuyó la concentración de este en los lodos propuestos a sustituir capas gruesas en moldes.

El investimento # 1 tiene 37.84% de silicato de zirconio en su material seco, pero tenía la desventaja de tener una consistencia muy fluida que no permitió generar capas homogéneas, teniéndose que aplicar con pincel. En el investimento # 2 se logró una mayor cohesión del material aplicado como recubrimiento pero debía aplicarse con lentitud para que se adhiriera al molde.

Se lograron capas más gruesas con el investimento # 2 en comparación con el investimento # 1. La composición del investimento # 2 tuvo un 35.89% de silicato de zirconio en arenas secas. El cambio más notorio en el investimento # 3 fue la disminución de Primcote, dado que las relaciones de arenas quedo prácticamente igual. La disminución de líquido en la composición le dio una mejor cohesión al material, permitiendo mayor adherencia y capas homogéneas.

La aplicación del investimento 6/6/7.2 mediante pincel permitió generar sellos sin que se agrietara ninguna capa durante el secado. El uso de los investimentos propuestos también permitió trabajar en un ambiente de laboratorio más limpio y sin desperdicio de material por volatilización de polvos, reduciendo los riesgos a la salud que implican la inhalación de sílice, dado que la silicosis en la enfermedad crónica pulmonar de mayor prevalencia en la medicina ocupacional a nivel mundial [63].

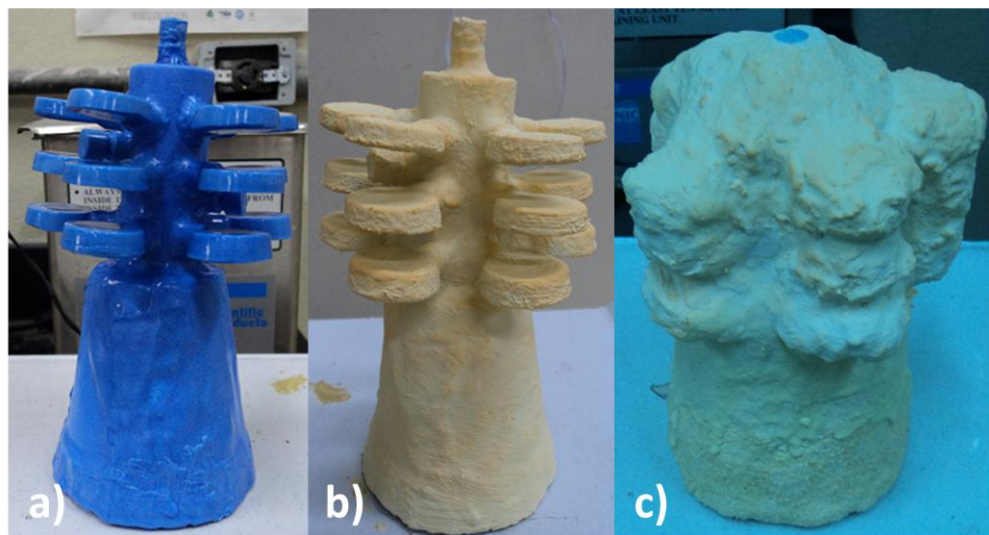


Figura 4.3. Árbol de cera del molde # 3 con alimentadores secundarios para general orificios auxiliares de descerado, b) Capas de investimento 6/6/7.2, c) Molde listo para descerado tipo veladora, nótese el orificio auxiliar superior.

El descerado tipo veladora no generó grieta alguna en los moldes dado que la expansión de la cera se realiza hacia la atmosfera y no en contra de las paredes cerámicas del molde. Su uso es práctico para producción a baja escala de piezas de dimensiones pequeñas, adecuado para producción en laboratorio. Requiere buenas prácticas de seguridad para protección del sistema respiratorio y por el contacto de superficies calientes.

4.4 Experimentación preliminar de muestras de investimento

A continuación se tratarán los resultados de la experimentación preliminar elaborada tanto de muestras foliculares y no foliculares, incluyendo pruebas de sinterizado, fundamentales para encontrar las condiciones de fabricación para muestras foliculares definitivas. Se ha resumido en la tabla 4.1 la serie de condiciones tratadas con sus diferentes variables.

Tabla 4.1. Condiciones de experimentación.

Condición	Investimento	Mat. de fólculo	Aglutinante	Método de aplicación	Sinterizado
1	(# 1); (6/6/7.2)	Lodo 50/50	Primcote	Jeringa	1 hr / 900-1000°C
2	(# 1); (6/6/7.2)	Primcote	Primcote	Jeringa	1 hr / 900-1000°C
3	(# 1); (6/6/7.2); polvo B	Polvo A	Agua	Jeringa	1 hr / 900-1000°C
4	(# 1); (6/6/7.2); polvo B	Polvo B	Etanol	Jeringa	1 hr / 900-1000°C
5	(# 2); (6/6/7.2); sílice	FICHAS NO FOLICULARES			2 hrs, 45 min/850-1000 °C
6	Sílice-silicato de zirconia; (50/50); polvo B	Polvo B	PVA 4%	Jeringa/aguja	6 hrs / ≈1200°C
7	Lodo cerámico; sílice; polvo B	Polvo B	PVA 4%	Jeringa/aguja	1 hr, 40 min / ≈1200°C
8	Lodo cerámico; sílice; polvo B	Polvo B	PVA 4%	Cepillo	1 hr, 40 min / ≈1200°C
9	Lodo cerámico; sílice; polvo B	Polvo B	PVA 4%	Jeringa/aguja - apisonado hidráulico	1 hr, 40 min / ≈1200°C
10	Lodo cerámico; sílice; polvo B	Polvo B	PVA 4%	Cepillo - apisonado hidráulico	1 hr, 40 min / ≈1200°C
11	(# 3); (6/6/7.2); polvo B	Polvo B	PVA 4%	Cepillo - apisonado con vidrio	1 hr / 1000 < T < 1235
12	(# 3); (6/6/7.2); Solución 5:4	Polvo B	PVA 4%	Cepillo	1 hr / 1000 < T < 1235
13	(# 3); (6/6/7.2)	Polvo B	PVA 4%	Cepillo	1 hr / 1000 < T < 1235
14	(# 3); (6/6/7.2); polvo B	Polvo B	PVA 4%	Cepillo -apisonado con vidrio	30 min / T < 1000 °C 15 min / T = 1000-1090 °C
15	(# 3); (6/6/7.2); Solución 5:4	Polvo B	PVA 4%	Cepillo	30 min / T < 1000 °C 15 min / T = 1000-1090 °C
16	(# 3); (6/6/7.2)	Polvo B	PVA 4%	Cepillo	30 min / T < 1000 °C 15 min / T = 1000-1090 °C
17	(# 3); (6/6/7.2); polvo B	Polvo B	PVA 4%	Cepillo -apisonado con vidrio	30 min / T= 850-1000 °C 40 min / T= 1000-1200 °C
18	(# 3); (6/6/7.2); Solución 5:4	Polvo B	PVA 4%	Cepillo	30 min / T = 850-1000 °C 40 min / T = 1000-1200 °C
19	(# 3); (6/6/7.2)	Polvo B	PVA 4%	Cepillo	30 min / T = 850-1000 °C 40 min / T = 1000-1200 °C

Molde # 1 Molde # 3 Prueba # 1 Prueba # 2 Prueba # 3 Prueba # 4 Prueba # 5

En la columna de 'Investimento' se nombran los materiales con que se dieron las capas cerámicas para elaborar las muestras, mientras las columnas de 'Material de fólculo', 'Aglutinante' y 'Método de aplicación' se refiere a la constitución y manera de elaborar los fólculos. La columna de sinterizado explica las condiciones generales de dicho proceso térmico.

El molde # 1 engloba las condiciones 1-4 detalladas en la tabla 4.1. El molde # 2 se considera homologado al # 1 a acepción de no presentar muestras foliculares. Entre las 4 condiciones incluidas en el molde # 1, 2 de ellas manejaban wollastonita (Polvo A y B), notándose una baja cohesión entre esta y el investimento, razón por la cual se aplicaron los primeros recubrimientos mediante goteo y/o franjas con pincel.

Después del sinterizado y enfriamiento, los moldes # 1 y # 2 presentaban pequeñas grietas internas en las superficies entre el alimentador primario y alimentadores secundarios, más no comprometían la calidad de las muestras. Las grietas se podían adjudicar a varios motivos: (a) secados muy rápidos, (b) falta de cohesión del cerámico, (c) esfuerzos provocados en la elaboración de los orificios auxiliares del descerado tipo veladora, (d) sinterizado con soplete de los orificios auxiliares de descerado, (e) el calentamiento del cerámico sufrido en el descerado tipo veladora y (f) exposición a flama directa en el sinterizado.

Ya descascarado el árbol de metal del molde # 1, se observaron diversas grietas en el metal que componía el alimentador primario. De las 4 condiciones desarrolladas en el molde # 1, solo la condición 2 logró muestras foliculares preservando la gran mayoría de sus folículos. En este molde, la wollastonita (condición 3-4) se introdujo a los folículos con agua y etanol.

Ninguno de los dos es un aglutinante, pero se pensaba que la contaminación de los materiales de las capas cerámicas que componían el molde (en especial el primcote) actuaría como aglutinante. Dicha contaminación no afectaría dado que la sílice es un material bioinerte. Los folículos rellenos de primcote (sílice coloidal) tuvieron mejores resultados dado que las partículas de primcote tienen un tamaño de 10 nm, lo que facilita su sinterizado, resultando en folículos que soportaron la vaciada de metal.

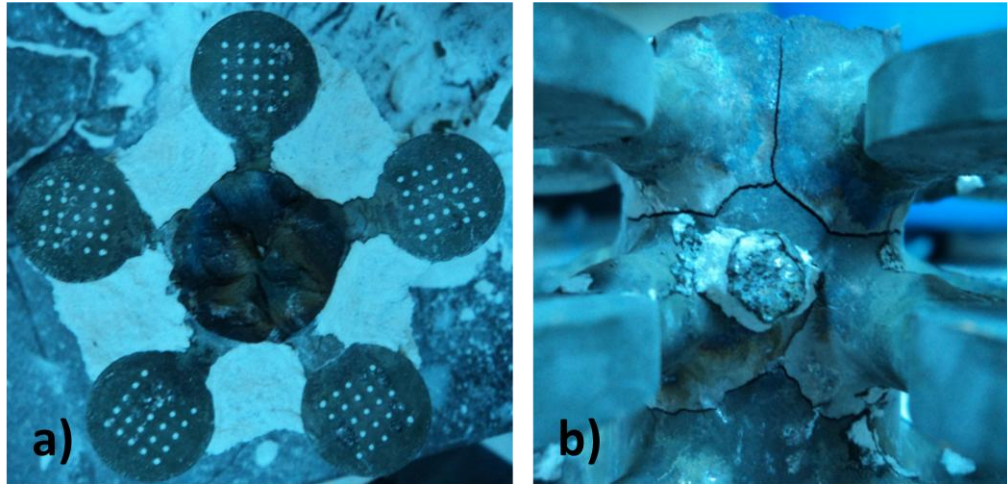


Figura 4.4. a) Sección transversal del árbol vaciado del molde # 1 mostrando fractura en alimentador primario con inclusión cerámica en su centro. Nótese las muestras de condición 2; b) grietas generadas en el mismo alimentador primario.

Las grietas generadas en el alimentador primario de metal fueron causadas por el arrastre de los folículos de investimento 50/50 (condición 1) y wollastonita (condición 3-4) las cuales quedaron como inclusiones cerámicas en dicho alimentador e influenciaron de manera negativa el enfriamiento del árbol metálico, así como su fragilidad, dado que los golpes dados en el descascarado se dieron con martillo y cincel. El árbol de metal del molde #2 fue sano, obteniéndose muestras metálicas no foliculares. Las grietas presentes en el molde no fueron lo suficientemente grandes para que aparecieran en el árbol metálico.

Durante el recubrimiento del árbol de cera que engloba la condición 5 se presentaron unas grietas en las capas de sellos sobre la superficies de la mazarota, fue la única grieta formada en una capa aplicada mediante pincel con el investimento 6/6/7.2, la cual se adjudica a variaciones bruscas en la humedad relativa en el ambiente. Las partes agrietadas fueron removidas y se cubrieron con investimento # 2, pues en parte no estarían en contacto con el metal.

El árbol en cobalto obtenido en la colada fue sano, por lo que se concluyó que las causas de las grietas dentro de moldes anteriores fueron (1) la elaboración de los orificios auxiliares para el descerado por medios manuales y taladro, y (2) la exposición del molde a flama directa durante el sinterizado.

Debido a los resultados negativos de las condiciones 3 y 4 (fóliculos de wollastonita) se decidió hacer pruebas de sinterizado hasta lograr fóliculos de wollastonita que resistieran la vaciada de metal, así como con wollastonita en fichas. El material utilizado fue la wollastonita denominada como polvo B, con la idea de que no hay gran diferencia en comportamiento térmico y se probó también otro aglutinante denominado alcohol polivinílico. Durante los sinterizados se promueve el cambio de fase de la Wollastonita a Pseudowollastonita dado que se rebasa la temperatura de 1125°C a la que ocurre el cambio [44]. Esto no afecta al proyecto pues ambos materiales son bioactivos.

De la condición 6-19 se prepararon muestras para sinterizado. Para la obtención de tales muestras se partía de modelos de cera con fóliculos rellenos, los cuales eran recubiertos con investimento, puestos a secar y descerados, dejando un molde cerámico con los fóliculos en negativo formados por el material de relleno de fóliculos (Figura 4.5). En adelante, los fóliculos en negativo serán denominados “vástagos”. En la condición 6, antes del sinterizado descrito en la tabla 4.1, se dio un sinterizado parcial con soplete y otro en horno de gas. En el primero, la flama directa pudo derribar algunos vástagos; al enfriarse las muestras se notó que era sencillo derribar vástagos mediante una aguja y se podía rayar la capa de wollastonita base. Muchos vástagos de las muestras presentaban una macroporosidad central, pero todos en general eran fáciles de derribar.

El segundo sinterizado no permitió mejorar la resistencia de los vástagos de manera significativa. La técnica de rellenar fóliculos mediante jeringa y aguja no

es homogénea. Se planteaba la inyección de solvente a los folículos como una forma de evitar porosidades en el relleno del folículo, cosa que no se logra con esta técnica. En el sinterizado de 6 horas participaron muestras pequeñas de wollastonita y las muestras empleadas en el sinterizado con soplete/horno de gas. El resultado de dicho sinterizado fue que las muestras de wollastonita fueron fundidas de manera total o parcial. Las muestras correspondientes a la condición 6 tenían sus vástagos con resistencia necesaria para soportar una vaciada de metal.

Durante la elaboración de las muestras para las condiciones 7-10, al aglutinar con solución 5:4 se notaron montículos sobre los lugares donde por debajo se tendrían los folículos. Al descerar las muestras de la condición 7 se encontraron vástagos que estaban caídos y/o con macroporosidades, acentuando la mala calidad del método de rellanar folículos con jeringa y aguja. Después del sinterizado, las muestras correspondientes a las 4 condiciones presentaron material amorfo o agrietamiento en la base de wollastonita de los vástagos, además de vástagos fundidos en totalidad o de manera insipiente. El material fundido fue absorbido por el investimento por capilaridad.

La cantidad de silicato de zirconio utilizado entre el investimento de la condición 6 y las condiciones 7-10 es notoria. Una baja cantidad de silicato de zirconio en el investimento de las condiciones 7-10 hizo que en algunas muestras se fundieran los vástagos en menos de un tercio del tiempo utilizado en el sinterizado de la condición 6, con temperatura un poco más baja. La diferencia en el color del cerámico después del sinterizado de estas condiciones es muy evidente (Figura 4.5)

Durante la preparación de las muestras correspondientes a las condiciones 11-19 se notaron ciertas respuestas al momento de aglutinar el relleno de los folículos. En las fichas que se les aplicó la solución 5:4 se notó porosidad en los folículos; en las apisonadas con vidrio de reloj, algunos folículos formaban una

burbuja mientras en otros se levantaba un montículo de cerámico; el método de aplicación de solución al 4% de PVA no mostro alteraciones. Los montículos que se levantaban después de aglutinar con PVA al 4% se deben a que a medida que penetraba la solución entre las agujas de wollastonita del folículo, el aire quedaba atrapado formando burbujas que se elevaban, desplazando material hacia arriba. Las burbujas en su mayoría quedaban atrapadas en la boca del folículo.



Figura 4.5. Muestras representativas de condiciones 6 y 7-10. a) Muestra correspondiente a la condición 6 con vástagos de pie, b) Muestra correspondiente a la condición 10 con vástagos fundidos y base agrietada.

Las muestras de las condiciones 11-13 presentaron el mismo sinterizado. Después de este, las muestras de las condiciones 11-12 presentaron wollastonita amorfa en la base y vástagos reducidos en volumen debido a fusión insipiente o sobre sinterizado, mientras la condición 13 mantuvo todos sus vástagos. Los pocos vástagos remanentes en la muestra de la condición 11 fueron difíciles de derribar, mientras en la condición 13 eran fácilmente desprendidos desde la base. Estas condiciones mostraron que con el uso del investimento # 3 es posible reducir los tiempos y/o temperaturas de sinterizado de las condiciones 11-12 que comprenden al apisonado con vidrio de reloj y

muestras aglutinadas con solución 5:4, elevando la eficiencia del sinterizado (Figura 4.6).

Durante el sinterizado de las muestras correspondientes a las condiciones 14-16 se observa la ausencia de hollín en las muestras a temperaturas superiores a 430 °C. Después del sinterizado se obtienen muestras con vástagos de resistencia inferior a los vástagos remanentes en la muestra de la condición 11, por lo que se decidió tomar las mismas temperaturas para el sinterizado de muestras de las condiciones siguientes, pero con mayor tiempo.



Figura 4.6. a) Condición 11 con vástagos aptos para colada de metal, b) condición 12 con base amorfa y vástagos sobre-sinterizados, c) condición 13 con vástagos definidos no aptos para colada de metal.

Las muestras correspondientes a las condiciones 17-19 tuvieron un precalentamiento de 1 hora y 10 minutos con una temperatura máxima de 443°C, pero no permitió obtener muestras libres de hollín. Después del sinterizado, la muestra de la condición 17 presentó grietas en la base de wollastonita y, entre esta y el resto del investimento, aunque la resistencia de los vástagos en pruebas de derrumbamiento fue buena; la muestra de la condición 18 no presentó grietas y la resistencia de los vástagos fue un poco superior a la condición 17; la condición 19 no tuvo grietas, pero presentó huecos en el investimento interior y contaminación por cerámicos del horno de gas utilizado. Por los resultados obtenidos, la condición 18 fue elegida como el proceso a utilizar para la obtención de muestras con superficies foliculares.

4.6 Muestras foliculares

Se prepararon moldes para obtener muestras metálicas con folículos para experimentación posterior según las variables de la condición 18 de tabla 4.1. El precalentamiento y sinterizado no limpió completamente los moldes, los cuales presentaron grietas internas entre los alimentadores secundarios y primario que fueron expuestos a flama directa. La simplicidad de las piezas sinterizadas con anterioridad facilitó su limpieza en precalentado y sinterizado, caso contrario de los moldes a, b y c. Un análisis de espectrómetro de chispa de la aleación obtenida dio la siguiente composición en porcentaje de peso: C=0.270%, Mn=0.154%, S=0.017%, Si=0.541%, Ni=0.575%, Cr=24.26%, Mo=7.40%, Fe=2.60%. Dicha composición no cae en la establecida para ASTM F75, más el alto contenido de cromo la hace resistente a la corrosión.



Figura 4.7. Moldes a, b y c de muestras foliculares listos para descerado.

En las muestras foliculares se puede percatar que no hay una distribución homogénea de los folículos debido a que algunos vástagos fueron desprendidos de su sitio y quedan embebidos dentro del metal o en las superficies. Esto es atribuido principalmente a las burbujas de aire que quedaron atrapadas en la boca del folículo al momento de aglutinar con solución 5:4, produciendo un debilitamiento en la base del vástago que le impide resistir la colada de metal.

En la figura 4.8 se aprecia una matriz de folículos sobre una muestra fundida. La superficie donde se encuentra la matriz de folículos y su alrededor tiene un relieve diferente al resto de la superficie de la muestra, esto es producto de la capa de 5:4 aplicada para aglutinar folículos rellenos, la cual promueve que partículas de wollastonita queden embebidas en metal. La capa de solución 5:4 queda porosa después de que el aglutinante PVA es quemado, promoviendo que el metal fundido pueda embeber de mejor manera a las partículas cerámicas. En el inciso b) de la figura 4.8 se aprecian folículos de la misma muestra con diferentes grados de porosidad. En ocasiones el metal fundido llega a penetrar la porosidad del folículo (esquina superior izquierda). Se presentan valles entre los folículos por la elaboración de estos.

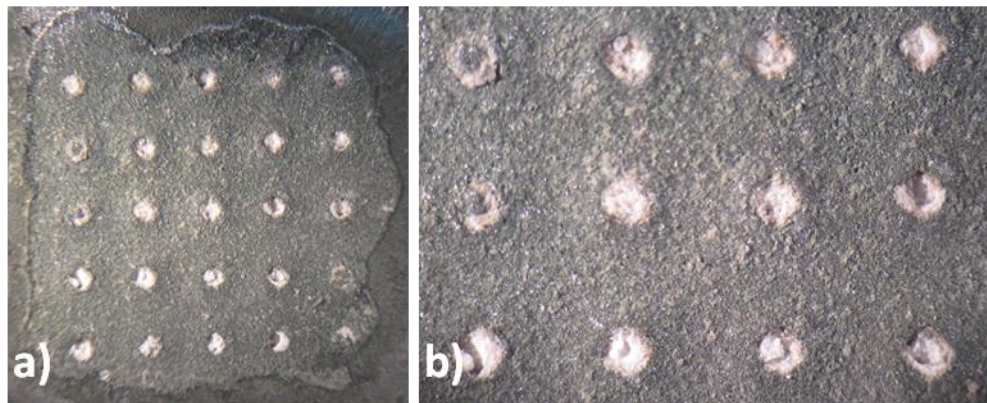


Figura 4.8. a) Matriz de folículos de wollastonita con fibras de maíz de 149-212 μm ; b) folículos con diferentes grados de porosidad.

En la figura 4.9 se aprecian fotografías representativas de los folículos rellenos de wollastonita, wollastonita con fibras de maíz de 105-149 μm (fólculo i) y wollastonita con fibras de maíz de 149-212 μm (fólculo ii). Con objeto de simular una superficie maquinada, algunas muestras de folículos de wollastonita fueron desbastadas hasta lija # 500 (Figura 4.9, j-l). Es práctica común el prensado de cerámicos a sinterizar, ayudando a disminuir su porosidad para tener mejor empaquetamiento de partículas. Wen-Fu Ho et al. [64] realizaron pastillas prensadas de biovidrio 45S5 con partículas de cascarilla de arroz para generar porosidad útil en osteointegración.

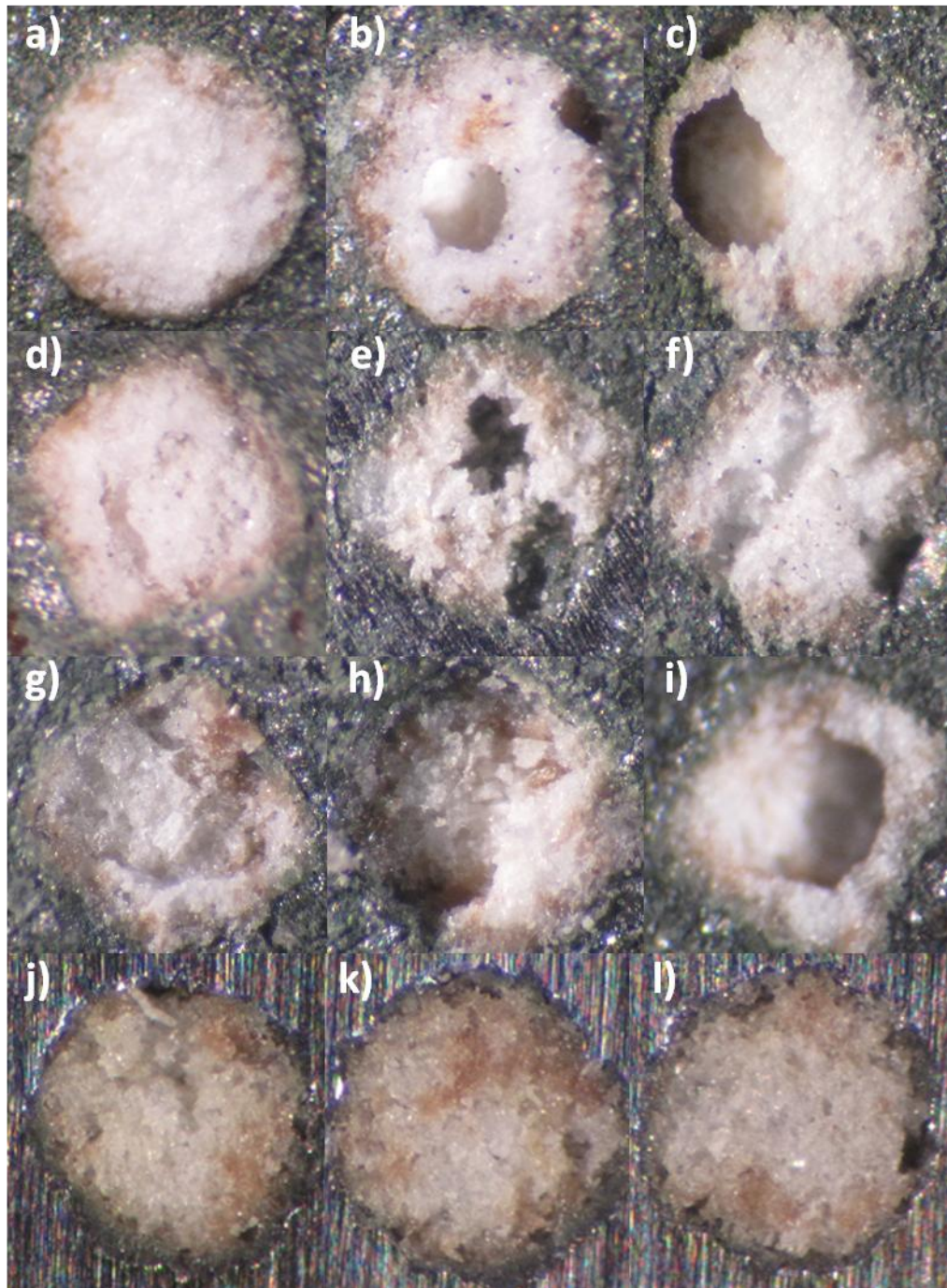


Figura 4.9. Folículos en condición de colada. a-c son folículos de wollastonita; d-f son folículos i; g-i son folículos ii; j-l son folículos desbastados.

Las partículas de biovidrio en el trabajo de Wen-Fu Ho et al. eran equiaxiales y menores a $75 \mu\text{m}$, y aunado al prensado generaron un grado de empaquetamiento alto, caso contrario del empaquetamiento entre partículas de

wollastonita que no fueron prensadas por lo que las partículas cerámicas presentan microporosidad entre ellas, además de la porosidad promovida por las partículas orgánicas utilizadas. La porosidad generada con cascarilla de arroz es acicular, mientras la porosidad generada por las partículas de hojas de maíz es equiaxial, a excepción de las partículas con relación largo/ancho elevada, encontradas en el tipo de partículas mayores a 149 μm .

Se puede encontrar folículos con porosidad de dimensiones variables en las muestras analizadas. En cuanto a los folículos de wollastonita, la porosidad encontrada en ellos puede deberse a fallas en el proceso de rellenado mediante cepillo pero la principal razón se debe a las burbujas atrapadas durante el aglutinado de folículos. No se descarta que estas mismas burbujas hayan provocado o aumentado la porosidad visible en la boca de folículos en que se utilizaron fibras de maíz.

En los folículos de wollastonita desbastados, se nota una falta de cráteres como los encontrados en los folículos rellenos de wollastonita, esto debido al desbaste de metal y desprendimiento de wollastonita. Durante la acción de lijado se pierden folículos por completo, dado que la superficie metálica donde está la matriz de folículos no es completamente plana. Algo que se presenta en todos los folículos es que el cerámico aledaño a las paredes metálicas presenta una tonalidad más oscura del color blanco, habitual en la wollastonita utilizada, producto de la fusión insipiente provocada por el contacto de metal en la colada.

En la figura 4.10 se muestra una serie de imágenes obtenidas mediante MEB de los cuatro tipos de folículos de interés. En la figura 4.11 se aprecian unas imágenes por MEB en electrones retrodispersados y secundarios de la superficie dejada entre folículos. En ellas se aprecia que existen partículas cerámicas de wollastonita embebidas en el metal, las cuales han perdido la forma de agujas debido a la fusión insipiente por el contacto con el metal de colada.

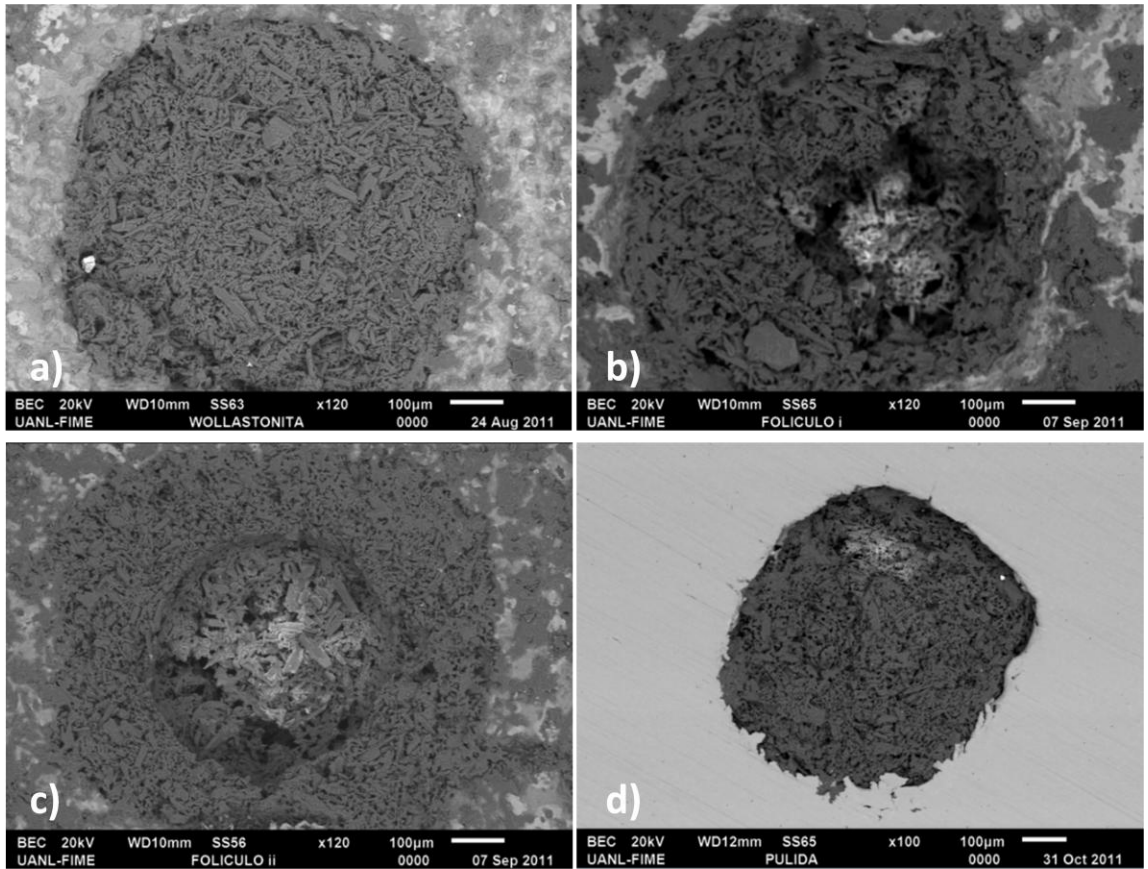


Figura 4.10. Imágenes de MEB donde se muestran los 4 folículos de interés. a) Folículo Wollastonita, b) Folículo i, c) Folículo ii, d) Folículo desbastado.

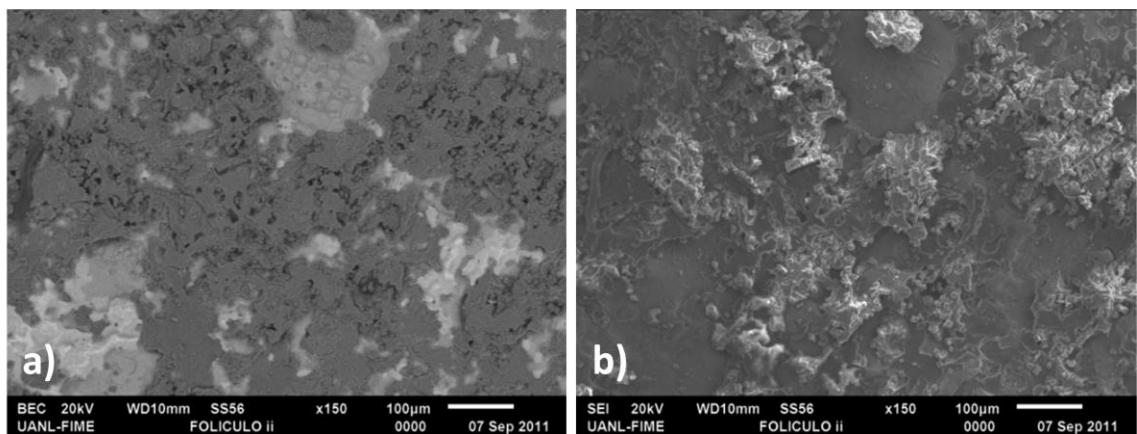


Figura 4.11. a) Imagen de electrones retrodispersados del área entre folículos; b) Misma imagen de electrones secundarios apreciando morfología.

Es importante recalcar el paso de Wollastonita a Pseudowollastonita por el hecho de que la temperatura de metal sobrepasa los 1125°C donde se da el cambio de alótropo, pero menor a los 1570°C, punto de fusión de la wollastonita [44]. Los folículos en condición de colada sufrieron la contaminación de partículas metálicas de la propia aleación debido a operaciones de corte y lijado (Figura 4.12), así como también la contaminación con cerámicos del investimento (Figura 4.13) por el descascarado manual, como puede observarse en las respectivas imágenes de MEB y análisis de EDX. En los análisis de EDX se detectan elementos metálicos de la aleación, así como zirconio y silicio, debido a la presencia del silicato de zirconio y sílice del investimento, además de la propia wollastonita. En la figura 4.14 se aprecian partículas de wollastonita sinterizadas en un folículo.

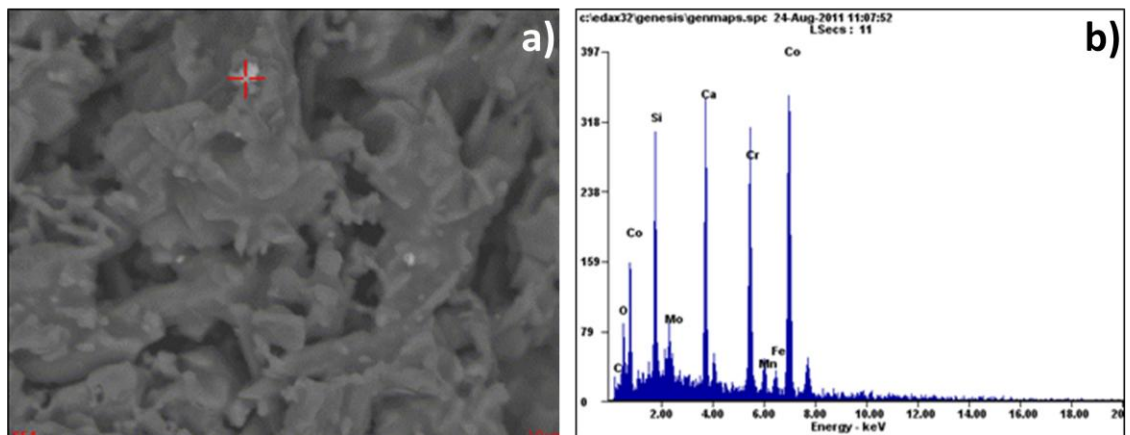


Figura 4.12. a) Imagen MEB a 1500x mostrando varias partículas metálicas; b) Análisis de EDX efectuado a la partícula marcada con la cruz roja en el inciso a).

4.7 Caracterización de bioactividad *In Vitro*

En la figura 4.15 se pueden observar muestras metálicas con folículos a diferentes lapsos de tiempo inmersos en SBF. Los incisos a-c corresponden a folículos de wollastonita; incisos d-f son folículos i; incisos g-i son folículos ii; los últimos son de las muestras desbastadas. En cada fila, los incisos avanzan de 1, 2 y 3 semanas de izquierda a derecha. Cada imagen se tomó de folículos en muestras diferentes por lo que no es la secuencia de un sólo folículo.

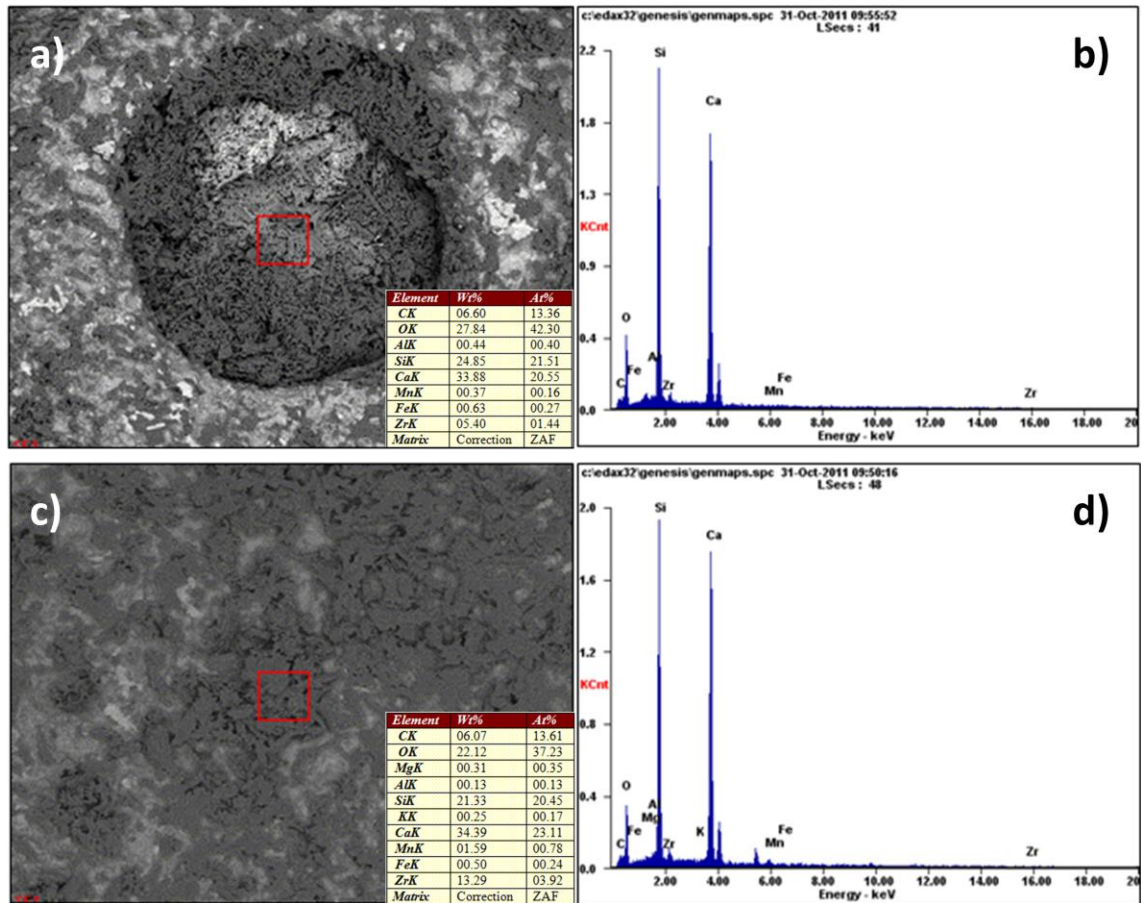


Figura 4.13. a-b) MEB-EDX de un folículo de wollastonita detectando Zr; c-d) MEB-EDX de superficie fuera de folículos con rastros de Zr.

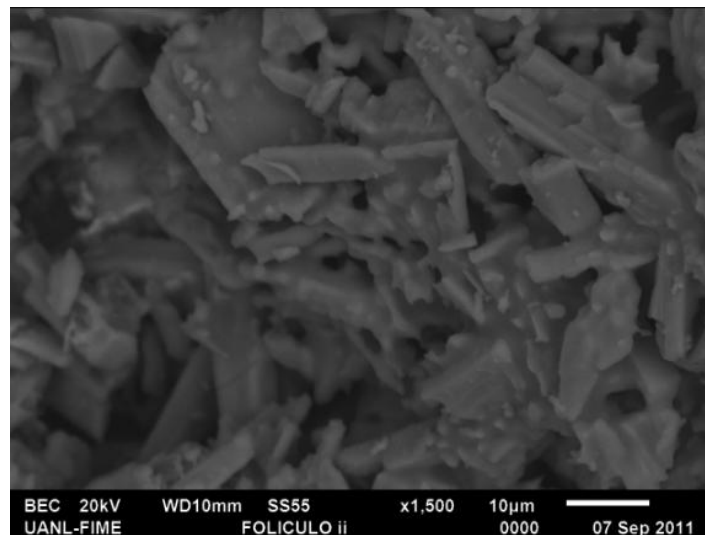


Figura 4.14. Imagen de partículas de wollastonita sinterizada

Otro factor a resaltar es que la formación de material en la prueba de bioactividad es proporcional a la superficie de biocerámico expuesto al fluido simulado, por lo que las muestras más porosas presentaran mayor respuesta.

En la primera semana se da principalmente la degradación del material cerámico y formación de alguna capa de cerámico fosfatado. Para la segunda semana de inmersión se logra apreciar de una manera más contundente la capa de material, por lo general se denotan grietas en él. Dichas grietas se originan debido a la pérdida de humedad dadas las condiciones de almacenaje de las muestras en un desecador. También se aprecia material de un aspecto áspero que contrasta con el material formado. En la tercera semana se aprecia aun mayor la capa de material formado, inclusive se aprecia material por encima de la superficie de metal que rodea al folículo; el material áspero es menos notable o se encuentra recubierto por completo.

En la figura 4.16 se muestra una serie de imágenes de MEB de folículos ii en su estado de colada y durante las 3 semanas de inmersión en fluidos biológicos simulados. Desde el momento de la inmersión en el fluido simulado, empieza un intercambio iónico entre la wollastonita y la solución, siendo este más prominente donde hay mayor relación de superficies de contacto entre fluido y biocerámico (porosidad). El intercambio se da en que la wollastonita sede iones de calcio al fluido y esta recibe iones de hidrógeno de la solución.

Al llegar a un cierto equilibrio en la concentración de reactivos disueltos en la solución, se propicia la formación de apatita. El mecanismo completo de formación de apatita sobre wollastonita se encuentra en la referencia [48]. En estos casos, la formación inicia en las porosidades y a medida que continúa la formación, los reactivos del fluido se van agotando. Al refrescar la solución, empieza de nuevo el ciclo anterior, participando en el intercambio iónico la wollastonita que sigue expuesta.

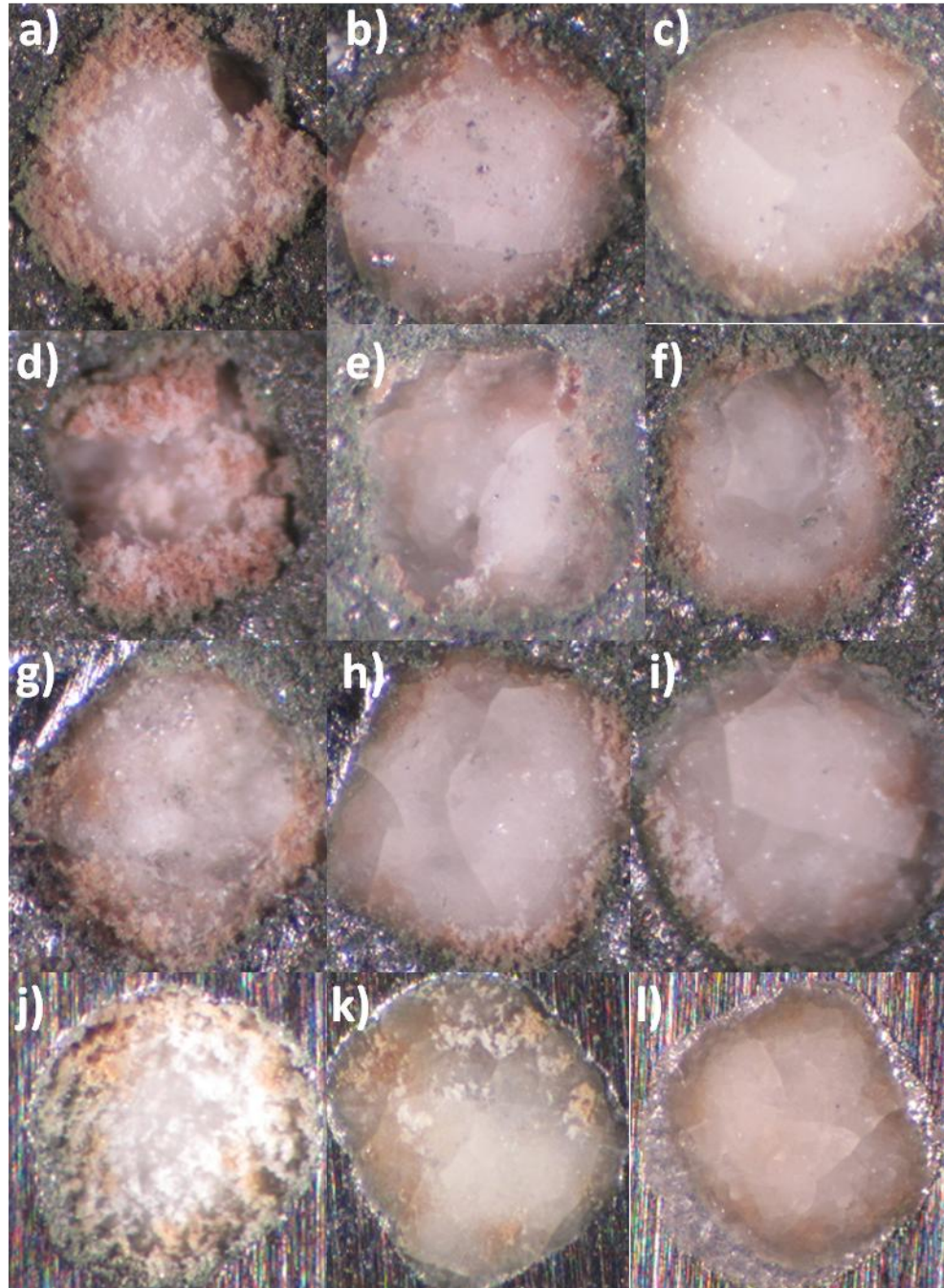


Figura 4.15. Material precipitado sobre folículos. Imágenes obtenidas con estereoscopio.

La apatita nuclea inicialmente sobre la superficie modificada de wollastonita y forma glóbulos, los cuales crecen en tamaño con el tiempo hasta que chocan o se empalman unos con otros (Figura 4.17).

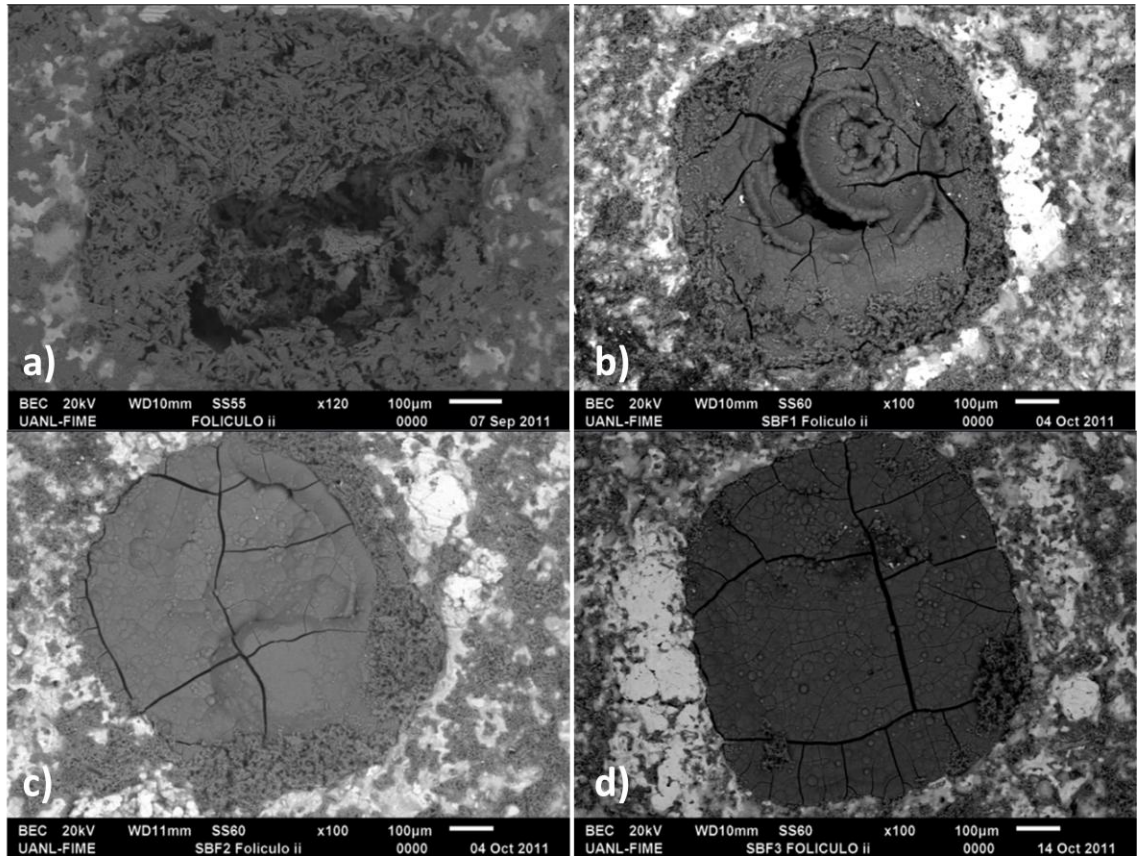


Figura 4.16. Imágenes de folículos ii. a) Estado de colada, b) semana 1 de prueba *in vitro*, c) semana 2 de prueba *in vitro*, d) semana 3 de prueba *in vitro*.

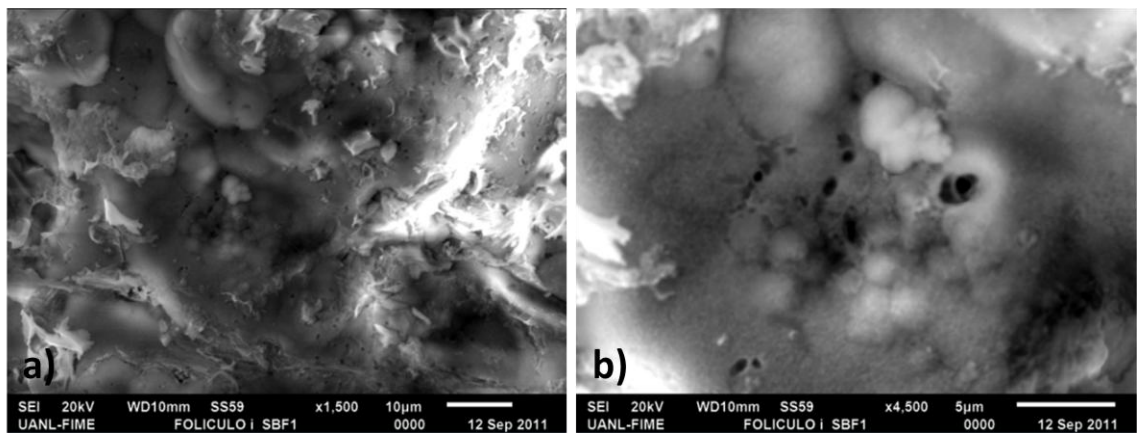


Figura 4.17. Imágenes MEB de mostrando glóbulos de material precipitado. a) Wollastonita embebida en material precipitado, b) glóbulos de material precipitado encontrados en el centro de la imagen del inciso a).

Se puede observar porosidad esparcida por el material formado. La figura 4.18 muestra wollastonita remanente con múltiples partículas metálicas. Mediante análisis de EDX se obtienen rastros de Zr en los folículos sometidos a la prueba in vitro, así como metales de la aleación y carbono. Se están detectando las mismas contaminaciones encontradas en las muestras en condición de colada, pero ahora están recubiertas del material formado (Figura 4.19).

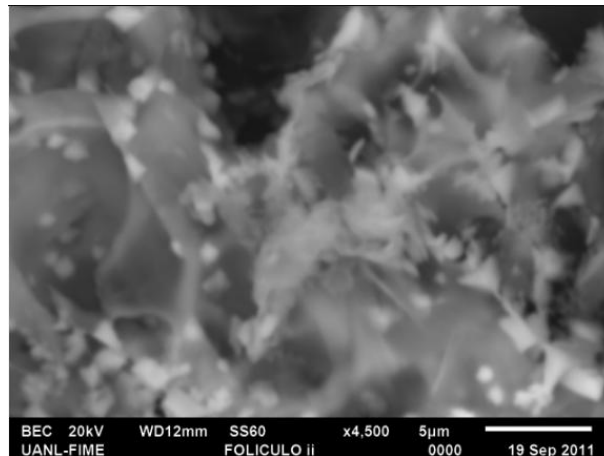


Figura 4.18. Wollastonita remanente mostrando múltiples partículas metálicas.

En cuanto a cuantificaciones de C, Mg, Cl, K, Na, etc, son remanentes de los iones de la solución simulada. No se descarta la presencia de Mg y C pues pueden formar parte de algunos tipos de hidroxiapatita [28]. Dadas las condiciones de las muestras, toda cuantificación hecha por EDX es para tener una noción de la composición. Se realizaron diversos análisis de EDX al material formado sobre los folículos donde se obtuvieron señales muy fuertes para Ca y P, característico de cerámicos fosfatados como la hidroxiapatita. La hidroxiapatita cálcica ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) tiene una relación atómica Ca/P de 1.66, mientras que las relaciones obtenidas en EDX varían desde 1.4 - 1.79, dando una idea de que se precipitó apatita u otros cerámicos fosfatados siendo todos biocompatibles y bioactivos. Teniendo en consideración las referencias [47-50] se dice que se formó apatita. Dadas las condiciones en las que se encuentran las muestras no es posible obtener difracción de rayos X, debido a que las muestras no son planas, además de contar con poca superficie y

cantidad de material acumulado. El pulir las muestras llevaría a socavar el material cerámico dentro de los folículos, retirando el material de interés.

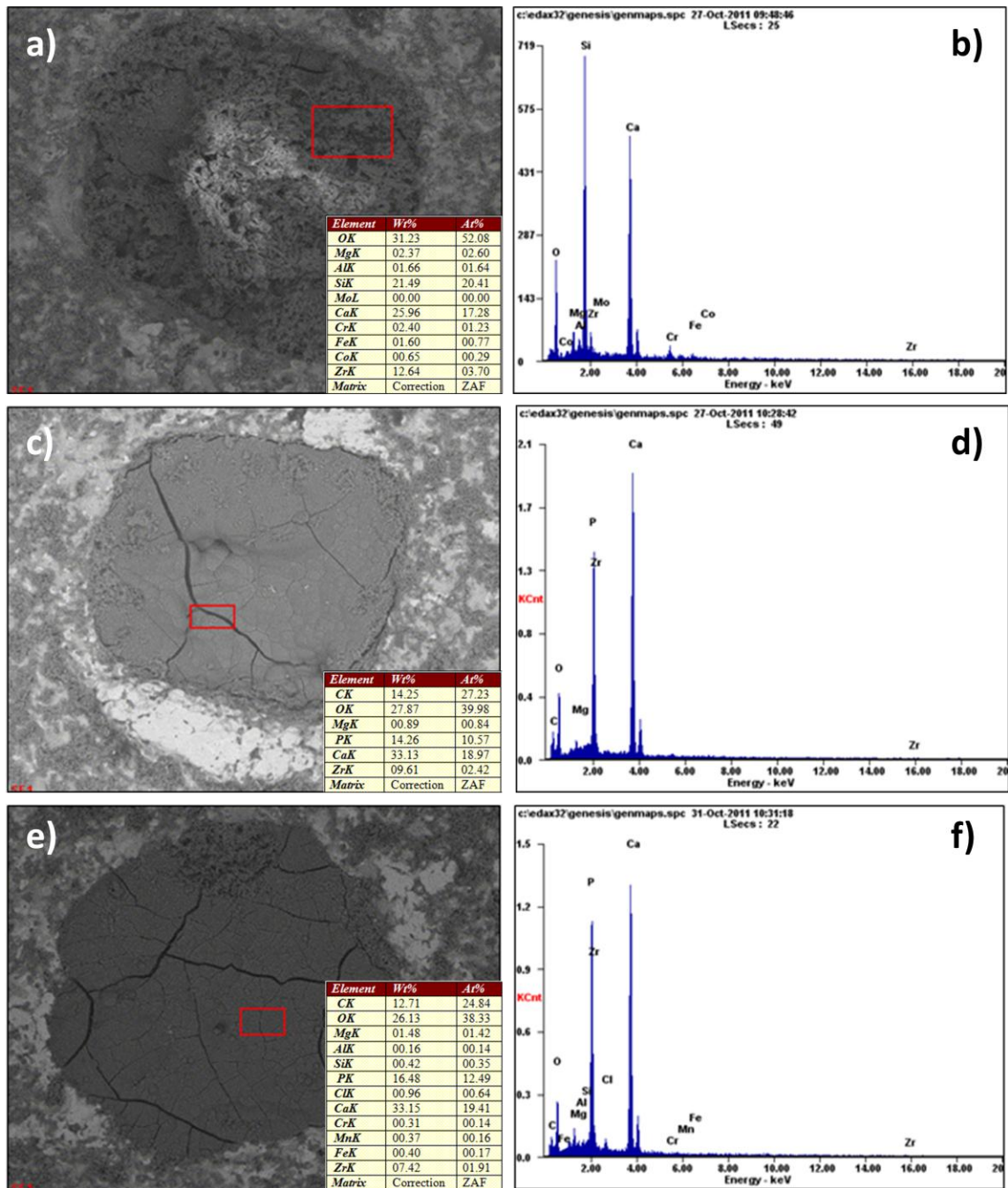


Figura 4.19. MEB-EDX mostrando contaminación por Zr y metales en folículos de 1 (a-b), 2 (c-d) y 3 (e-f) semanas de inmersión en SBF.

Capítulo V. Conclusiones/Recomendaciones

Conclusiones

- Se obtuvieron moldes para el proceso de fundición de cera perdida con folículos integrados.
- El método de descerado tipo veladora mostró ser funcional para el arreglo de árboles de cera utilizado.
- Se desarrollaron condiciones prácticas de sinterizado para los moldes con folículos integrados.
- Los contenidos bajos en silicato de zirconio en los cerámicos refractarios permitieron reducir el tiempo de sinterizado, mostrando ser económicos y eficaces por ahorro de combustible y tiempo.
- La respuesta biológica de las superficies foliculares fue positiva en las pruebas *in vitro* dada la formación de apatita incluso con contaminación del investimento y partículas metálicas de la aleación.

Recomendaciones a futuro

- Utilizar un horno de mayor precisión en el control de temperatura.
- Investigar condiciones de sinterizado para obtener muestras foliculares sanas.
- Descartar el uso de silicato de zirconio en el investimento que sustituye capas gruesas.
- Realizar pruebas *in vivo* para evaluar bioactividad.
- Estudiar las propiedades mecánicas de superficies foliculares.
- Fundición de prótesis de cadera con superficies foliculares.
- Desarrollo de un mecanismo para la elaboración de folículos sobre modelos de cera.

Referencias

- [1] Gómez García F. Estado actual de la prótesis femoral de cadera sin cemento: SLA, una consecuencia lógica. En: Gómez García F, coordinador. Artroplastia Total de Cadera. México, D.F.: McGraw-Hill Interamericana; 1999. p. 1-60.
- [2] Cameron HU, Pilliar RM, MacNab I. The effect of movement on the bonding of porous metal to bone. *J Biomed Mater Res*, Vol. 7(4), (1973) 301-311.
- [3] Ducheyne P, DeMeester P, Aernoudt E. Influence of a functional dynamic loading on bone ingrowth into surface pores of orthopaedic implants. *J Biomed Mater Res*, Vol. 11(6), (1977) 811-838.
- [4] Park J. *Bioceramics: Properties, Characterizations, and Applications*. Nueva York: Springer; 2008.
- [5] Smith WF, Hashemi J. *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. 4ª ed. México, D.F.: McGraw-Hill Interamericana; 2006.
- [6] Bobyn JD, Pilliar RM, Cameron HU, Weatherly GC. The optimum pore size for the fixation of porous-surfaced metal implants by the ingrowth of bone. *Clin Orthop Relat Res*, Vol. 150, (1980) 263-270.
- [7] Klawitter JJ, Hulbert SF. Application of porous ceramics for the attachment of load bearing internal orthopedic applications. *J Biomed Mater Res Symposium*, Vol. 2, (1971) 161-229.
- [8] Harris WH. Optimization of bony ingrowth for fixation of total hip replacements. *En Lin OCC*, Chao EYS (eds): *Perspectives on Biomaterials*. Materials Science Monographs, 34th ed. Elsevier, Amsterdam, 1986;321-332.
- [9] Hulbert SF, Young FA, Mathews RS, Klawitter JJ, Talbert CD, Stelling FH. Potential of ceramic materials as permanently implantable skeletal prostheses. *J Biomed Mater Res*, Vol. 4(3), (1970) 433-456.
- [10] Porous Coating: Technical Report 1986. Biomed Inc Industrial Park PO Box 587, Warsaw, Indiana, 46580.
- [11] Cook SD, Walsh KA, Haddad RJ. Interface mechanics and bone growth into porous Co-Cr-Mo alloy implants. *Cl Orthop*, Vol. 193, (1985) 271-280.
- [12] Klawitter JJ, Bagwell JG, Weinstein AM, Sauer BW, Pruitt JR. An evaluation of bone growth into porous high density polyethylene. *J Biomed Mater Res*, Vol 10(2), (1976) 311-323.
- [13] Cameron HU, Pilliar RM, MacNab I. The rate of bone ingrowth into porous metal. *J Biomed Mater Res*, Vol. 10(2), (1976) 295-302.
- [14] Turner IG (2009) *Biomedical materials*. In: Narayan R (ed) *Glasses and glass ceramics*. Springer, New York
- [15] Ratner BD, Hoffman AS, Schoen FJ, Lemos JE. *Biomaterials Science - An Introduction to Materials in Medicine*. San Diego: Elsevier; 1996.
- [16] Weber JN, White EW. Carbon-metal graded composites for permanent osseous attachment of non-porous metals. *Materials Research Bulletin*, Vol. 7(9), (1972) 1005-1016.
- [17] Robertson DM, Pierre L, Chahal R. Preliminary observations of bone ingrowth into porous materials. *J Biomed Mater Res*, Vol. 10(3), (1976) 335-344.
- [18] Lu JX, Flautre B, Anselme K, Hardouin P, Gallur A, Descamps M, Thierry B. Role of interconnections in porous bioceramics on bone recolonization in vitro and in vivo. *J Mater Sci Mater Med*, Vol. 10(2), (1999) 111-120.
- [19] Jacobs JJ, Gilbert JL, Urban RM. Corrosion of metal orthopaedic implants. *J Bone Joint Surg Am*, Vol. 80(2), (1998) 268-282.
- [20] Pizoferrato A, Vespucci A, Ciapetti G, Stea S. Biocompatibility testing of prosthetic implant materials by cell cultures. *Biomaterials*, Vol. 6(5), (1985) 346-351.
- [21] Marin E, Fedrizzi L, Zagra L. Porous metallic structures for orthopaedic applications: a short review of materials and technologies. *European Orthopaedic and Traumatology*, Vol. 1(3-4), (2010) 103-109.
- [22] Levine B. A new era in porous metals: applications in orthopaedics. *Adv Eng Mater*, Vol. 10(9), (2008) 788-792

- [23] Marin E, Fusi S, Pressacco M, Paussa L, Fedrizzi L. Characterization of cellular solids in Ti6Al4V for orthopaedic implant applications: Trabecular titanium. *J Mech Behav Biomed Mater*, Vol. 3(5), (2010) 373-381.
- [24] Kleinhans JA, Jakubowitz E, Seeger JB, Heisel C, Kretzer JP. Macroscopic third-body wear caused by porous metal surface fragments in total hip arthroplasty. *Orthopedics*, Vol. 32(5), (2009) 364.
- [25] Ichinose S, Muneta T, Sekiya I, Aoki H, Tagami M. The study of metal ion release and cytotoxicity in Co-Cr-Mo and Ti-Al-V alloy in total knee prosthesis – scanning electron microscopic observation. *J Mater Sci Mater Med*, Vol. 14(1), (2003) 76-86.
- [26] Andersson ÖH, Liu Guizhi, Kangasniemi K, Juhanoja J. Evaluation of the acceptance of glass in bone. *J Mater Sci Mater Med*, Vol. 3(2), (1992) 145-150.
- [27] Krajewski A, Ravaglioli A, Bertoluzza A, Monti P, Battaglia MA, Pizzoferrato A, Olmi R, Moroni A. Structural modifications and biological compatibility of doped bio-active glasses. *Biomaterials*, Vol. 9(6), (1988) 528-532.
- [28] Ravaglioli A, Krajewski A. *Bioceramics: Materials. Properties. Applications*. EEUU: Chapman & Hall; 1991.
- [29] Kokubo T, Shigematsu M, Nagashima Y, Tashiro M, Nakamura T, Yamamuro T, Higashi S. Apatite- and Wollastonite-Containing Glass-Ceramics for Prosthetic Application. *Bull Inst Chem Res*, Vol. 60(3-4), (1982) 260-268.
- [30] Li P, Yang Q, Zhang F, Kokubo T. The effect of residual glassy phase in a bioactive glass-ceramic on the formation of its surface apatite layer in vitro. *J Mater Sci Mater Med*, Vol. 3(6), (1992) 452-456.
- [31] Zaffe D, Moroni A, Pezzuto V. (1991) Histological and physico-chemical analyses on transformations of some bioactive glasses implanted in long bones of rabbit and sheep. 115–132. In: Vincenzini P (ed) *Ceramics in Substitute and Reconstructive Surgery*. Amsterdam, Elsevier Science Publishers.
- [32] Hammer WB, Topazian RG, Mc Kinney jr RV, Hulbert SF. Alveolar Ridge Augmentation with Ceramics. *Journal of Dental Research*, Vol. 52(2), (1973) 356-361.
- [33] Hentrich RL, Graves GA, Stein HG, Bajpai PK. An evaluation of inert and resorbable ceramics for future clinical orthopedic applications. *J Biomed Mater Res*, Vol. 5(1), (1971) 25-51.
- [34] Klawitter JJ, Hulbert SF. Application of porous ceramics for the attachment of load bearing internal orthopedic applications. *J Biomed Mater Res*, Vol. 5(6), (1971) 161-229.
- [35] Hulbert SF. *et al.* (1971) Influenza di variazioni compositive su ossa crecenti entro trapianti ceramic porosi di alluminato di calico, *It. trans. de J. Biomed. Mat. Res. Symp.*, 2-161
- [36] Komlev VS, Barinov SM, Orlovskii VP, Kurdyumov SG. Porous Ceramic Granules of Hydroxyapatite. *Refractories and Industrial Ceramics*, Vol. 42(5-6), (2001) 242-244.
- [37] Xiumin Yao, Shouhong Tan, Dongliang Jiang. Improving the properties of porous hydroxyapatite ceramics by fabricating methods. *Journal of Material Science*, Vol. 40(18), (2005) 4939-4942.
- [38] Escobedo JC, Ortiz JC, Almanza JM, Cortés DA. Hydroxyapatite coating on a cobalt base alloy by investment casting. *Scripta Materialia*. Vol. 54(9), (2006) 1611-1615.
- [39] Kalita SJ, Bhatt HA, Dhamne A. MgO–Na₂O–P₂O₅-based sintering additives for tricalcium phosphate bioceramics. *J Am Ceram Soc*, Vol. 89(3), (2006) 875-881.
- [40] Foresti E, Roveri N, Ripamonti P. (1980) Structural studies of magnesium-containing apatites, *Proc. Joint Italo-Swiss Meeting on Crystallography, Crystal Growth, and Material Science*, Trento, Italia.
- [41] Spivak JM, Ricci JL, Logan G, Liu ST. 1986. The structure and properties of hidroxiapatite coatings on metal. In *12th meeting of the society for biomaterials*, p. 13. New York: Wiley.
- [42] White RA, Weber JN, White EW. Replamineform: A New Process for Preparing Porous Ceramic, Metal, and Polymer Prosthetic Materials. *Science*, Vol.176(4037), (1972) 922-924.
- [43] Patel A, Guillemin G, Patat JL (1980) *Proc, 1st World Biomat. Congr.*, Viena. Final Programme, Book of Abstracts, 12-16.
- [44] Azarov GM, Maiorova EV, Oborina MA, Belyakov AV. Wollastonite raw materials and their applications (a review). *Glass and Ceramics*, Vol. 52(9), (1995) 237-240.
- [45] Dufrane D, Delloye C, Mc.Kay I, De Aza PN, De Aza S, Shneider YJ, Anseau M. Indirect Cytotoxicity Evaluation of Pseudowollastonite. *J Mater Sci Mater Med*. Vol. 14(1), (2003) 33-38.

- [46] Maxim LD, McConnell EE. A review of the toxicology and epidemiology of wollastonite. *Inhalation Toxicology*, Vol.17, (2005) 451-466.
- [47] De Aza PN, Guitian F, De Aza S. Bioactivity of wollastonite ceramics: In vitro evaluation. *Scripta Metall Mater*, Vol. 31, (1994) 1001-1005.
- [48] Liu X, Ding C, Chu PK. Mechanism of apatite formation on wollastonite coatings in simulated body fluids. *Biomaterial*, Vol. 25(10), (2004) 1755-1761.
- [49] De Aza PN, Luklinska Z, Anseau MR, Guitian F, De Aza S. Morphological studies of pseudowollastonite for biomedical application. *J Microsc*, Vol. 182, (1996) 24-31.
- [50] Cortés DA, Medina A, Escobedo S, López MA. Biomimetic apatite formation on a CoCrMo alloy by using wollastonite, bioactive glass or hydroxyapatite. *J Mater Sci*, Vol. 40, (2005) 3509-3515.
- [51] Liu X, Ding C. Thermal properties and microstructure of a plasma sprayed wollastonite coating. *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 11(3), (2001) 375-379.
- [52] Yun Y-H, Yun S-D, Park H-R, Lee Y-K, Youn Y-N. Preparation of β -Wollastonite Glass-Ceramics. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, Vol. 10(4), (2002) 205-209.
- [53] Zhao L, Chang J. Preparation and characterization of macroporous chitosan/wollastonite composite scaffolds for tissue engineering. *J Mater Sci Mater Med*, Vol. 15(5), (2004) 625-629.
- [54] Li Xiaoke, Chang Jiang. Preparation and characterization of bioactive collagen/wollastonite composite scaffolds. *J Mater Sci Mater Med*, Vol. 16(4), (2005) 361-365.
- [55] Rentería-Zamarrón D, Cortés-Hernández DA, Bretado-Aragón L, Ortega-Lara W. Mechanical properties and apatite-forming ability of PMMA bone cements. *Materials & Design*, Vol. 30(8), (2009) 3318-3324.
- [56] Suchanek W, Yoshimura M. Processing and properties of hydroxyapatite based biomaterials for use as hard tissue replacement implants. *J Mater Res*, Vol. 13(1), (1998) 94-117.
- [57] Encinas-Romero MA, Aguayo-Salinas S, Valenzuela-García JL, Payán SR, Castellón-Barraza FF. Mechanical and bioactive behavior of hydroxyapatite-wollastonite sintered composites. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol. 7(2), (2010) 164-177.
- [58] Goldman M, Gronsky R, Pruitt L. The influence of sterilization technique and ageing on the structure and morphology of medical-grade ultrahigh molecular weight polyethylene. *J Mater Sci Mater Med*, Vol. 9, (1998) 207-212.
- [59] Noah EM, Chen J, Jiao X, Heschel I, Pallua N. Impact of sterilization on the porous design and cell behaviour in collagen sponges prepared for tissue engineering. *Biomaterials*, Vol. 23, (2002) 2855-2861.
- [60] Takechi M, Miyamoto Y, Momota Y, Yuasa T, Tatehara S, Nagayama M. Effects of various sterilization methods on the setting and mechanical properties of apatite cement. *J Biomed Mater Res*, Vol. 69(B), (2004) 58-63.
- [61] Yu X, Cai S, Xu G, Zhou W, Wang D. Low temperature fabrication of high strength porous calcium phosphate and the evaluation of the osteoconductivity. *J Mater Sci Mater Med*, Vol. 20(10), (2009) 2025-2034.
- [62] Sudhakar KV, Wang J. Fatigue behavior of vitallium-2000 plus alloy for orthopedic applications. *J Materials Engineering and Performance*, Vol. 20(6), (2011) 1023-1027.
- [63] Carrier DD, Newman LS. Pneumoconiosis. En: Nogueira I, editor. *Current Diagnosis & Treatment in Pulmonary Medicine*. EEUU: McGraw-Hill; 2003. p. 325-331.
- [64] Wu SC, Hsu HC, Hsiao SH, Ho WF. Preparation of porous 45S5 bioglass-derived glass-ceramic scaffolds by using rice husk as a porogen additive. *J Mater Sci Mater Med*, Vol. 20(6), (2009) 1229-1236.

Índice de tablas

Tabla 1.1. Diámetro de poros y su respuesta biológica registrada por diversos investigadores.	7
Tabla 3.1. Mediciones hechas a implementos de elaboración de folículos.	31
Tabla 3.2. Composición de investimentos que suplantán capas gruesas.	34
Tabla 3.3. Secuencia de recubrimientos del molde # 3.	39
Tabla 3.4. Bitácora de recubrimientos para moldes a, b y c.	47
Tabla 3.5. Orden y cantidad de reactivos para elaborar 2 litros de solución SBF.	49
Tabla 3.6. Matriz de experimentación para pruebas de bioactividad <i>in vitro</i> .	50
Tabla 4.1. Condiciones de experimentación.	57

Índice de figuras

Figura 3.1. a) Sección transversal de un folículo elaborado en cera por el procedimiento estándar; b) cara transversal de un pin utilizado en la elaboración de folículos; c) diámetro exterior de folículo elaborado en cera.	32
Figura 3.2. Probeta de cera y probeta recubierta con investimento #1. Nótese la mecha utilizada para el descerado tipo veladora.	33
Figura 3.3. Muestra del sello mediante franjas con pincel	36
Figura 3.4. a) Primera capa del investimento # 1 al molde #1, b) Molde # 1 listo para descerar. Nótese el orificio en la parte superior del molde.	37
Figura 3.5. a) Molde # 1 elaborado con el investimento # 1, el cual fue vaciado con una aleación Co-Cr-Mo con adiciones de boro; b) molde # 3 elaborado con investimento # 2 vaciado en cobalto.	39
Figura 3.6. a) Horno de gas; b) muestra folicular de prueba # 1.	42
Figura 3.7. Ejemplo de muestras desceradas para pruebas 3-5.	45
Figura 4.1. a) Difracción de rayos X del polvo A, b) Imagen MEB del polvo A.	53
Figura 4.2. a) Fibras de maíz de 105-149 μm mezcladas con wollastonita, b) Fibras de maíz de 149-212 μm .	54
Figura 4.3. Árbol de cera del molde # 3 con alimentadores secundarios para general orificios auxiliares de descerado, b) Capas de investimento 6/6/7.2, c) Molde listo para descerado tipo veladora, nótese el orificio auxiliar superior.	56
Figura 4.4. a) Sección transversal del árbol vaciado del molde # 1 mostrando fractura en alimentador primario con inclusión cerámica en su centro. Nótese las muestras de condición 2; b) grietas generadas en el mismo alimentador primario.	59
Figura 4.5. Muestras representativas de condiciones 6 y 7-10. a) Muestra correspondiente a la condición 6 con vástagos de pie, b) Muestra correspondiente a la condición 10 con vástagos fundidos y base agrietada.	62
Figura 4.6. a) Condición 11 con vástagos aptos para colada de metal, b) condición 12 con base amorfa y vástagos sobre-sinterizados, c) condición 13 con vástagos definidos no aptos para colada de metal.	63
Figura 4.7. Moldes a, b y c de muestras foliculares listos para descerado.	64
Figura 4.8. a) Matriz de folículos de wollastonita con fibras de maíz de 149-212 μm ; b) folículos con diferentes grados de porosidad.	65
Figura 4.9. Folículos en condición de colada. a-c son folículos de wollastonita; d-f son folículos i; g-i son folículos ii; j-l son folículos desbastados.	66

- Figura 4.10. Imágenes de MEB donde se muestran los 4 folículos de interés. a) Folículo Wollastonita, b) Folículo i, c) Folículo ii, d) Folículo desbastado. 68
- Figura 4.11. a) Imagen de electrones retrodispersados del área entre folículos; b) Misma imagen de electrones secundarios apreciando morfología. 68
- Figura 4.12. a) Imagen MEB a 1500x mostrando varias partículas metálicas; b) Análisis de EDX efectuado a la partícula marcada con la cruz roja en el inciso a). 69
- Figura 4.13. a-b) MEB-EDX de un folículo de wollastonita detectando Zr; c-d) MEB-EDX de superficie fuera de folículos con rastros de Zr. 70
- Figura 4.14. Imagen de partículas de wollastonita sinterizada. 70
- Figura 4.15. Material precipitado sobre folículos. Imágenes obtenidas con estereoscopio. 72
- Figura 4.16. Imágenes de folículos ii. a) Estado de colada, b) semana 1 de prueba *in vitro*, c) semana 2 de prueba *in vitro*, d) semana 3 de prueba *in vitro*. 73
- Figura 4.17. Imágenes MEB de mostrando glóbulos de material precipitado. a) Wollastonita embebida en material precipitado, b) glóbulos de material precipitado encontrados en el centro de la imagen del inciso a). 73
- Figura 4.18. Wollastonita remanente mostrando múltiples partículas metálicas. 74
- Figura 4.19. MEB-EDX mostrando contaminación por Zr y metales en folículos de 1 (a-b), 2 (c-d) y 3 (e-f) semanas de inmersión en SBF. 75

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Vicente Antonio Almada Almanza

Candidato al grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

Tesis: “Estudio de Bioactividad en Aleaciones Co-Cr con Superficies Foliculares”.

El Ing. Vicente Antonio Almada Almanza nació el 17 de Enero de 1986, del Sr. Vicente Antonio Almada Almanza y la Sra. María Cecilia Almanza Palazuelos. Obtuvo el título de Ingeniero Mecánico otorgado por el Instituto Tecnológico de Culiacán en 2009, iniciando en el 2010 la Maestría en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Desarrollo investigación en fundición y biomateriales de uso en implantes ortopédicos.

El Ing. Vicente Almada tiene experiencia en fundición, metalurgia, sinterizado e investigación.