

# Trabajo Fin de Grado

## Grado en Ingeniería de las Tecnologías Industriales

Caracterización microestructural y tribo-mecánica de muestras de Ti6Al4V fabricadas combinando la fusión selectiva por láser y tratamientos termo-químicos de modificación superficial

Autor: Rita Pérez Martínez

Tutor: Yadir Torres Hernández

Francisco José Gotor Martínez

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

Sevilla, 2016





Proyecto Fin de Carrera  
Grado en Ingeniería de las Tecnologías Industriales

**Caracterización microestructural y tribo-mecánica de muestras de  
Ti6Al4V fabricadas combinando la fusión selectiva por láser y  
tratamientos termoquímicos de modificación superficial**

Autor:

Rita Pérez Martínez

Tutor:

Yadir Torres Hernández

Francisco José Gotor Martínez

Profesor titular

Dep. Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2016



Trabajo Fin de Grado: Caracterización microestructural y tribo-mecánica de muestras de Ti6Al4V fabricadas combinando la fusión selectiva por láser y tratamientos termoquímicos de modificación superficial

Autor: Rita Pérez Martínez

Tutor: Yadir Torres Hernández  
Francisco José Gotor Martínez

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

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2016

El Secretario del Tribunal



*Il faut toujours viser la lune, car  
même en cas d'échec, on atterrit  
dans les étoiles*

*Oscar Wilde*



# Agradecimientos

---

La entrega del Trabajo Fin de Grado supone un cierre en una de mis etapas como estudiante de Ingeniería. Los cuatro años vividos en la ETSI han estado llenos de retos, momentos de frustración, de semanas con cuatro horas de sueño al día (con suerte) pero, a la vez, de motivaciones, alegrías y continuo aprendizaje. Sin embargo, sobre todo, he tenido la oportunidad de conocer a personas maravillosas que me han apoyado, animado, que han sido críticos conmigo y, a los que tengo la suerte de poder llamar amigos.

En primer lugar, quiero agradecer a las personas que han hecho posible la realización de este proyecto:

- A mis tutores, Yadir y Fran Gotor, por guiarme este proyecto, por el tiempo y la ayuda que me han prestado. Gracias por darme la oportunidad de conocer y trabajar en el campo de los biomateriales y tratarme como una más del equipo desde el primer momento.
- A Jesús, por la paciencia y por toda la ayuda prestada durante los ensayos experimentales. Gracias.

En la carrera todo cuenta. Cada año, cada proyecto emprendido son experiencias que marcan tanto tu curriculum como tu persona.

- Gracias a mi familia. A mis padres, por apoyarme siempre, con todas las decisiones que he tomado, a la vez que han sabido ser críticos y objetivos a la hora de dar consejos. A Isa, por conocerme mejor que nadie y a Fran, por hacerme reír.
- A trivial. Cada uno diferente, a su manera, ha aportado un “algo” que ha hecho que estos tres años juntos sean de disfrute, incluso las épocas más duras. Los problemas se ven más sencillas si tienes a alguien al lado sufriendo lo mismo y podéis reiros juntos. Una de las cosas más importantes es que aprendes más y mejor cuando otro te plantea su problema y lo resolvéis deduciendo juntos. El hecho de estar de acuerdo en una resolución implica que, con gran seguridad, habréis acertado. Gracias por estar para los buenos, los malos, los peores y los mejores momentos, siempre con una risa o un abrazo por delante.
- A ARUS. Primero, a Jose Luis y Alberto por permitirme formar parte del equipo. ARUS, ¿cómo definirlo? Somos un equipo de estudiantes de la ETSI que cada año comienza el diseño y fabricación de un monoplaza de carreras. Para mí fue en tercero de carrera la primera motivación, el recordatorio de por qué estaba estudiando ingeniería. Es un trabajo de equipo al que le dedicas horas (y cierto sufrimiento) pero encaminado hacia un objetivo común, que emociona alcanzarlo. Enfrentarte a las cosas prácticas te hace aprender muchísimo de lo que será el trabajo futuro. Es una experiencia base, que adquirimos con autoaprendizaje y con los consejos de aquellos que estuvieron antes que nosotros. Gracias por hacer que me encante lo que hago y motivarme cada día.
- A Elena, por hablar conmigo sin palabras, ser crítica, apoyarme sin dudar, estando aquí o en Alemania y ser mi compañera en prácticamente todo estos tres años. Un honor.
- A Jose, por soportarme hasta saber animarme y reír, explicarme hasta la más ridícula duda que se me pueda ocurrir, por estar ahí, escucharme y hacerme feliz.

Gracias a todos. Un placer.



El Ti-6Al-4V es la aleación de titanio más empleada para la fabricación de implantes. En la actualidad, es ampliamente reconocida la necesidad de potenciar métodos de fabricación cada vez más eficientes, que requieran un menor tiempo de manufactura y coste. En este contexto, resalta la técnica de fusión selectiva por láser (SLM).

Por otra parte, en el campo biomédico, es imprescindible mejorar la capacidad de oseointegración de las aleaciones de titanio. Una alternativa es modificar la superficie de contacto entre el implante y el hueso para promover un enlace químico directo: conversión química del titanio, de bioinerte a bioactivo, a través de un tratamiento termoquímico.

En esta investigación se fabrican y caracterizan placas tratadas con los siguientes protocolos sucesivos:

1. Lámina obtenida por SLM (LM)
2. Alivio de tensiones a 750 °C durante 10 minutos (LM-A)
3. Grabado ácido, en solución de 100 ml de HCl y 100 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (LM-AE),
4. Tratamiento con peróxido de hidrógeno, en solución H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 8,8 M y HCl 0,1 M (LM-AE- PT)
5. Tratamiento termoquímico, calentando a 400° durante 1 h (LM-AE- PT-TT).

Se evalúa la microestructura (SEM), composición química (EDX y DRX) y comportamiento termo-mecánico (microindentación y resistencia al rayado) tanto del núcleo como la superficie de las láminas. En el estudio se observa la presencia de óxidos (rutilo y anatasa) en las muestras que han sido sometidas a una atmósfera orgánica o a una solución ácida. Por otra parte, se obtiene una relación directa entre la dureza y la resistencia al rayado:

1. La resistencia al rayado de la superficie aumenta con los distintos tratamientos sucesivos
2. En el núcleo las propiedades tribológicas disminuyen en las muestras sometidas a un tratamiento de alivio de tensiones residuales.



Ti6Al4V is world wide the titanium alloy for bioengineering applications, for instance, implants manufacturing. There is a need to improve manufacturing processes so as to make them more efficient, which implies lower manufacturing time and lower costs. Nowadays, Selective Laser Melting (SLM) is the most outstanding manufacturing process to achieve this aim.

On the other side, it is completely necessary to improve the osseointegration capacity of titanium alloys.

An alternative to achieve this goal is to modify the contact surface between implant and bone, so as to promote a direct chemical bond: a chemical titanium conversion, from bioinert to bioactive, following a thermochemical treatment.

In this study, samples are made and charaterized according to the following treatments, which were applied in a consecutive manner:

1. Rectangular sample, by SLM (LM)
2. Stress relief, 750°C during 10 minutes (LM-A),
3. Acid attack, in acid solution with 100 mL HCl and 100 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (LM-AE)
4. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment, immersed in a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 8,8M and HCl 0,1 M solution (LM-AE-PT)
5. Thermochemical treatment, heating up to 400°C during 1 h (LM-AE-PT-TT).

Bulk and surface microstructure (SEM), chemical composition (EDX and DRX) and thermo-mechanical behaviour (hardness and scratch resistance) are evaluated. After the experimental analysis, we can stand out the presence of oxide particles in the surfaces exposed to an organic atmosphere or to an acid solution (rutile and anatase). Moreover, a direct relation between hardness and scratch resistance is noticed:

1. In the surface, scratch resistance improves after consecutive treatments
2. In the bulk, tribologic properties decrease if the samples have been exposed to a stress relief treatment.



<b>Agradecimientos</b>	<b>ix</b>
<b>Resumen</b>	<b>xi</b>
<b>Abstract</b>	<b>xiii</b>
<b>Índice</b>	<b>xv</b>
<b>Índice de Tablas</b>	<b>xvii</b>
<b>Índice de Figuras</b>	<b>xix</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>xxiii</b>
1.1 <i>Impacto de los biomateriales en la actualidad</i>	<i>xxiii</i>
1.2 <i>El titanio y sus aplicaciones en la bioingeniería</i>	<i>xxv</i>
1.2.1. La oseointegración del titanio	<i>xxvi</i>
<b>Objetivos</b>	<b>xxix</b>
<b>2. Estado del arte</b>	<b>31</b>
2.1. <i>Métodos de fabricación de implantes</i>	<i>31</i>
2.1.1. Métodos de prototipado rápido ( <i>rapid prototyping</i> )	<i>32</i>
2.1.2. Mecanismos de adhesión entre las capas de piezas fabricadas por tecnologías de fabricación aditivas	<i>33</i>
2.1.3. Fusión por haz de electrones ( <i>Electron Beam Melting</i> )	<i>33</i>
2.1.4. <i>Metal Injection Moulding</i> (MIM) y <i>Ceramic Injection Moulding</i> (CIM)	<i>35</i>
2.1.5. Sinterización selectiva por láser (SLS) y Fusión selectiva por Láser (SLM)	<i>37</i>
2.2. <i>Tratamientos de modificación superficial</i>	<i>40</i>
2.2.1. Ataque ácido	<i>41</i>
2.2.2. Tratamientos termoquímicos de modificación superficial	<i>41</i>
<b>3. Materiales y procedimiento experimental</b>	<b>11</b>
3.1. <i>Polvo de Ti-6Al-4V</i>	<i>11</i>
3.2. <i>Reactivos químicos</i>	<i>11</i>
3.2.1. HCl	<i>11</i>
3.2.2. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<i>12</i>
3.2.3. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<i>12</i>
3.3. <i>Procedimiento de fabricación por SLM</i>	<i>13</i>
3.4. <i>Protocolo de modificación</i>	<i>13</i>
3.5. <i>Análisis de fases y composición química</i>	<i>14</i>
3.5.1. Microscopía: SEM ( <i>Scanning Electron Microscope</i> )	<i>15</i>
3.5.2. EDX ( <i>Energy Dispersive X-ray</i> )	<i>16</i>
3.5.3. Difracción por Rayos X (DRX)	<i>16</i>
3.6. <i>Caracterización tribo-mecánica</i>	<i>17</i>
3.6.1. Microindentaciones	<i>17</i>
3.6.2. Curvas tensión – deformación	<i>18</i>
3.6.3. Resistencia al rayado: <i>Scratch-test</i>	<i>19</i>
<b>4. Resultados y discusión</b>	<b>23</b>
4.1. <i>Morfología, distribución granulométrica y caracterización de las superficies de las probetas</i>	<i>23</i>

4.1.1. Protuberancias: partículas de Ti-6Al-4V en la superficie de la muestra	23
4.1.2. Superficie: formación de óxidos de titanio	26
4.2. <i>Composición química: EDX y DRX</i>	29
4.2.1. EDX	29
4.2.2. DRX	33
4.3. <i>Dureza de las superficies: ensayo de microindentación</i>	34
4.4. <i>Curvas de compresión</i>	35
4.5. <i>Rugosidad superficial</i>	37
4.5.1. Rugosidad de las superficies.	37
4.5.2. Rugosidad tras <i>Scratch-test</i> 1N	39
4.5.3. Rugosidad superficial tras <i>Scratch-test</i> 20N	41
4.5.4. Comparativa de las rugosidades tras los ensayos de rayado a 1 N y a 20 N de carga constante	44
4.6. <i>Recuperación elástica: scratch-test a 20 N</i>	45
<b>5. Conclusiones</b>	<b>51</b>
<b>6. Trabajos futuros</b>	<b>53</b>
<b>Referencias</b>	<b>55</b>

# ÍNDICE DE TABLAS

---

Tabla 1. Comparativa del Módulo de Young y densidades	xxiv
Tabla 2 Valores máximos de la composición química de los grados de Ti [9]	xxvi
Tabla 3. Propiedades mecánicas de los distintos grados del titanio [10]	xxvi
Tabla 4 Comparativa de las características y propiedades de los métodos termoquímicos de modificación superficial	46
Tabla 5 Propiedades del HCl	12
Tabla 6 Propiedades del H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12
Tabla 7 Parámetros del ensayo de scratch a 1 N	20
Tabla 8 Parámetros del ensayo de <i>scratch</i> a 20 N	21
Tabla 9 Composición química de las superficies de las muestras de Ti-6Al-4V	29
Tabla 10 Dureza Vickers de cada una de las muestras ante diferentes cargas de indentación	35
Tabla 11 Tabla comparativa propiedades mecánicas [72]	36
Tabla 12 Rugosidad superficial antes del ensayo de rayado	39
Tabla 13 Rugosidad superficial tras el ensayo de rayado a 1 N	41
Tabla 14 Rugosidad superficial tras el ensayo de rayado a 20 N	44



# ÍNDICE DE FIGURAS

---

Ilustración 1 Pirámide de la población española [1]	xxiii
Ilustración 2 Curva tensión-deformación	xxiv
Ilustración 3 Análisis numérico de fijadores para tratamiento de fracturas próximas al fémur mediante FEM [78]	xxv
Ilustración 4 Análisis de esfuerzos mediante FEM [77]	xxv
Ilustración 5 Límite elástico en función de la temperatura para aleaciones de titanio [79]	xxvi
Ilustración 6. Volumen de material necesario para mecanizado y sinterización [35]	31
Ilustración 7. Procedimiento de prototipado rápido [35]	32
Ilustración 8. Equipo para EBM ( <i>Electron Beam Melting</i> ) [76]	34
Ilustración 9. Gráfico de volumen de producción anual para piezas de diferentes geometrías para diferentes procesos de fabricación [80]	35
Ilustración 10. Proceso de fabricación mediante MIM o CIM [35]	36
Ilustración 11 Descripción del equipo de fabricación por MIM [81]	36
Ilustración 12. Equipo e instalaciones para la fabricación de piezas por MIM	36
Ilustración 13. Fusión selectiva por láser (SLM) [29]	38
Ilustración 14. Verificación simultánea a la fabricación de piezas por SLM [41]	38
Ilustración 15 Transformación alotrópica del titanio cp [9]	42
Ilustración 16 Diagrama de fases de aleaciones del titanio y elementos estabilizadores [9]	42
Ilustración 17 Formación de capas tras la oxidación termoquímica	43
Ilustración 18 Morfología y distribución granulométrica de los polvos de Ti-6Al-4V	11
Ilustración 19 Equipo SLM 250 <sup>HL</sup> (Solutions GmbH)	13
Ilustración 20 Equipo de microindentación Shimadzu Micro-Vickers (modelo HMV-G)	17
Ilustración 21 Curva Fuerza-deformación [69]	18
Ilustración 22 Equipo MicroTest (MTR3)	19
Ilustración 23 Morfología y distribución granulométrica de los polvos de Ti-6Al-4V	23
Ilustración 24 Morfología y distribución granulométrica de la muestra LM	24
Ilustración 25 Morfología y distribución granulométrica de la muestra LM-A	24
Ilustración 26 Morfología y distribución granulométrica de la muestra LM-AE	24
Ilustración 27 Morfología de la muestra LM-AE-PT	25
Ilustración 28 Morfología de la muestra LM-AE-PT-TT	25
Ilustración 29 Detalle protuberancias LM 500x	26
Ilustración 30 Detalle protuberancias LM-A 500x	26
Ilustración 31 Detalle protuberancias LM-AE 500x	26
Ilustración 32 Detalle protuberancias LM-AE-PT 500x	26

Ilustración 33	Detalle protuberancias LM-AE-PT-TT 500x	26
Ilustración 34	TiO <sub>2</sub> en superficie de LM 10x	27
Ilustración 35	TiO <sub>2</sub> en superficie de LM 20x	27
Ilustración 36	TiO <sub>2</sub> en superficie de LM-A 10x	27
Ilustración 37	TiO <sub>2</sub> en superficie de LM-A 20x	27
Ilustración 38	TiO <sub>2</sub> en superficie de LM-AE 10x	27
Ilustración 39	TiO <sub>2</sub> en superficie de LM-AE 20x	27
Ilustración 40	TiO <sub>2</sub> en superficie de LM-AE-PT 10x	27
Ilustración 41	TiO <sub>2</sub> en superficie de LM-AE-PT 20x	27
Ilustración 42	TiO <sub>2</sub> en superficie de LM-AE-PT-TT 10x	28
Ilustración 43	TiO <sub>2</sub> en superficie de LM-AE-PT-TT 20x	28
Ilustración 44	TiO <sub>2</sub> en superficie pulida de muestra LM	28
Ilustración 45	TiO <sub>2</sub> en superficie pulida de muestra LM	28
Ilustración 46	TiO <sub>2</sub> en superficie pulida de muestra con tratamiento de modificación superficial 10x	28
Ilustración 47	TiO <sub>2</sub> en superficie pulida de muestra con tratamiento de modificación superficial 20x	28
Ilustración 48	EDX <i>Bulk</i> (superficie cortada)	30
Ilustración 49	EDX superficie LM	31
Ilustración 50	EDX superficie LM-A	31
Ilustración 51	EDX Superficie LM-AE	32
Ilustración 52	EDX Superficie LM-AE-PT	32
Ilustración 53	EDX Superficie LM-AE-PT-TT	33
Ilustración 54	Difracción por rayos X (DRX)	34
Ilustración 55	Rugosidad superficial de las muestras modificadas superficialmente (prepalpación)	37
Ilustración 56	Comparativa rugosidad de LM frente al <i>bulk</i>	37
Ilustración 57	Comparativa rugosidad de LM-A frente al <i>bulk</i>	38
Ilustración 58	Comparativa rugosidad de LM-AE frente al <i>bulk</i>	38
Ilustración 59	Comparativa rugosidad de LM-AE-PT frente al <i>bulk</i>	38
Ilustración 60	Comparativa rugosidad de LM-AE-PT-TT frente al <i>bulk</i>	38
Ilustración 61	Comparativa rugosidad de LM frente al <i>bulk</i> tras <i>Scratch-test</i> 1 N	39
Ilustración 62	Comparativa rugosidad de LM-A frente al <i>bulk</i> Ti-6Al-4V tras el <i>Scratch-test</i> 1 N	40
Ilustración 63	Comparativa rugosidad de LM- AE frente al <i>bulk</i> Ti-6Al-4V tras el <i>Scratch-test</i> 1 N	40
Ilustración 64	Comparativa rugosidad de LM-AE-PT frente al <i>bulk</i> tras <i>Scratch-test</i> 1 N	40
Ilustración 65	Comparativa rugosidad de LM-AE-PT-TT frente al <i>bulk</i> tras <i>Scratch-test</i> 1 N	40
Ilustración 66	Comparativa rugosidad de LM frente al <i>bulk</i> tras <i>Scratch-test</i> 20 N	41
Ilustración 67	Comparativa rugosidad de LM-A frente al <i>bulk</i> tras <i>Scratch-test</i> 20 N	41
Ilustración 68	Comparativa rugosidad de LM-AE frente al <i>bulk</i> tras <i>Scratch-test</i> 20 N	42
Ilustración 69	Comparativa rugosidad de LM-AE-PT frente al <i>bulk</i> tras <i>Scratch-test</i> 20 N	42
Ilustración 70	Comparativa rugosidad de LM-AE-PT-TT frente al <i>bulk</i> tras <i>Scratch-test</i> 20 N	42
Ilustración 71	Bulk Ti-6Al-4V 40x	43

Ilustración 72	Scratch 20 N Bulk T-6Al-4V 100x	43
Ilustración 73	Scratch 20 N Bulk Ti-6Al-4V 180x	43
Ilustración 74	Scratch 20 N LM 40x	43
Ilustración 75	Scratch 20 N LM 100x	43
Ilustración 76	Scratch 20 N LM 180x	43
Ilustración 77	Scratch 20 N LM-A 40x	43
Ilustración 78	Scratch 20 N LM-A 100x	43
Ilustración 79	Scratch 20 N LM-A 180x	43
Ilustración 80	Scratch 20 N LM-AE 40x	43
Ilustración 81	Scratch 20 N LM-AE 100x	43
Ilustración 82	Scratch 20 N LM-AE 180x	43
Ilustración 83	Scratch 20 N LM-AE -PT 40x	43
Ilustración 84	Scratch 20 N LM_AE-PT 100x	43
Ilustración 85	Scratch 20 N LM-AE-PT-TT 180x	43
Ilustración 86	Scratch 20 N LM-AE -PT-TT 40x	44
Ilustración 87	Scratch 20 N LM-AE-PT-TT 100x	44
Ilustración 88	Scratch 20 N LM-AE-PT-TT 180x	44
Ilustración 89	Recuperación elástica del <i>scratch-test</i> 1N en LM-AE	45
Ilustración 90	Recuperación elástica del <i>scratch-test</i> 1 N en LM-AE-PT	45
Ilustración 91	Recuperación elástica del <i>scratch-test</i> 1 N en LM-AE-PT-TT	46
Ilustración 92	Penetración en el <i>scratch-test</i> a 20 N	46
Ilustración 93	Recuperación elástica del bulk tras <i>scratch-test</i> 20 N	46
Ilustración 94	Recuperación elástica de LM tras <i>scratch-test</i> 20N	47
Ilustración 95	Recuperación elástica de LM-A tras <i>scratch-test</i> 20N	47
Ilustración 96	Recuperación elástica de LM-AE tras <i>scratch-test</i> 20N	47
Ilustración 97	Recuperación elástica de LM-AE-PT tras <i>scratch-test</i> 20N	48
Ilustración 98	Recuperación elástica de LM-AE-PT-TT tras <i>scratch-test</i> 20N	48



# 1 INTRODUCCIÓN

## 1.1 Impacto de los biomateriales en la actualidad

El desarrollo de este proyecto y del estudio que se ha llevado a cabo se justifica debido al papel fundamental que desempeñan los biomateriales en el sector biomédico en la actualidad. Según la Conferencia de Consenso de la Sociedad Europea de Biomateriales su definición sería: “material diseñado para actuar interfacialmente con sistemas biológicos con el fin de evaluar, tratar, aumentar o reemplazar algún tejido, órgano o función del cuerpo” [1].

La sociedad contemporánea es fruto de los avances que se han producido a lo largo de los siglos. En concreto, a lo largo de la segunda mitad del siglo XX, los avances en el sector tecnológico han producido una considerable mejora del nivel y calidad de vida. Nos encontramos en una sociedad del bienestar, donde estamos sometidos continuamente a un intenso estrés, trabajo continuo y, en consecuencia, descuidamos la condición física. Esto es perjudicial para el desarrollo psico-motriz de todos los habitantes.

El envejecimiento de los huesos y de partes del organismo es una realidad inevitable a pesar de los descubrimientos en el sector de la medicina y biología. A medida que pasan los años, los huesos y músculos se desgastan, ocasionando el dolor al individuo. Este hecho, unido a la inversión de la pirámide de la población que se está produciendo debido al aumento de la calidad de vida, justifica la necesidad de desarrollo y fabricación de implantes y prótesis, y de encontrar métodos más eficientes de fabricación. En la siguiente figura se puede observar la estructura de la población en la década de los 70, en la actualidad y una previsión para 2050 [2],

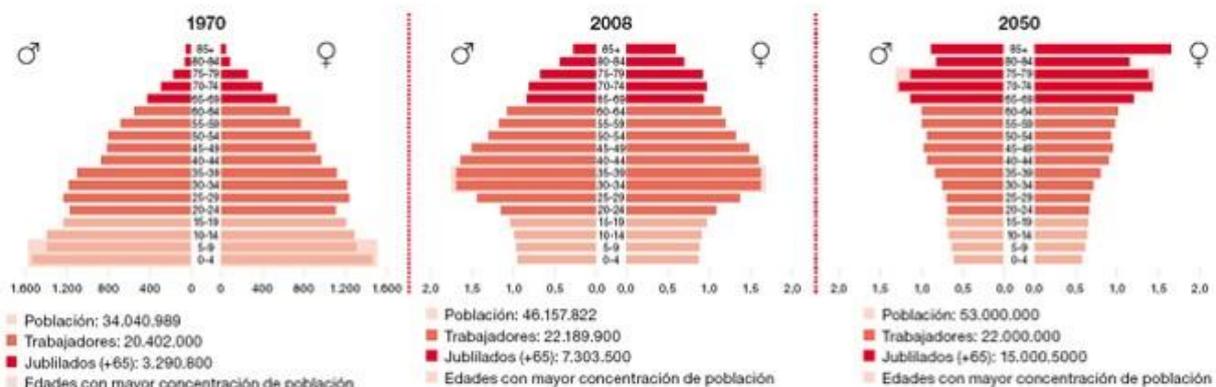


Ilustración 1 Pirámide de la población española [1]

La producción de implantes se centra mayoritariamente hoy en día en el sector dental y en la sustitución parcial y total de articulaciones como son el hombro, cadera y codo. Fundaciones como SEPA (Fundación Española de Periodoncia e Implantes Dentales) promueven la educación, investigación, prevención y tratamiento en materias de implantes y salud bucodental. Los objetivos principales de estos implantes son [3]:

- Reponer el miembro disfuncional con una estabilidad igual o incluso superior al natural.
- Conseguir que el implante cumpla la función adecuada, sin que pierda volumen por reabsorción. De este modo, se evita el deterioro de los tejidos orgánicos.

Las estadísticas muestran que, por ejemplo, en Estados Unidos, el número de implantes anuales asciende desde las últimas décadas. Aproximadamente 2 millones de implantes son insertados cada año [4]. El principal aspecto que hay que controlar en cada inserción es la posible infección del injerto (suele producirse en el 5% de los pacientes tratados [4]), lo que requiere su inmediata extracción. Esta operación es bastante difícil y poco asequible económicamente.

Por este motivo, uno de los factores fundamentales es encontrar materiales adecuados para la fabricación de

los implantes. Es necesario tener en cuenta que hay que enfocar los estudios con el objetivo de encontrar materiales tratados que posean propiedades semejantes a los huesos junto con los que vaya a trabajar, para que su presencia no influya negativamente sobre los del alrededor. Sin embargo, existe una enorme variedad de huesos, con diferentes propiedades mecánicas. De hecho, cada hueso posee una determinada porosidad, sección mínima y, por tanto, diferente resistencia mecánica y Módulo de Young. En la siguiente imagen se puede apreciar la diferencia de resistencia mecánica en la curva tensión-deformación del hueso trabecular y cortical.

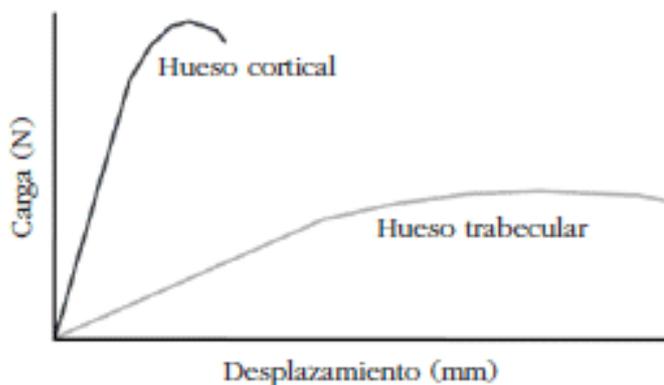


Ilustración 2 Curva tensión-deformación

Los biomateriales que pueden emplearse en el cuerpo humano pertenecen a tres grandes familias: metales (aceros inoxidable, aleaciones de cobalto, de titanio), cerámicos (óxido de aluminio, circonia, fosfatos de calcio) y polímeros naturales y sintéticos [5].

Las propiedades mecánicas de algunos materiales quedan recogidas en la siguiente tabla [6]:

Material	Módulo de Young (GPa)	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	Relación Peso-resistencia
Cartílago	0,024	*	*
Tendón	0,6	*	*
Hueso (fresco)	21	*	*
Aleaciones de aluminio	70	2710	38,71
Magnesio	45	1738	38,62
Aleaciones de Magnesio	42	~1738	41,38
Acero	210	7800	37,14
Titanio	107	4507	42,12
Níquel	22	8908	404,9
Plomo	18	11340	630

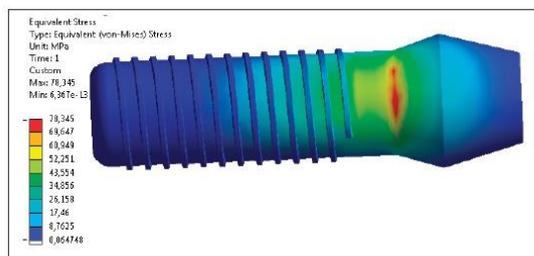
Tabla 1. Comparativa del Módulo de Young y densidades

El titanio puro es, en la actualidad, el biomaterial por excelencia, debido a sus excepcionales propiedades: presenta buena resistencia ante la corrosión y elevadas propiedades mecánicas a la vez que una proporción peso/resistencia relativamente baja (debido a su baja densidad), en comparación con otros materiales, como el níquel o el plomo. En adición, es el cuarto material más abundante en la Tierra, después de aluminio, hierro y

magnesio [7] (hay 20 veces más titanio que cromo, 30 veces más que Níquel y 60 veces más que cobre). Sin embargo, la obtención y trabajo de este material es más costosa.

La principal desventaja es, por otra parte, la discrepancia en el valor del Módulo de Young (21 GPa en el hueso fresco frente a 107 GPa del titanio). Esta diferencia ocasiona que el implante de titanio soporte más carga que el hueso natural, de modo que este último deje de soportar esfuerzo. Este fenómeno se conoce como apantallamiento de tensiones, y puede ser la causa de reabsorción ósea debido a los esfuerzos que se generan en la interfaz de contacto.

Por este motivo, se realizan múltiples análisis en elementos finitos para determinar las propiedades de la prótesis tanto individualmente como en conjunto con el hueso. Algunos de estos análisis pueden observarse en las figuras que se presentan a continuación.



a)

Ilustración 4 Análisis de esfuerzos mediante FEM [77]

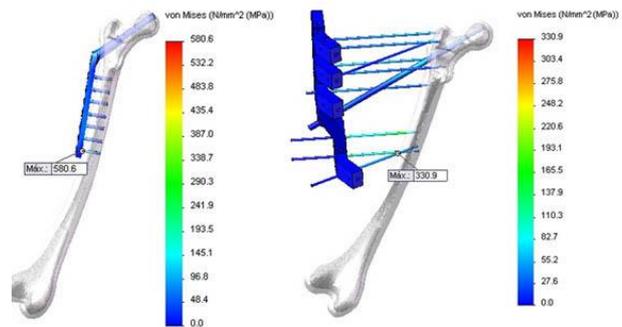


Ilustración 3 Análisis numérico de fijadores para tratamiento de fracturas próximas al fémur mediante FEM [78]

Las características generales que todo implante debe poseer se exponen a continuación:

- Poseer buenas propiedades mecánicas: elevada resistencia mecánica, a fatiga y elevada dureza.
- Baja conductividad térmica y eléctrica.
- Ser bioactivo.

La mayoría de los materiales empleados para fabricar implantes son metálicos, recubiertos con una capa de óxido estable. Por tanto, al estar en contacto con el hueso humano no permiten la formación de ningún tipo de unión entre ambos. Estos materiales se denominan bioinertes. Entre ellos destacan la alúmina, la zirconia y el titanio. En concreto, en la superficie del titanio, tiende a formarse una delgada capa de óxido estable ( $\text{TiO}_2$ ) de manera natural, al interactuar con la atmósfera.

Sin embargo, a la hora de garantizar la correcta aceptación del implante, el material debe tener capacidad de reaccionar con el tejido adyacente y de formar enlaces químicos directamente. Estos materiales se denominan bioactivos, y actualmente, se está modificando la superficie de materiales bioinertes para que resulten bioactivas, favoreciendo la oseointegración [1].

- Ser biocompatible.

El concepto de biocompatibilidad fue introducido en la década de los 50 por el catedrático sueco Peringvar Branemark cuando experimentaba con implantes de titanio en huesos de conejo. Los experimentos en huesos humanos comenzarían diez años más tarde, y continúan hasta hoy en día [8].

El hecho de ser biocompatible implica que el implante sea capaz de cumplir las funciones de miembro natural, estando en contacto con el tejido orgánico, de manera segura.

## 1.2. El titanio y sus aplicaciones en la bioingeniería

El titanio es el biomaterial universalmente empleado para la fabricación de prótesis e implantes por excelencia.

Sin embargo, para optimizar resultados, se ha de determinar la composición química más eficiente. El titanio se clasifica en diferentes grados (Tabla 2). Al aumentar el grado aumentan las impurezas y la resistencia mecánica, mientras que la ductilidad y la resistencia a la corrosión disminuyen [9].

	N max	C max	H max	Fe max	O max	Ti
<b>Ti c.p. grado I</b>	0,03	0,10	0,0125	0,20	0,18	Balance
<b>Ti c.p. grado II</b>	0,03	0,10	0,0125	0,30	0,25	Balance
<b>Ti c.p. grado III</b>	0,05	0,10	0,0125	0,30	0,35	Balance
<b>Ti c.p. grado IV</b>	0,05	0,10	0,0125	0,50	0,40	Balance

Tabla 2 Valores máximos de la composición química de los grados de Ti [9]

Por este motivo, en los últimos años se están desarrollando estudios centrados en aleaciones como el Ti-6Al-4V, también conocida como Ti grado 5 (90% titanio, 6% aluminio, 4% vanadio), con mejores propiedades físicas y mecánicas que el titanio puro.

Las propiedades mecánicas de los distintos grados de titanio se muestran en la siguiente tabla (Ti grado 1 es prácticamente el material puro y, a medida que aumenta el grado, aumentan las impurezas de óxidos y vanadio). Se ha tomado el valor de referencia de ASM Aeroespacial Specification Metals Inc [10].

Material	$\sigma_y$ (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	E tracción (GPa)	E compresión (GPa)	G (GPa)	$\epsilon$ (%)	$\nu$
<b>Ti grado 1</b>	170-310	240	105	110	45	24	0,37
<b>Ti grado 2</b>	275-410	344	105	110	45	20	0,37
<b>Ti grado 3</b>	377-520	440	105	110	45	18	0,37
<b>Ti grado 4</b>	480-552	550	105	110	40	15	0,37
<b>Ti-6Al-4V</b>	880	950	113,8	113,8	44	14	0,342

Tabla 3. Propiedades mecánicas de los distintos grados del titanio [10]

Las propiedades mecánicas son siempre función de la temperatura. En el siguiente gráfico se puede observar la evolución del límite elástico de diferentes aleaciones de titanio al variar la temperatura.

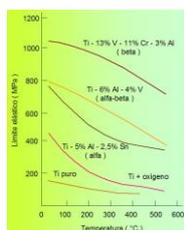


Ilustración 5 Límite elástico en función de la temperatura para aleaciones de titanio [79]

### 1.2.1. La oseointegración del titanio

La oseointegración es la capacidad de adaptación funcional de un implante en los tejidos orgánicos. Se define

como el contacto directo entre implante y tejido óseo, sin el desarrollo de tejido fibroso en la interfase. El término fue introducido por Branemark, y lo describe como “*la conexión directa y funcional entre hueso vivo, ordenado, y la superficie de un implante sometido a carga*” [11]. El éxito de dicho proceso depende fundamentalmente de la cicatrización y de la remodelación del tejido óseo. Éstos están condicionados por dos procesos previos:

1. La osteoinducción: proceso por el cual las células madres se diferencian en células osteogénicas, que componen el tejido óseo.
2. La osteoconducción: proceso por el cual el material implantado ofrece una matriz para el crecimiento de células óseas progenitoras desde los márgenes del defecto. Dicho material puede ser permanente o reabsorbible. El material osteoconductor puro no forma hueso de una forma intrínseca, su osificación no es endocoral y la formación de hueso siempre comienza en la periferia.

Los principales problemas y aspectos a tener en cuenta para permitir la correcta oseointegración son:

- El apantallamiento de tensiones: el Módulo de Young de los metales es en general superior al del hueso humano, por lo que tiende a absorber y soportar todos los esfuerzos, disminuyendo la actividad del hueso inicial. Esto puede conducir a la reabsorción ósea de tejidos, provocando la separación del implante. Una técnica para reducir este inconveniente es la fabricación y empleo de titanio poroso, reduciendo las propiedades mecánicas del implante y asemejándolas a las del hueso natural. [12].

Los implantes deberán adaptarse correctamente a las diferentes solicitudes de carga. Por ejemplo, los implantes de caderas y rodilla están sometidos a mayores esfuerzos que los implantes dentales y el Módulo de Young de los huesos contiguos también difiere, por lo que la selección del material y porosidad deberá tener en cuenta la función que va a desarrollar.

- La creación de una interfase bioactiva, que permita la correcta adsorción de proteínas y regule el desarrollo de los osteoblastos. Los osteoplastos son células del hueso encargadas de sintetizar la matriz ósea, lo que condiciona el crecimiento del hueso.

Los estudios realizados relacionados con esta temática muestran que la bioactividad está condicionada por la presencia de compuestos como la hidroxiapatita [13] [14] [15]. La formación de hidroxiapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) se puede estimular tratando la superficie con NaOH o con  $\text{TaCl}_5$  [16] y posteriormente calentando, lo que produce titanatos de sodio ( $\text{Na}_4\text{Ti}$ ) [13].

En 1981, Albrektsson propuso una serie de factores esenciales que afectan a la oseointegración [17]:

- El material del implante.
- La calidad superficial del implante.
- El diseño macroscópico y dimensional del implante.
- El estado del hueso receptor.
- La técnica quirúrgica.

El éxito de la implantación está altamente influenciado por las condiciones de la interfase implante-hueso, pues es la principal responsable de la calidad de adhesión de las células. Existen diversos factores que influyen notablemente en su desarrollo, entre ellos:

- La composición química [18].
- La energía superficial: en numerosos estudios [19] [20] [21] se ha intentado identificar el efecto que tienen los diferentes tratamientos superficiales sobre este parámetro. En concreto, se ha demostrado que el ataque ácido aumenta la energía superficial de la zona tratada, lo que es beneficioso para la oseointegración. En la actualidad, los ácidos más empleados son el ácido fosfórico (para implantes dentales), el ácido sulfúrico y el ácido clorhídrico.
- La rugosidad superficial [18] [22]: la oseointegración del implante a corto y medio plazo se ve favorecida por la presencia de una superficie de una rugosidad micrométrica [20]. De acuerdo con estudios experimentales [23], esto está relacionado con la presencia en la superficie del implante de microrrugosidades, que aumentan la diferenciación celular y favorecen la adhesión celular.

La biocompatibilidad debe desarrollarse tanto a escala micrométrica como nanométrica, pues los huesos contienen múltiples estructuras nanométricas. En consecuencia, es necesario analizar también la rugosidad nanométrica [5]. Esta medida es más difícil de obtener, porque queda oculta por la rugosidad micrométrica, de mayor escala.

- El coeficiente de fricción: para evitar el movimiento y la separación del implante es necesario un alto coeficiente de fricción, lo que aumentará la fijación en el hueso receptor [13].
- La porosidad interconectada: facilita el transporte sanguíneo y de nutrientes, permitiendo el crecimiento óseo [13].

Por tanto, es objeto de la Ingeniería de los biomateriales modificar las características topográficas y de reactividad de la superficie, para optimizar los resultados.

# OBJETIVOS

---

La justificación del desarrollo de este proyecto se encuadra en la situación expuesta en la introducción. La finalidad es evaluar el efecto de diferentes tratamientos de modificación superficial aplicados tras la fabricación de cinco muestras por el mismo proceso y en las mismas condiciones de manufactura. De esta manera, será posible determinar la influencia negativa o beneficiosa que tienen sobre los parámetros que potencian la bioactividad y la oseointegración, a fin de encontrar los tratamientos óptimos a aplicar sobre la superficie del implante que estará en contacto con el hueso.

Las muestras han sido fabricadas por fusión selectiva por láser (SLM). A continuación, se han aplicado diferentes tratamientos termoquímicos sobre su superficie, consecutivos, para determinar el cambio de las propiedades mecánicas y tribológicas inducidas por cada uno de ellos. Para ello se ha llevado a cabo un análisis microestructural y tribológico de cinco muestras. El objetivo es determinar la influencia y beneficios aportados por cada uno de ellos, a fin de contribuir al estudio del tratamiento óptimo de la zona de la interfase hueso-implante.

Los principales elementos a determinar son:

- La posible presencia de fases bioactivas sobre la superficie de las muestras. Éstas serían responsables de una mejora en la biocompatibilidad del implante, evitando la formación de tejido fibroso que dificultase la oseointegración. En concreto, sería beneficiosa la presencia de anatasa y rutilo (fases de óxido), por lo que se someterá a las muestras a tratamientos termoquímicos en una atmósfera orgánica.
- La posible reducción del vanadio y del aluminio en la composición química de la superficie de las muestras. El vanadio es un elemento nocivo para el ser humano, por lo que una reducción del porcentaje sería beneficioso para la salud humana.
- Determinar la variación de las propiedades tribomecánicas en función de los sucesivos tratamientos, a fin de conseguir una superficie porosa con óptimas propiedades mecánicas.
- Determinar la variación de resistencia al rayado y recuperación elástica de la aleación sin tratar, fabricada por SLM y tras someterla a los sucesivos tratamientos.
- Estudiar la variación del coeficiente de fricción: un coeficiente de fricción mayor garantiza un menor movimiento del implante, disminuyendo las probabilidades de separación.
- Caracterización microestructural y topográfica de cada una de las muestras.



## 2. ESTADO DEL ARTE

### 2.1. Métodos de fabricación de implantes

Los métodos de fabricación de implantes en la actualidad son muy diversos. La búsqueda de los métodos más eficientes, que requieran un menor tiempo y coste de manufactura, está en pleno desarrollo. Con el objeto de diseñar implantes cuya estructura sea lo más similar posible al tejido óseo humano, con diferentes grados de porosidad, se intentará trabajar controlando las siguientes variables [24]:

- Tamaño de poro
- Distribución de poros
- Interconectividad

Lo ideal sería obtener una estructura con porosidad completa e uniforme. Esto depende del método de fabricación. Una de las mejores formas para lograr este objetivo es modelar el componente con los polvos metálicos fundidos [24].

Los métodos de fabricación pueden clasificarse inicialmente en cuatro grandes grupos [25]:

- Tecnologías sustractivas: requieren el desbaste de un bloque de partida hasta generar el modelo. Por ejemplo, el mecanizado.
- Tecnologías conformativas: requieren el empleo de un molde o utillaje para a partir de ahí fabricar el diseño.
- Tecnologías de unión: permiten la generación de piezas 3D a partir de la unión de 2 o más elementos de forma física, química o mecánica. Por ejemplo, la soldadura o el empleo de adhesivos.
- Tecnologías aditivas: permite fabricar el modelo directamente a partir de información electrónica (software CAD 3D) mediante la adición, capa a capa, de material metálico, polimérico o cerámico.

Si comparamos los métodos más convencionales de obtención de las geometrías de los implantes (como el mecanizado) con la industria de los polvos, se observa una notable diferencia en el coste de fabricación. En el siguiente gráfico se puede observar los gastos referidos al material necesario en cada supuesto.

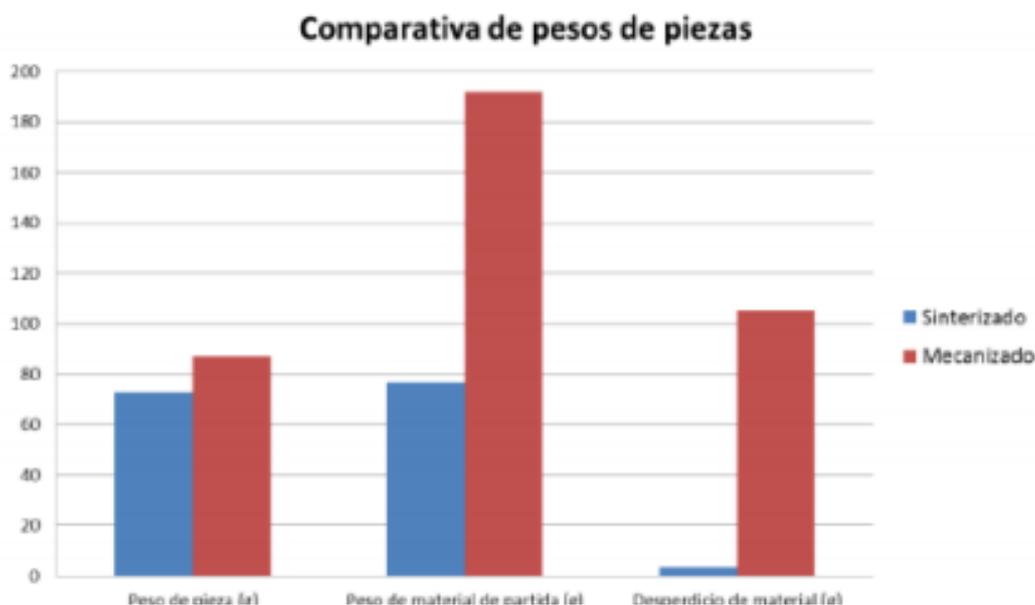


Ilustración 6. Volumen de material necesario para mecanizado y sinterización [35]

El material de partida en el mecanizado es una proforma inicial, de dimensiones superiores a las del implante, lo que supone un enorme desperdicio de material. En contra, durante la sinterización, se modela la geometría “en verde”, con los polvos sin compactar y, a continuación se introducen en un horno a una temperatura ligeramente inferior a la de su punto de fusión. De esta manera, la pieza adquiere las propiedades mecánicas finales, que son función de los distintos parámetros de sinterización, a saber: temperatura máxima de exposición, tiempo de sinterizado, velocidad de calentamiento y enfriamiento y la atmósfera de trabajo, que generalmente suele ser atmósfera inerte o incluso vacío.

Los métodos más eficientes, en la actualidad, son por este motivo los denominados métodos de prototipado rápido (*rapid prototyping*), donde se modela la geometría 3D en programas CAD. A continuación, mediante diferentes procesos de fabricación aditiva, capa a capa, se genera la geometría deseada. Las principales ventajas de estos métodos se exponen a continuación:

- Máximo ahorro de material, lo que resulta de gran interés sobre todo con los materiales más caros, como es el titanio [26]. De acuerdo con las estadísticas, se reduce el desperdicio en un 40 % y aproximadamente el 95-98 % de material sobrante (aplicado capa a capa, no empleado) es reutilizado [27] [28].
- La posibilidad de generar geometrías de gran complejidad, con completa flexibilidad en el diseño y construcción del producto, aumentando igualmente la precisión.
- La reducción del tiempo de manufactura. [29]

Las ventajas anteriores resultan de especial utilidad para la fabricación de grandes producciones en serie (*rapid manufacturing*), de ahí el interés en optimizar los métodos.

### 2.1.1. Métodos de prototipado rápido (*rapid prototyping*)

Los métodos de prototipado rápido consisten en la fabricación del implante a partir de una geometría tridimensional en software CAD, como CATIA o *Solidworks*. A partir del modelo 3D se genera el formato .stl, que guarda las superficies del contorno generando un mallado triangular del modelo [29] y, posteriormente es utilizado para la generación de la pieza mediante un proceso de fabricación aditiva.

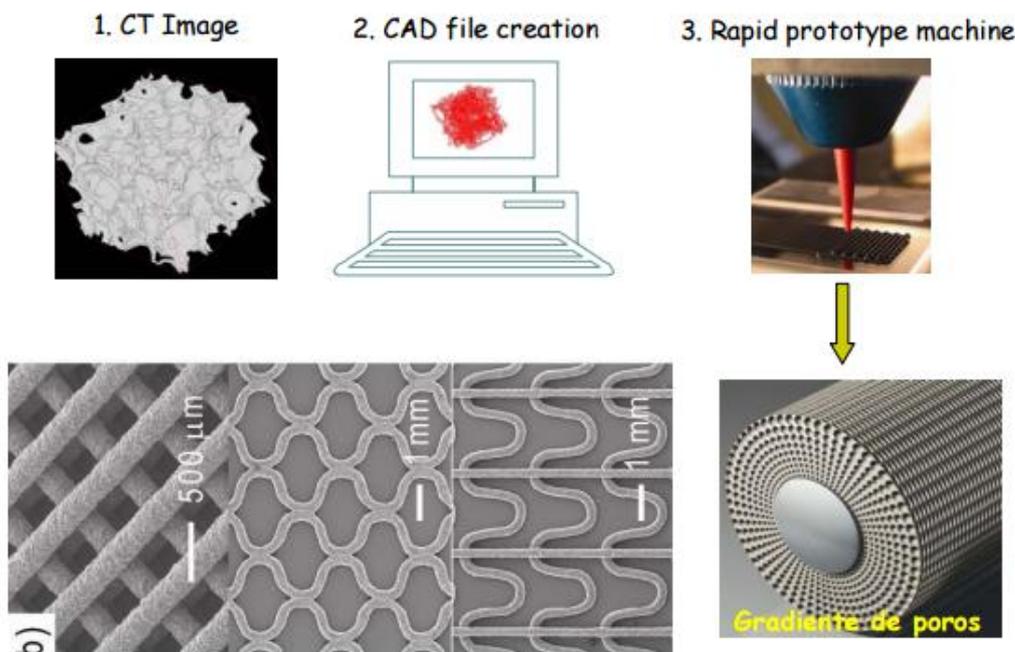


Ilustración 7. Procedimiento de prototipado rápido [35]

La ventaja de este tipo de fabricación es que permite obtener la pieza final sin necesidad de utillajes ni proformas iniciales, sino directamente a partir de un archivo informático. Debido a esto, la velocidad de

producción se incrementa, reduciendo igualmente los costes. Por este motivo, desde mediados del siglo XX se aboga por la inversión en este tipo de tecnologías, de cara a una rápida amortización.

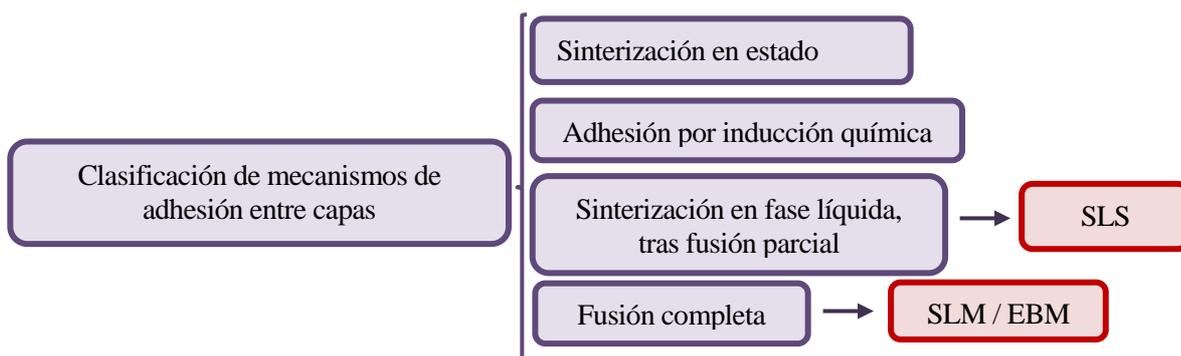
Por otra parte, la estructura interna de la pieza puede ser modificada fácilmente. Al ser el contorno de la pieza la única información fijada que reciben los programas para el prototipado rápido, la geometría de la estructura interna puede modificarse, variando el espesor de capa, el movimiento del cabezal del haz incidente, la separación entre las incidencias, el tiempo de aplicación del haz y la potencia. Todos estos factores suponen una enorme variabilidad en las propiedades que tendrá el producto final.

### 2.1.2. Mecanismos de adhesión entre las capas de piezas fabricadas por tecnologías de fabricación aditivas

Uno de los aspectos fundamentales de las tecnologías de fabricación aditivas capa a capa es la cohesión entre las distintas secciones. Las propiedades de la pieza resultante dependerán en gran medida de la cohesión entre las diversas capas. Por este motivo es importante determinar el estado en el que se produce la interacción, si es completa, parcial o si está inducida por alguna sustancia. [30]

Las diversas técnicas pueden clasificarse en cuatro grandes grupos, pero es necesario tener en cuenta que la clasificación no es absoluta, y que algunas técnicas pueden no encajar perfectamente en ninguno de los grupos o poseer características de varios.

Las diferentes categorías se muestran en el siguiente esquema. [30]



### 2.1.3. Fusión por haz de electrones (*Electron Beam Melting*)

La fusión por haz de electrones (EBM) es un método de fabricación aditiva que consiste en la fusión selectiva de los polvos de un material metálico y necesariamente conductor mediante un haz de electrones.

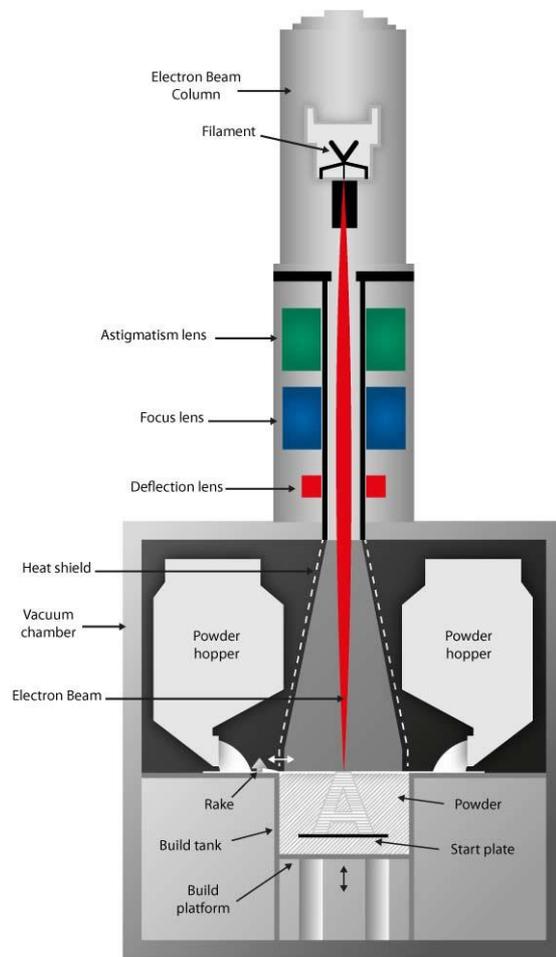


Ilustración 8. Equipo para EBM (*Electron Beam Melting*) [76]

El chorro de electrones, procedente de la parte superior del equipo como se puede observar en la Ilustración 8, funde de manera selectiva las partículas del polvo conductor. Para disminuir riesgos de explosión se recomienda que las partículas sean esféricas de un diámetro aproximado de 45-100  $\mu\text{m}$ . Estos electrones proceden de un filamento de tungsteno (wolframio), emitidos a la mitad de la velocidad de la luz. El punto de incidencia del haz es controlado por una serie de bobinas situadas en los laterales, que generan campos magnéticos. [25]

Las partículas se encuentran en una mesa de trabajo, cuya temperatura habitual es de unos 600-700  $^{\circ}\text{C}$ . La temperatura que suelen alcanzar las partículas es ligeramente superior, alrededor de 650-700  $^{\circ}\text{C}$ . Para evitar la desviación del chorro sobre la mesa de trabajo es necesario crear vacío en la cámara de trabajo, de manera que se genere una atmósfera inerte, lo que favorece la fusión del metal. Este método es emplea sobre todo para el modelado a partir de polvos metálicos no féreos, como el Ti-6Al-4V [25].

Algunas de las ventajas de este método de fabricación son: [25]

- El menor tiempo de manufactura, al emplear un haz de electrones de alta potencia (aproximadamente 3000 W)
- Los modelos obtenidos tienen un alto grado de pureza, al haberse fabricado en atmósfera inerte, sin la presencia de oxígeno. Esto también contribuye a que las propiedades mecánicas mejoren.
- La temperatura máxima de los polvos es inferior a la temperatura de fusión, por lo que el choque térmico es menor que si las temperaturas fuesen mayores.

### 2.1.4. Metal Injection Moulding (MIM) y Ceramic Injection Moulding (CIM)

El moldeo por inyección de metales (MIM) y el moldeo por inyección de cerámicos (CIM) son variantes del moldeo por inyección de polvos y constituye una tecnología de conformado de los materiales que comenzó a desarrollarse a lo largo de los años veinte [31]. En la década de los 70 este proceso se desarrolló en Estados Unidos por Raymond Wiech, quien es considerado el inventor de dicho proceso. [32] Desde la década de los 90 ha experimentado un notable avance, pues fue cuando comenzó la industrialización real de esta tecnología [31]. Combina la flexibilidad y la alta productividad de la inyección de termoplásticos con las prestaciones mecánicas de los materiales metálicos.

La viabilidad comercial del MIM se desarrolló rápidamente gracias al refinamiento del equipo de moldeo de precisión (se pueden obtener piezas de morfología muy compleja con excepcionales propiedades mecánicas) y se ha estimado que el crecimiento anual de esta tecnología es superior al 50 %. [31] En este gráfico es posible observar la aplicación de diferentes métodos de fabricación a diferentes piezas en función de su complejidad y del volumen anual de producción.

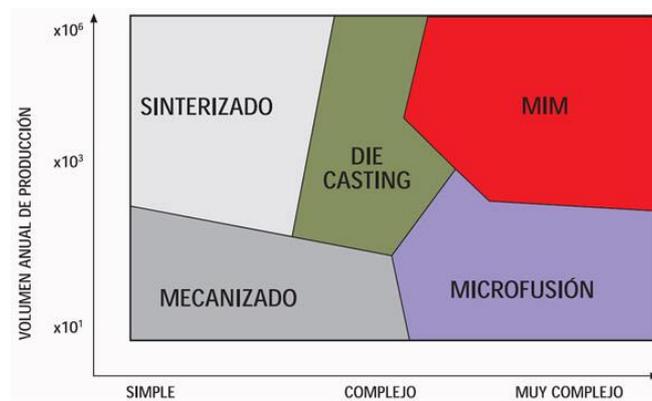


Ilustración 9. Gráfico de volumen de producción anual para piezas de diferentes geometrías para diferentes procesos de fabricación [80]

El MIM es adecuado para elevados volúmenes de producción y piezas de gran complejidad, como se puede observar en la Ilustración 9, pues supone una reducción de los costes.

El proceso de fabricación se compone de las siguientes fases, que están esquematizadas en la siguiente figura:

- Mezcla de los polvos metálicos con un aditivo termoplástico. Este aditivo es únicamente un intermediario que será eliminado tras el moldeo por inyección y que facilitará la fusión de los polvos.
- Inyección de los polvos y aglutinantes fundidos para generar la geometría deseada. Se obtiene la pieza “en verde”, aún sin compactar.
- Se eliminan los aglutinantes añadidos. Esta etapa es fundamental para garantizar después una correcta sinterización con las propiedades del material óptimas.

Entre los métodos más destacados para la eliminación de los aditivos destacan: calentamiento térmico, procedimientos catalíticos (en atmósfera ácida) o con disolventes. [33]

Es habitual que el aditivo no se elimine completamente. Sin embargo, la porosidad que resta en el material permite que el aditivo residual se evapore rápidamente en las primeras fases de la sinterización. [34]

Permite obtener las piezas con una porosidad interconectada sin destruir la forma de los componentes.

- Se sinteriza la pieza, alcanzando sus propiedades.

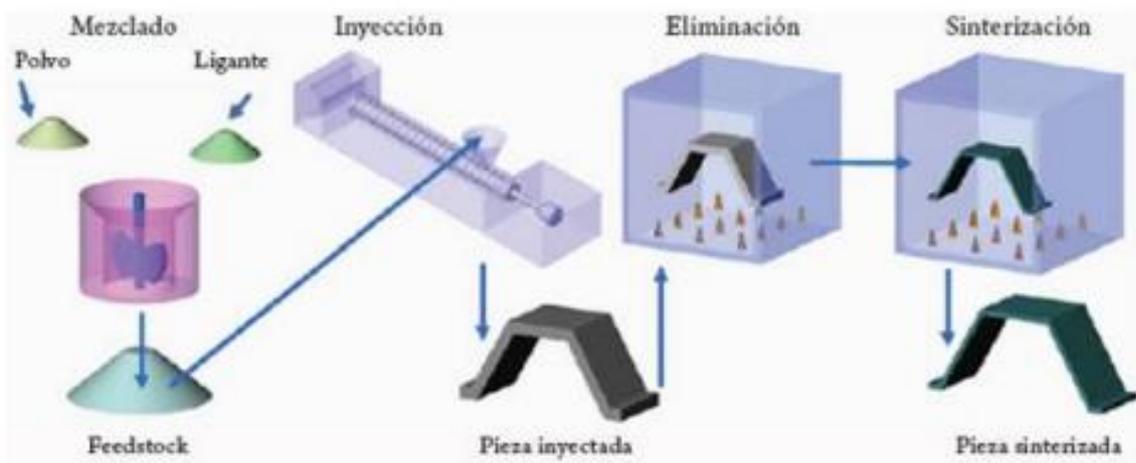


Ilustración 10. Proceso de fabricación mediante MIM o CIM [35]

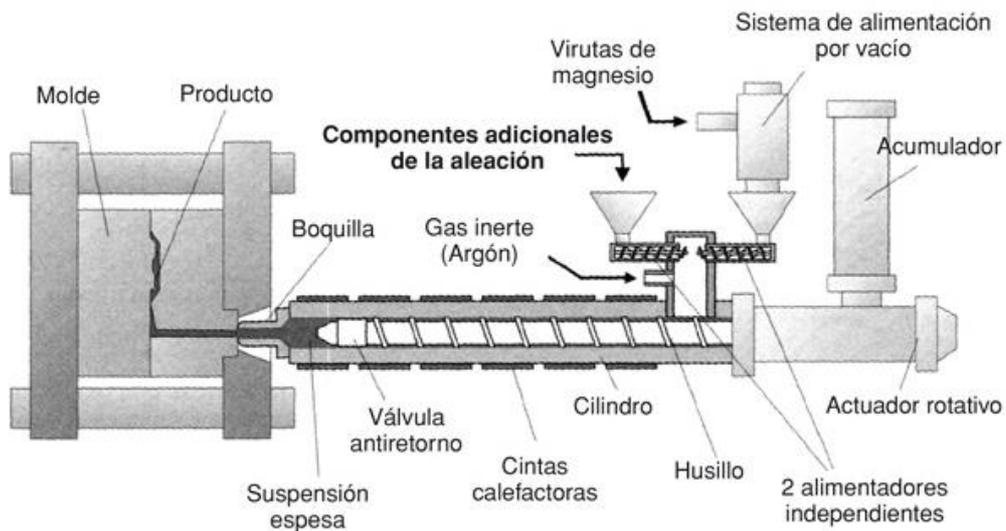


Ilustración 11 Descripción del equipo de fabricación por MIM [81]

Este proceso se realiza en equipos similares al que se muestra a continuación. También mostramos una imagen de las instalaciones para grandes producciones haciendo uso de esta técnica.

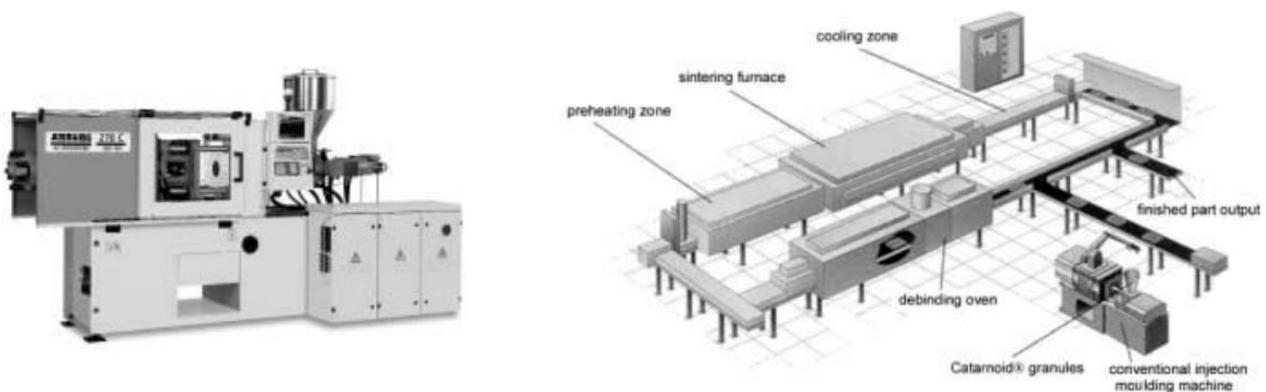


Ilustración 12. Equipo e instalaciones para la fabricación de piezas por MIM

## 2.1.5. Sinterización selectiva por láser (SLS) y Fusión selectiva por Láser (SLM)

### 2.1.5.1. Diferencias entre SLS y SLM

El SLS y SLM son dos métodos de fabricación de muestras por prototipado rápido similares. En primer lugar, procedemos a aclarar la diferencia entre ambos métodos de fabricación. Están basados en el mismo principio de funcionamiento: la creación capa a capa de la geometría mediante la fusión selectiva del polvo del material de partida, en una atmósfera controlada, con gas inerte o vacío. Sin embargo, la diferencia entre ambos métodos radica en el hecho de que durante la sinterización selectiva por láser (SLS) el polvo únicamente sinteriza, sin llegar a la completa fusión, por lo que la densidad del núcleo no alcanza un valor óptimo [36]. Por este motivo, sólo es adecuado para emplearlo con aleaciones, (aleaciones de Níquel, Ti-6Al-4V). Por otra parte, la fusión selectiva por laser (SLM) sí funde completamente el material de partida, por lo que se puede emplear con elementos metálicos, como el aluminio. [37] Este último método de fabricación también es denominado *Direct Laser Forming* (DLF) [36].

En ambos métodos de fabricación cabe destacar la presencia de fase líquida, lo que se traduce en una sinterización más rápida, puesto que el transporte de masa puede tener lugar fluyendo, facilitando la reorganización de partículas [38].

En general, los ciclos térmicos de ambos son muy rápidos, por lo que es necesaria una temprana sinterización. Por este motivo adquiere especial relevancia la fusión selectiva por laser (SLM), pues al trabajar con temperaturas superiores al punto de fusión los polvos funden completamente, agilizando el proceso y mejorando la cohesión.

Otra diferencia entre ambos es el tiempo de incidencia del láser, pues mientras que en SLS debe ser muy breve (típicamente está entre 0,5-25 ms [38]) en el SLM puede ser hasta de varios segundos [39].

### 2.1.5.2. Descripción del método de fabricación

El principio de estos métodos fue patentado por Pierre Ciraud y posteriormente por Russ Householder. Más tarde, tras la construcción del primer equipo de SLS, un grupo de alemanes comenzaron a trabajar en el proyecto y la tecnología del SLM sería desarrollada años después por dos científicos del grupo, que fundarían *Realize and SLM Solutions*. [37]

La sinterización selectiva por láser (SLS) y la fusión selectiva por láser (SLM) son métodos de fabricación aditiva por prototipado rápido en el que se precalienta en una cuba el polvo del material a emplear, hasta una temperatura inmediatamente inferior o inmediatamente superior, respectivamente, a la del punto de fusión. A continuación, se coloca una capa de polvos del espesor deseado sobre la mesa de trabajo, y se hace incidir sobre ellos un láser de alta potencia, en general de CO<sub>2</sub> o de Nd [29], sinterizando el material en los puntos deseados.

Lo que sucede durante la sinterización es una densificación del material, consecuencia de la reorganización de las partículas sólidas que sufren la influencia de las fuerzas capilares que ejercen sobre ellas el líquido presente. El éxito de este proceso depende enormemente de la humectabilidad de las partículas sólidas y de la fuerza capilar [38].

El sistema de fabricación puede observarse en la siguiente figura.

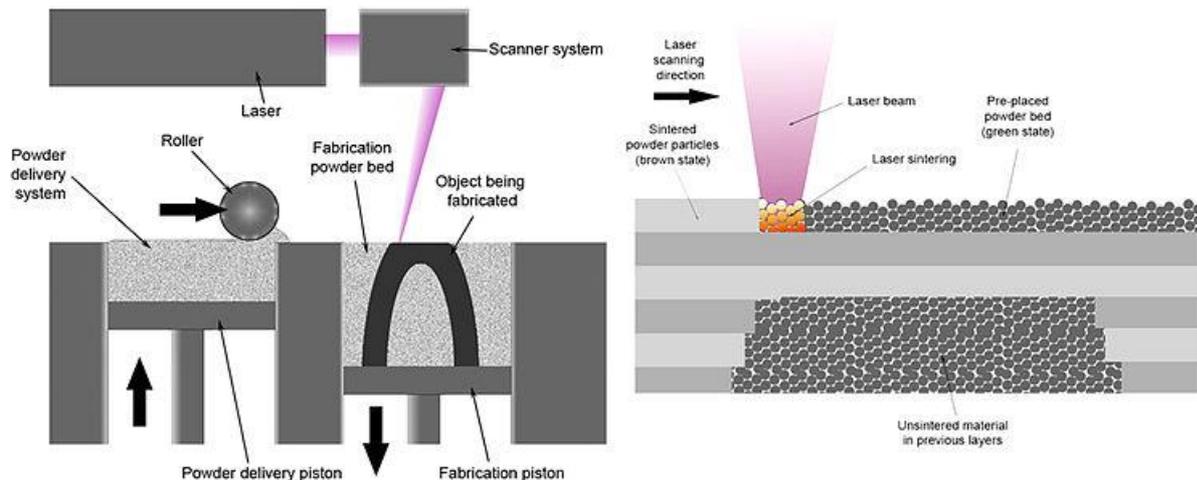


Ilustración 13. Fusión selectiva por láser (SLM) [29]

La geometría se va conformando capa a capa, con espesores entre 20-150  $\mu\text{m}$ . Para ello se escanea cada capa empleando un sistema de deflexión, con lentes galvánicas., y se compara con la sección transversal de la geometría generada en CAD para cada nivel. [30]. Se ha demostrado en diversos estudios que las mejores propiedades mecánicas se consiguen a partir de partículas de menor tamaño. [30]

Estos procesos son adecuados para volúmenes no demasiados elevados de producción y son aptos para materiales metálicos, plásticos, cerámicos y cristales. Permite fabricar con una precisión extraordinaria piezas de secciones muy finas, por ejemplo de 0,02 a 0,06 mm. [40]. La densidad que tendrá el producto final dependerá en mayor medida de la potencia pico del láser y no del tiempo de incidencia.

Una de sus ventajas es que no precisa del empleo de utillajes, pues la sección sinterizada/fundida está en contacto directo y es soportada por los polvos adyacentes de las capas anteriores y de la propia. El polvo no empleado es reutilizado para la fabricación de nuevas piezas, lo que supone igualmente una reducción del coste.

### 2.1.5.3. Procedimiento para garantizar la calidad de los implantes

El movimiento del láser se controla variando computacionalmente las posiciones x-y del cabezal. En este proceso, el láser es conducido por fibra óptica y enfocado directamente sobre la capa de polvos. Para garantizar la correcta fabricación del modelo en cada etapa se comprueba que verifique le geometría del modelo en CAD. La comprobación puede dividirse en distintas etapas [41]:

- Escaneo del contorno del modelo en proceso.
- Escaneo del contorno y de la estructura interna en la dirección x.
- Escaneo del contorno.
- Escaneo del contorno y de la estructura interna en la dirección y.

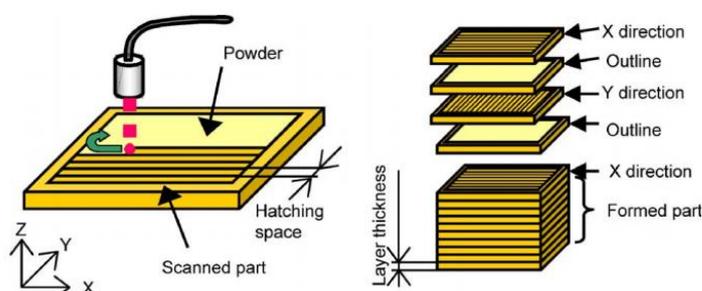


Ilustración 14. Verificación simultánea a la fabricación de piezas por SLM [41]

El SLM, para poder ser empleado para la fabricación de implantes, debe cumplir una serie de requisitos de manera que garantice una serie de propiedades mecánicas y químicas a la superficie así como una adecuada precisión y rugosidad superficial. [42]. Para garantizar la correcta fabricación es necesario controlar los diversos parámetros que influyen en el proceso [38] [43]:

- El espesor de capa
- La distancia entre escaneos
- La estrategia de escaneo: orden y dirección
- El tipo y la potencia del láser
- El radio y la velocidad de escaneo de la microestructura y de las propiedades mecánicas
- La densidad del modelo y la geometría específica
- La calidad superficial del modelo
- Atmósfera controlada (inerte o vacío)

La correcta adaptación del implante al hueso está regida mayoritariamente por las características y propiedades de la superficie. Para garantizar la correcta adaptación del implante hay que tener en cuenta los posibles efectos adversos, consecuencia del método de fabricación. Entre ellos, destacan:

- La rugosidad superficial y la exactitud dimensional: durante el modelado por SLM las partículas de polvo no fundidas se adhieren a las zonas solidificadas y podrían modificar a escala micrométrica las dimensiones del modelo, aumentando también la rugosidad superficial. Para disminuir este efecto, se están desarrollando equipos que combinen el conformado por prototipado rápido y fundición a alta velocidad. [41]
- Durante el proceso de fabricación el implante es sometido a grandes gradientes de temperatura, al fundirse y solidificarse, lo que provoca que remanezcan tensiones residuales en el modelo, responsables de las posibles deformaciones elásticas y roturas del modelo en los posteriores mecanizado y tratamientos térmicos. [41]

Adicionalmente, la brusca solidificación potencia el fenómeno de segregación, lo que contribuye al desarrollo de fases que no están en equilibrio. [43] Por ello, es muy importante garantizar la solidificación de la primera capa de polvo fundido sin distorsión. Para estudiar la evolución de la temperatura y de las tensiones entre las distintas capas durante la fabricación se realizan cálculos basados en la conducción y se utilizan métodos de elementos finitos. [41]

Gracias a diversos estudios se sabe que las tensiones residuales disminuyen con la distancia a la superficie [41], para disminuirlas existen diversas alternativas:

- Realizar un tratamiento superficial de alivio de tensiones
- Reescanear el modelo tras la deposición de cada capa, lo que puede disminuir la tensión superficial un 55 %.
- Precalentar la base hasta 160°, lo que disminuye las tensiones aproximadamente en un 40 %.

Los métodos que se han comentado se basan en el principio de disminuir el choque térmico a fin de evitar la debilitación de la pieza.

- Las propiedades mecánicas de los implantes: las tensiones residuales producen una disminución de la resistencia a fatiga. Para mejorarla existen diversas opciones: [41]
  - Mecanizado posterior
  - Tratamientos térmicos
  - Prensado isostático en caliente (HIC): es un proceso de fabricación empleado para reducir la porosidad en metales, mejorando sus propiedades mecánicas y aumentando su densidad. Consiste en someter a un componente simultáneamente a

elevadas condiciones de temperatura y presión de gas, generalmente argón, isostática.

El método constituye un notable avance en la fabricación de implantes con características cada vez más óptimas. En concreto, es posible fabricar implantes con porosidad gradiente [44], que se adapten en mayor medida a las propiedades elásticas del hueso, con el objeto de minimizar el apantallamiento de tensiones y de mejorar la actuación a largo plazo. De esta forma, el núcleo sería más denso, con mejores propiedades mecánicas y, en la periferia (titanio más poroso), similares a las del hueso contiguo.

## 2.2. Tratamientos de modificación superficial

El principal objetivo de estos métodos es modificar las propiedades de la superficie con diferentes procedimientos tras la fabricación, a fin de mejorar la zona de la interfase implante-hueso, favoreciendo la correcta oseointegración.

En concreto, el titanio y su aleación más empleada, Ti-6Al-4V, poseen óptimas propiedades mecánicas, a la vez que están caracterizados por una fina capa de óxido natural, que limita la liberación de iones y la reactividad de la superficie. Esto resulta en una superficie prácticamente bioinerte y biocompatible, es decir, que no interacciona negativamente con los tejidos orgánicos [45].

La inactividad puede sin embargo ocasionar el desarrollo de una capa de tejido fibroso entre la superficie del implante de titanio y el hueso receptor, dificultando la oseointegración. Por lo tanto, es objeto de estudio el desarrollo de nuevas técnicas que permitan transformar la superficie de bioinerte a bioactiva, conservando las buenas propiedades del sustrato.

Las superficies de los metales que son tratadas en general son ricas en grupos hidroxilos, fundamentales para mejorar la bioactividad inorgánica [45]. Por ejemplo, pueden inducir la precipitación de compuestos como la hidroxiapatita. De hecho, los métodos más habituales consisten en el recubrimiento con materiales bioactivos (hidroxiapatita o bioglass) de la zona de la interfase del implante. Sin embargo, a pesar de ser muy eficaces mejorando la adhesión entre el implante y el hueso, el compuesto puede tener problemas de adhesión a la superficie del implante [45].

Por este motivo, se están investigando y analizando diversos métodos para volver la superficie bioactiva, sin recurrir al empleo de recubrimientos bioactivos. Entre ellos destacan el ataque ácido y los tratamientos termoquímicos [45]. El objetivo es modificar químicamente la superficie y obtener una superficie rugosa, que se adhiera fácilmente al tejido vivo.

Los implantes de titanio, por otra parte, no presentan un comportamiento adecuado en situaciones de carga en las que se vean sometidos a desgaste, pues de acuerdo con la literatura puede provocar la inestabilidad mecánica y química de la superficie [46]. Existen diferentes tipos de desgaste:

- Abrasivo
- Adhesivo
- Por fatiga

En función de las características de la interfase (rugosidad, composición) el comportamiento ante cada una de las situaciones será diferente. Para contrarrestar comportamientos nefastos es necesaria la modificación química de la superficie [46].

Existen diversos métodos para lograr estos objetivos. Una primera clasificación general se muestra en el siguiente árbol:



A continuación se exponen brevemente el ataque ácido y los métodos más destacados dentro del grupo de los tratamientos de modificación superficial termoquímicos.

### 2.2.1 Ataque ácido

El ataque ácido es, en la actualidad, uno de los más comunes. Los factores que influyen en el resultado son el tiempo de ataque, la temperatura, el tipo de ácido y la concentración. El proceso de actuación del ácido es el siguiente:

El ácido, en primer lugar, disuelve la capa protectora de óxido de titanio. En consecuencia, los iones  $H^+$  del ácido son liberados y, mediante mecanismos de difusión, avanzan hacia el interior del metal. La difusión continúa hasta la saturación de hidrógeno en el metal, tras el cual se forma titanio híbrido. Hay diversos estudios que discuten acerca de la biocompatibilidad del titanio híbrido [47] [48] [49] [50]. Algunos sostienen que no existe una relación directa entre el titanio híbrido formado y la mejora en la oseointegración [51]. Otros, por el contrario, afirman que influye positivamente, contribuyendo también al crecimiento y formación del hueso [48] [49].

Sin embargo, uno de sus principales inconvenientes es la difusión del hidrógeno en la superficie del implante, lo que conlleva la fragilización por hidrógeno, facilitando la fractura del metal. Para disminuir este riesgo es aconsejable disminuir el tiempo de ataque y aumentar la temperatura [50]. Además, algunos estudios [52] exponen que el ataque ácido es el responsable de conformar una superficie con características químicas y topográficas contraproducentes para la citocompatibilidad *in vitro*.

### 2.2.2 Tratamientos termoquímicos de modificación superficial

El efecto de los diferentes tratamientos sobre la superficie del titanio sólo puede ser entendido con profundidad si se describe en primer lugar la microestructura que posee.

El titanio puro sufre una transformación alotrópica a  $883^{\circ}C$ , en la que su estructura pasa de ser cúbica centrada en el interior (CCI, fase  $\alpha$  a altas temperaturas) a hexagonal compacta (fase  $\beta$ ).



Ilustración 15 Transformación alotrópica del titanio cp [9]

La aleación Ti-6Al-4V, como se puede observar en la Ilustración 16, se encuentra en la zona bifásica, siendo el aluminio estabilizador de la fase  $\alpha$  y el vanadio estabilizador de la fase  $\beta$ .

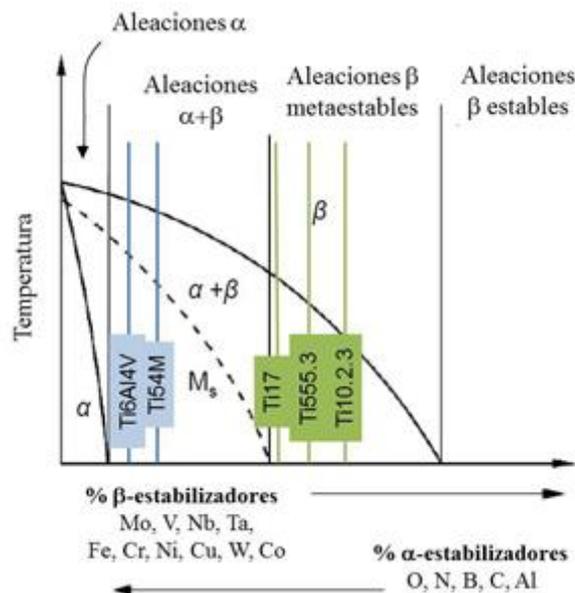


Ilustración 16 Diagrama de fases de aleaciones del titanio y elementos estabilizadores [9]

Los tratamientos termoquímicos forman parte de los tratamientos térmicos, pues la pieza sufre una modificación de su microestructura al someterla a un calentamiento y posterior enfriamiento en unas determinadas condiciones de tiempo y temperatura, con la diferencia de que en estos tratamientos las superficies de la pieza se han recubierto con una sustancia química que modifica su estructura superficial. Las sustancias químicas más empleadas son carbono, nitrógeno y sulfatos, en estado líquido, sólido o gaseoso. [53]

El principal motivo de que estos métodos sean tan empleados para mejorar las propiedades de la superficie del titanio y sus aleaciones es que es muy difícil modificar las propiedades mecánicas de estos compuestos a menos que se modifique su composición [7]. En adición, interaccionan fácilmente con la mayoría de los elementos intersticiales (H, N, C, O), especialmente con el oxígeno. Por este motivo, todos los tratamientos superficiales que quieran llevarse a cabo sin que se produzca oxidación deben llevarse a cabo en vacío o en una atmósfera inerte.

El titanio reacciona a varias temperaturas con diversos elementos, por lo que pueden llevarse a cabo tratamientos superficiales basados en la difusión. La difusión molecular es un proceso irreversible en el que átomos de diferentes elementos se introducen en la estructura del titanio. En el caso de los tratamientos termoquímicos lo más frecuente es que se introduzcan elementos intersticiales, que deforman la estructura cristalina.

Actualmente, existe cierta tendencia a añadir gran cantidad de elementos, saturando la difusión. Los objetivos principales son:

- Reducir la corrosión de la superficie [54].
- Aumentar la resistencia al desgaste [54] [55] [56], especialmente contra el UHMWPE (*ultrahigh molecular weight polyethylene*) [56], el polietileno más empleado en las últimas décadas para reemplazar las articulaciones. Sin embargo, se ha demostrado [57] que las pequeñas partículas que se desprenden de esta superficie por el desgaste pueden tener efectos adversos en la respuesta celular y la reabsorción ósea, provocando una pérdida aséptica y produciendo el fallo de las prótesis.

Se ha comprobado que los mecanismos de desgaste son diferentes si las articulaciones que están en contacto con superficies de Ti-6Al-4V son lisas o rugosas [57].

- Lisas: sufren desgaste por fatiga
- Rugosas: sufren desgaste por abrasión

La mejora de la resistencia al desgaste, de acuerdo con algunos análisis [56], está relacionada la formación de óxidos en la superficie.

- Disminuir el coeficiente de fricción [56] [7].
- Mejorar la vida a fatiga [56] [7].
- Aumentar la microdureza [7] [54] [7].

De acuerdo con algunos estudios [13], gracias a los tratamientos termoquímicos es posible aumentar la bioactividad inicial del titanio (40 %) a un 75%.

Tras la descripción de cada uno de los métodos se presenta una tabla comparativa de los diferentes espesores de capa, parámetros y propiedades mecánicas que se obtienen con cada uno de ellos (Tabla 4).

### 2.3.1.1 Oxidación

El proceso de oxidación consiste en someter la superficie de la aleación de titanio a una atmósfera controlada, generalmente argón y oxígeno, a elevada temperatura. Existe la posibilidad de formar una capa de óxido ( $\text{TiO}_2$ ) altamente estable y adherente en su superficie [7]. En consecuencia, el titanio aumenta su resistencia a la corrosión. Sin embargo, uno de los principales inconvenientes es la fragilidad de la capa, que puede dañarse ante impactos.

Tras la oxidación de la superficie se distinguen tres zonas, presentadas en la Ilustración 17:

- Capa superficial de óxido de titanio, en las fases anatasa y rutilo [54] [46] y de  $\alpha$ -Ti, debido a la elevada capacidad de solución del oxígeno en esta fase.
- Zona de difusión del soluto oxígeno intersticial [46]
- El sustrato original, sin modificar sus propiedades mecánicas.

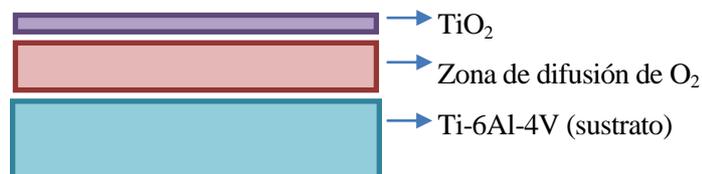


Ilustración 17 Formación de capas tras la oxidación termoquímica

Los efectos más destacados observados en diferentes experimentaciones [46] son la modificación del color de la superficie y el aumento de la rugosidad superficial de las muestras a medida que aumenta el tiempo de exposición. El aumento de la rugosidad está justificado por la formación de las numerosas protuberancias que se producen durante la oxidación térmica. Estas protuberancias pueden observarse a nivel macroscópico al observar la superficie de un metal oxidado.

Las muestras sometidas a oxidación presentan por tanto una mayor rugosidad y gran heterogeneidad de la superficie. En la parte experimental de algunos estudios [46], se ha demostrado que las superficies sometidas a oxidación termoquímica presentan una mayor dispersión en los valores de microdureza superficial.

Del mismo modo, se puede concluir que la resistencia al desgaste por fricción en seco de las superficies tratadas es superior a las no modificadas [46].

El aumento de la temperatura del proceso, por otra parte, acelera la evolución y conlleva la formación de una capa de óxido de mayor espesor. Por tener valores de referencia, algunos resultados obtenidos en estudios es la formación de una capa de  $\text{TiO}_2$  de  $1\mu\text{m}$  de espesor y de  $8\mu\text{m}$  de zona de difusión, tras tener expuesta la superficie a la atmósfera orgánica, a  $600^\circ\text{C}$  durante 60 h [46].

La oxidación de la superficie puede llevarse a cabo por dos técnicas:

- Oxidación térmica
- Oxidación por plasma electrolítico, que permite la formación de capas de mayor espesor, con una excelente adhesión [7].

### 1.3.1.2 Nitruración

El método de la nitruración es uno de los más empleados en la actualidad para el tratamiento de la superficie de los metales. Es muy empleado debido a que la solubilidad de nitrógeno en la fase  $\alpha\text{-Ti}$  es muy elevada. Por este motivo, la capa superficial formada presentará una elevada microdureza, debido a la formación de  $\text{TiN}$  y  $\text{Ti}_2\text{N}$  [7].

El objetivo de este tratamiento superficial es disminuir la probabilidad de fallo por desgaste de los componentes sometidos a elevada carga [54]. Una de las consecuencias más habituales del desgaste es la osteólisis, es decir, la disminución de la densidad o de la capacidad de atenuación de las estructuras óseas. Esto puede estar ocasionado por una disminución, destrucción o escasa mineralización de las trabéculas óseas. [58]

Diversos estudios han demostrado que la principal ventaja de este método es la mejora de las propiedades de la superficie que se experimentan con la formación de la capa de nitruros de titanio, dura y resistente.

Uno de los aspectos a tener en cuenta es que es completamente necesario llevar a cabo el proceso en vacío o en atmósferas inertes, para evitar la formación de  $\text{Ti}_2\text{O}$ . [7]

La nitruración puede llevarse a cabo por diversos procedimientos. A continuación se describen los cuatro métodos más destacados.

#### 1.3.1.2.1 Por plasma

La nitruración por plasma permite controlar la formación de fases y el espesor de capa con una mayor precisión. No se requieren elevados tiempos de exposición y se evita la oxidación de la superficie.

Por otra parte, para poder llevarla a cabo, es necesario disponer de equipos especiales y aportar gran cantidad de energía. Puede tener efectos adversos sobre la resistencia a fatiga. Para evitarlo, de acuerdo con la literatura, es necesario controlar la temperatura a la que tiene lugar el proceso [7].

#### 1.3.1.2.2 Por bombardeo de iones

El procedimiento consiste en la emisión de electrones a través de un filamento. Los electrones se trasladan desde el cátodo hasta el ánodo, en una cámara de vacío. La superficie a modificar es bombardeada por iones de nitrógeno, formándose una capa superficial cuyo crecimiento está controlado por un mecanismo de difusión, pues de acuerdo con los resultados de algunos estudios [54], puede modelarse con una cinética proporcional a  $t^{1/2}$  [54]. En la formación de la capa influyen:

- La implantación de iones [54]
- La erosión reactiva que sufre la superficie [54]
- La quimisorción: nombre que designa a la formación de enlaces químicos entre el material inicial y el

reactivo añadido. La densidad electrónica alrededor de la molécula reactivo se altera, permitiendo reacciones que normalmente no se producirían en dichas circunstancias. Es diferente del ataque superficial. Por ejemplo, la corrosión no es un proceso de quimisorción.

Para controlarlo, los parámetros a modificar son los siguientes: el tiempo de exposición, la temperatura que alcanza, la composición del gas y la formación de nuevas fases en la superficie [54].

Los iones de nitrógeno se aceleran con mayor o menor energía. De este modo se distinguen dos técnicas:

- Técnica convencional o bombardeo por iones de  $N_2$  a baja energía: se alimentan con 0,6 - 0,9 keV [54], lo que produce la formación de una capa fina, con una profundidad de unos 0,1-0,2  $\mu m$  [55].
- Bombardeo por iones de  $N_2$  a alta energía: se alimentan a aproximadamente 1keV, con una presión del plasma relativamente baja, menor de 1 mTorr. En consecuencia, la capa superficial formada tiene mayor espesor [55].

En algunos análisis [54] [55] [56] se ha demostrado la formación de nitruros de titanio, en diversas fases:  $\delta$ -TiN,  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N y  $\alpha$ -Ti. En algunos [56], se ha deducido que la fase  $\delta$  es la responsable de la disminución del coeficiente de fricción y de la mejora de la resistencia a la humedad. Por este motivo, el empleo de esta técnica podría inhibir la formación del óxido o aumentar la estabilidad de la capa [56].

#### 1.3.1.2.3 Por láser

El haz láser incide sobre la superficie, fundiendo el material en una atmósfera inerte. La capa superficial resultante posee una elevada dureza. Sin embargo, uno de sus riesgos es la fragilidad que adquiere la superficie, pudiendo romper fácilmente ante impacto [7].

Las propiedades que adquiere la capa se controlan ajustando tanto la energía de cada pulso como la velocidad de escaneo [7].

Sin embargo, al igual que la nitruración por plasma requiere un equipo especial. En adición, está muy condicionado por la geometría del material [7].

#### 1.3.1.2.4 Mediante gas

Esta técnica es la más reciente y prometedora. Permite la formación de capas muy duras, completamente independientes de la geometría de la muestra y no requiere el empleo de ningún equipo especial [7].

Las principales desventajas son la necesidad de un alto tiempo de exposición, elevada temperatura y la posibilidad de que disminuya el límite a fatiga de la superficie tratada [7].

### 1.3.1.3 Carburación

La carburación es un tratamiento termoquímico que consiste en la adición de carbono a la estructura del Ti o de sus aleaciones en concreto. Sin embargo, la solubilidad del carbono en el titanio, en estado sólido, es muy baja. Por este motivo, los espesores de capa que se obtienen son muy pequeños y no se produce una difusión significativa.

<b>Método</b>	<b>Tiempo exposición</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Espesor de capa (µm)</b>	<b>Microdureza (HV)</b>
<b>Oxidación térmica</b>	2-10 min	450-800	(800 °C) 125 (900°C) 250	450-1300
<b>Oxidación por plasma</b>	*	*	Max: 500	*
<b>Nitruración por plasma</b>	*	*	*	600-2000
<b>Nitruración por haz de iones</b>	30 min – 20 h	500-900	5-8	800-1200
<b>Nitruración por láser</b>	*	*	*	900-1300
<b>Nitruración por gas</b>	*	*	2-15	450-1800
<b>Carburación</b>	*	Max: 1050	1-10	*

\*Bibliografía no encontrada

Tabla 4 Comparativa de las características y propiedades de los métodos termoquímicos de modificación superficial

# 3. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

## 3.1 Polvo de Ti-6Al-4V

El material de partida para realizar los estudios ha sido el polvo de la aleación de titanio grado 5 (Ti-6Al-4V). La composición de los polvos empleados en la industria deben cumplir los estándares de las siguientes normativas: ASTM B348, ASTM 136, ASTM F1580, ASTM B863, AMS 4998 y AMS 4928. La composición de esta aleación para uso industrial en peso se indica en la siguiente tabla [59].

C	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Fe	Al	V	Cu	Y	Ti
0,02	0,14-0,17	0,02	0,013	0,05-0,25	5,5-6,75	3,5-4,5	<0,1	<0,005	Balance

Con objeto de caracterizar correctamente las muestras se ha llevado a cabo un análisis de los polvos de titanio mediante Análisis de Imagen (*Image Analysis*, IA), utilizando los software ImageJ 1.44 y Statgraphics Plus V5.0. Las imágenes fueron tomadas por SEM.

Las partículas muestran una morfología esférica y un diámetro equivalente de  $31 \pm 12 \mu\text{m}$ , siendo el mínimo diámetro  $10 \mu\text{m}$  y el máximo  $65 \mu\text{m}$ .

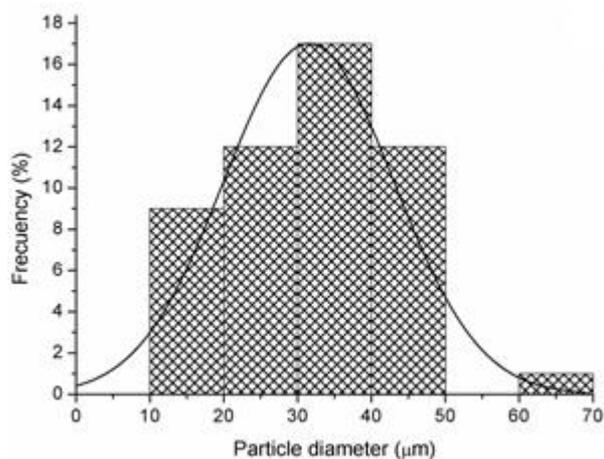
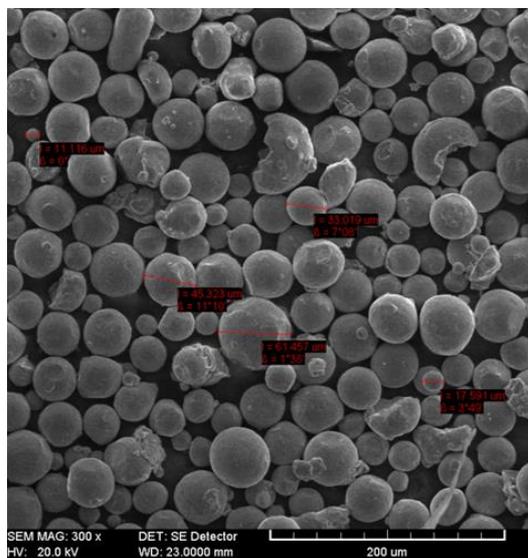


Ilustración 18 Morfología y distribución granulométrica de los polvos de Ti-6Al-4V

## 3.2 Reactivos químicos

### 3.2.1 HCl

El ácido clorhídrico, también denominado ácido muriático, agua fuerte o sulfumán es un reactivo químico altamente corrosivo. Es un ácido fuerte que se disocia completamente en disolución acuosa. De este modo, una disolución concentrada de ácido clorhídrico tiene un pH inferior a 1 ( $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$ ).

Es un líquido incoloro o levemente amarillo cuyas características se exponen en la siguiente tabla:

Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Masa molar (g/mol)	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Viscosidad (Pa*s)	Acidez (pKa)
1,12 (solución al 25 %)	36,46	247	321	1,9	-6,2

Tabla 5 Propiedades del HCl

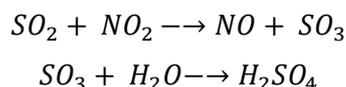
El HCl es muy empleado como reactivo para la modificación superficial mediante grabado ácido. El objetivo del grabado ácido es facilitar la adhesión del hueso en la superficie del implante. El ácido ataca la superficie, dejando una interfase porosa, de mayor capacidad humectante [60]. En el caso de los implantes dentales, el grabado ácido sobre el esmalte permite la adhesión de los agentes de unión (resinas líquidas [60]) al fluir dentro de los poros de la superficie.

Esta técnica para mejorar la adhesión fue propuesta por Bueonocuore en 1955 [60]. Los efectos que tiene sobre la superficie son los siguientes:

- Eliminar las partículas orgánicas que resten en la superficie.
- Crear porosidades.
- Aumentar el área de adhesión y los niveles de energía superficial, creando sitios activos [60].
- Aumentar la rugosidad superficial [19]

### 3.2.2. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

El ácido sulfúrico es un compuesto químico extremadamente corrosivo y el más producido a nivel mundial. Se obtiene al oxidar el dióxido de azufre con óxidos de nitrógeno en disolución acuosa. El proceso de obtención del ácido queda reflejado en las siguientes ecuaciones químicas:



Las características se exponen en la siguiente tabla:

Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Masa molar (g/mol)	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Viscosidad (Pa*s)	Acidez (pKa)
1,8	98,08	10	337	1,9	1,99

Tabla 6 Propiedades del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

El efecto de los reactivos ácido clorhídrico y ácido sulfúrico en el grabado de superficies se ha comparado en algunos estudios. En ellos no se han encontrado destacables diferencias de comportamiento ni diferente porcentaje de pérdida de material [19].

### 3.2.3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

El peróxido de hidrógeno, agua oxigenada o dioxidano, es un compuesto químico altamente polar, de gran poder oxidante. Es muy inestable y se descompone lentamente en oxígeno y agua, liberando gran cantidad de calor (reacción de descomposición exotérmica).

Es un líquido incoloro, de olor penetrante, cuyas características quedan recogidas en la siguiente tabla.

Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Masa molar (g/mol)	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Viscosidad (cP)	Acidez (pKa)
1,4	34,0147	-1	150	1,245	11,65

El objetivo de este tratamiento es potenciar la formación de óxidos del titanio, en las fases de rutilo y anatasa, para mejorar la bioactividad de la superficie, y potenciar la deposición de hidroxiapatita [61] [62] (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH), principal mineral de los huesos.

### 3.3. Procedimiento de fabricación por SLM

Los polvos de Ti-6Al-4V se emplearon para la fabricación de cinco muestras, todas procedentes del mismo sustrato, con el mismo método y condiciones de fabricación y, posteriormente, fueron sometidas a diferentes tratamientos de modificación superficial, para comparar las diferencias topográficas, mecánicas y de composición química que existían entre cada una de ellas.

Todas las muestras fueron fabricadas por fusión selectiva por láser (SLM), por el Departamento de Biomateriales Cerámicos y Metálicos, en el Centro de Biomateriales, en la Universidad de la Habana, en Cuba. Se empleó el equipo 250<sup>HL</sup> (Solutions GmbH) haciendo incidir de forma continua un láser de 200 W de potencia, durante 3 segundos sobre los polvos, con un espesor de capa de 50 µm.



Ilustración 19 Equipo SLM 250<sup>HL</sup> (Solutions GmbH)

La geometría de las muestras fue diseñada con el software Inventor Professional D CAD (Autodesk Inc, California, USA). Se diseñaron dos geometrías diferentes. La primera de ellas, una lámina de 20x14x1 mm, que se empleó para la fabricación de tres muestras. La segunda, un cilindro de diámetro 8mm y altura 11,2 mm, para dos nuevas muestras.

### 3.4. Protocolo de modificación

Las muestras se sometieron a continuación a diferentes tratamientos de modificación superficial, adicionando cada nuevo sobre los anteriores. Las características de cada una de las muestras se exponen a continuación:

- Muestra 1 (LM): fabricada por fusión selectiva por láser y sin someter a ningún tratamiento de

modificación superficial posterior. El objetivo es disponer de una superficie referencia para determinar el efecto de los diferentes tratamientos.

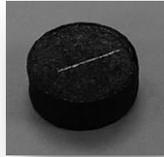
.A continuación, parte de su superficie fue desbastada y pulida, para poder caracterizar las propiedades del núcleo (*bulk*) de la muestra.

- Muestra 2(LM-A): sometida a un tratamiento de alivio de tensiones posterior. Se mantuvo durante 10 minutos a 750°, con una velocidad de calentamiento de 15°C/min y con un sistema de refrigeración. Esto se llevó a cabo en el equipo KBF1200, en el Instituto de la Habana, en Cuba.

.A continuación, parte de su superficie fue desbastada y pulida, para poder caracterizar las propiedades del núcleo (*bulk*) de la muestra sometida a alivio de tensiones.

- Muestra 3 (LM-AE): tras la fabricación se sometió la muestra a un tratamiento superficial. Para ello, en primer lugar, las superficies fueron limpiadas:
  - Con ultrasonidos y acetona durante 15 min
  - Posteriormente en alcohol durante 20 min
  - Por último con agua destilada, durante 20 minutos.
  - A continuación, se sometió a un grabado ácido: se introdujo en una solución ácida de 100 ml de HCl y 100 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- Muestra 4 (LM-AE-PT): Se realizó el mismo grabado ácido que sobre la muestra 3 y, posteriormente se sometió a un tratamiento con peróxido de hidrógeno, en una solución compuesta por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 8.8 M y HCl 0,1 M, con relación v/v 1:1, a una temperatura de 80° durante 30 minutos.
- Muestra 5 (LM-AE-PT-TT): Sometida a grabado ácido y tratamiento con peróxido de hidrógeno (en las mismas condiciones que las muestras anteriores) y, adicionalmente, sometida a un tratamiento termoquímico, consistente en el calentamiento de las muestras en el horno, hasta 400°, en una atmósfera natural, durante una hora, con una velocidad de calentamiento de 10° por minuto. Posteriormente fue enfriada en el horno, a la misma velocidad que el calentamiento.
- Muestra 6 (*bulk* Ti-6Al-4V): la muestra LM-AE-PT-TT fue cortada y, la superficie interior (sin recibir ningún tratamiento de modificación superficial) tomada de referencia para comparar el resto de tratamientos. Hay que tener en cuenta que este sustrato sí está afectado del tratamiento de alivio de tensiones, por lo que difiere del sustrato del núcleo de la muestra LM.

El resultado se expone en la siguiente tabla:

Muestra 1 (LM)	Muestra 2 (LM-A)	Muestra 3 (LM-AE)	Muestra 4 (LM-AE-PT)	Muestra 5 (LM-AE-PT-TT)	Muestra 6 ( <i>bulk</i> )
					

### 3.5. Análisis de fases y composición química

La composición química de las superficies de cada una de las muestras ha sido determinada en diversos análisis con microscopía electrónica de barrido, en SEM, a fin de determinar las variaciones que habían sufrido a causa de los diferentes tratamientos de modificación superficial, para constatar la presencia o ausencia de fases que mejoren la biocompatibilidad y bioactividad de la superficie.

La presencia de cada uno de los elementos y fases tendrá una repercusión en el comportamiento final de la muestra. Cabe destacar:

- Anatasa y rutilo: son distintas fases del óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). Se han desarrollado múltiples estudios sobre la influencia de cada uno de estos compuestos en la bioactividad de la superficie [63] [61] [62] [64]. La mayoría de los resultados [61] [63] concluyen que no se distingue claramente cuál de los dos compuestos tiene un efecto más beneficioso sobre la bioactividad de la superficie. Sin embargo, sí afirman que la formación de ambas mejora la bioactividad, al aumentar los grupos de Ti-OH sobre la superficie.
- Vanadio: es uno de los elementos que componen la aleación Ti-6Al-4V. Sin embargo, su acumulación en el cuerpo humano puede tener efectos adversos [65]:
  - Provocar daño cardíaco o vascular
  - Inflamación del estómago o intestinos
  - Dañar el sistema nervioso
  - Sangrado del hígado y riñones
  - Irritación de la piel
  - Temblores severos y parálisis
  - Sangrado de nariz y dolor de cabeza
  - Mareos
  - Cambios de comportamiento

Por este motivo, la posible reducción de su porcentaje en la composición final del implante será considerada beneficiosa.

- Aluminio: este elemento es otro componente de la aleación y, en grandes cantidades, un metal también tóxico para el cuerpo humano. Según investigaciones científicas norteamericanas llevadas a cabo en los últimos años parece que las células cerebrales de las personas que sufren alzhéimer tienen una concentración unas cinco veces superior a la concentración normal [66] [67]. En consecuencia, se considera un agente inductor de neurotoxicidad.

Por este motivo, también es deseable reducir su porcentaje en el material de los implantes y prótesis.

### **3.5.1. Microscopía: SEM (*Scanning Electron Microscope*)**

La microscopía comprende el conjunto de métodos y técnicas destinados a hacer visible la escala micrométrica. Existen diversas técnicas de microscopía. Entre ellas destacan la Microscopía Óptica (MO), la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM o MEB) y la Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

Para caracterizar la superficie y detectar la presencia de las protuberancias de Ti-6Al-4V (partículas de polvo adheridas a la superficie que no llegaron a fundir completamente durante el proceso de fabricación) se ha recurrido al empleo del microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope*), del Instituto de Ciencia de los Materiales, de la Cartuja, Sevilla.

Éste instrumento es capaz de producir imágenes de gran resolución de la superficie de una muestra gracias a la interacciones entre electrón-materia. La imagen se forma utilizando un haz de electrones en lugar de un haz de luz. Tiene una gran profundidad de campo y produce imágenes de alta magnificación

De cada muestra se han tomado varias imágenes a distintos aumentos:

- 50x,100x,250x: para apreciar la morfología de las protuberancias y poder realizar un estudio de la distribución granulométrica. Para determinar la distribución granulométrica en la superficie de cada muestra se han tomado cuatro imágenes a 50 aumentos, abarcando prácticamente toda la superficie, y evitando incluir en varias imágenes una misma zona. Para obtener detalles de las partículas adheridas y parcialmente fundidas se han tomado imágenes a 250 y 500 aumentos.
- 10k,20k: para determinar la topografía de la superficie. De este modo, se pretende evaluar la

topografía y formación de óxidos en la superficie y contrastar con la muestra directamente obtenida tras la fabricación y con la superficie pulida.

- 40x,100x,180x: para observar el relieve de los diferentes rayados. Se han realizado ensayos de *scratch* para determinar la resistencia al rayado, la recuperación elástica y el coeficiente de fricción.

Las imágenes se han tomado mediante la radiación de electrones secundarios y de electrones retrodispersados.:

- Los electrones secundarios son electrones de baja energía, del orden de decenas de eV. El haz de luz incide sobre la muestra y libera los electrones de su superficie.
- Los electrones retrodispersados son, por otra parte, los electrones del haz incidente que han interactuado con los átomos de la muestra y que han sido reflejados.

La señal emitida por los electrones es recogida con un detector y amplificada para cada posición de la sonda. La intensidad de la señal depende en todo momento de la topografía de la muestra, es decir, del ángulo que forma la luz incidente con la superficie del material. La sonda va barriando la muestra y en función de la intensidad de la señal así va variando la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos. De este modo, se va formando una imagen muy ampliada de la muestra.

Una de las restricciones de la microscopía electrónica es la necesidad de que la pieza sea conductora, para evitar que se cargue al irradiarla. La aleación de Ti-6Al-4V no cumple este requisito. Por tanto, ha sido necesario recubrir la parte inferior de una película adhesiva conductora de grafito.

### 3.5.2 EDX (*Energy Dispersive X-ray*)

Los equipos de SEM permiten realizar un microanálisis químico haciendo uso de la técnica de EDX (Energía dispersiva de rayos-X). Con ello, se obtienen los elementos químicos presentes en la superficie incidida (análisis cualitativo) y la proporción entre dichos elementos (análisis cuantitativo).

El estudio se ha realizado en el Instituto de Ciencia de los Materiales, en la Cartuja, Sevilla, con el equipo Bruker AXS Microanalysis GmbH. Los valores obtenidos son los porcentajes en peso de cada uno de los componentes sobre la superficie de las muestras. Para cada una de las muestras se han realizados tres EDX generales, para poder determinar el porcentaje en peso medio, con una desviación estándar.

En este ensayo se detectaron únicamente los picos de energía correspondientes al titanio, aluminio, vanadio, oxígeno y carbono. El objetivo es establecer la variación en el porcentaje en peso de aluminio y vanadio en la superficie y detectar la posible presencia de óxidos de titanio (porcentaje de oxígeno en peso en la superficie).

El principio de funcionamiento se basa en determinar el espectro que se emite tras bombardear la superficie de la muestra con el haz de electrones. Tras ser incididos por el haz, los átomos de la muestra emiten una mayor o menor energía en función de la composición de la superficie (debido a la configuración electrónica de cada uno de los elementos). Esto permite identificar el porcentaje atómico y en peso de cada uno de ellos. También recibe el nombre de EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*).

Los resultados obtenidos para cada muestra se han representado gráficamente, indicando los keV a los que son característicos los picos para cada elemento.

### 3.5.3. Difracción por Rayos X (DRX)

El estudio de las muestras por Difracción por Rayos X completa la información sobre la composición química de la superficie. Permite identificar y verificar las fases en las que se encuentran los compuestos de la superficie del material.

El análisis se ha realizado utilizando un difractorómetro de RX perteneciente al Instituto de Ciencia y Tecnología de Sevilla, marca PANanalytical X'Pert Pro, equipado con un goniómetro  $\theta/\theta$ , con radiación  $\text{Cu K}\alpha$  (40kV, 40 mA de alimentación de tubo), un filtro secundario  $\text{K}\beta$  y un detector *X'Celerator*. El perfil de difracción se ha analizado con un escaneo entre  $20^\circ$  y con un paso 0,02, y con un tiempo de cálculo de 300 s /

paso.

El proceso consiste en hacer incidir una radiación monocromática sobre la superficie de la muestra, que procede de filtrar los rayos X que se han generado en el interior de un tubo catódico. La interacción de los rayos incidentes con la muestra produce una interacción constructiva y una difracción del rayo si se cumple una determinada relación entre la longitud de onda de la radiación electromagnética y el ángulo de difracción. Esta relación está determinada por la Ley de Bragg's [68]:

$$n * \lambda = 2 * d * \sin\theta$$

De este modo, cada fase de cada compuesto tiene asociados unos picos de intensidad para unos determinados valores del ángulo de difracción. La intensidad de cada uno de los picos es una medida indirecta de la proporción en que se encuentra cada una de esas fases en la superficie incidiada por el rayo (al aumentar la intensidad del pico aumenta la cantidad).

Los picos obtenidos en el análisis de las muestras se han procesado para los ángulos comprendidos entre 20-90°, debido a las restricciones del equipo.

El objetivo es determinar las fases de los óxidos formadas, en concreto detectar la posible presencia de anatasa y rutilo, beneficiosas para la bioactividad de la superficie, de acuerdo con la literatura [64].

### 3.6. Caracterización tribo-mecánica

La caracterización del comportamiento mecánico de cada una de las superficies de las probetas se han llevado a cabo realizando diferentes análisis: se ha determinado la dureza superficial en las protuberancias adheridas a la superficie mediante sucesivas microindentaciones y, a continuación, se ha determinado la topografía de la superficie, la rugosidad superficial, la resistencia al rayado, la recuperación elástica y el coeficiente de fricción de cada una de ellas, mediante el ensayo de scratch.

#### 3.6.1. Microindentaciones

La dureza de las protuberancias que se encontraban sobre la superficie se ha determinado mediante ensayos de microindentaciones con el indentador Shimadzu Micro-Vickers (modelo HMV-G). El equipo pertenece al Departamento de Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte, de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería, en Sevilla.



Ilustración 20 Equipo de microindentación Shimadzu Micro-Vickers (modelo HMV-G)

Cada una de las muestras ha sido sometida a cargas de 10, 25 y 100 g, de acuerdo con la norma ASTM E 384-05<sup>a</sup>. Primero se ha determinado la microdureza de las superficies tratadas, indentando sobre las protuberancias adheridas a la superficie. A continuación, se ha evaluado la dureza en el interior de la muestra (*bulk*) de Ti-6Al-4V (LM) y de una de las muestras sometidas a alivios de tensiones (LM-A). Para ello, se ha indentado sobre la superficie previamente desbastada y pulida. Para cada una de las cargas se ha sometido cada muestra a

10 microindentaciones, para poder realizar una estimación más aproximada del valor de la dureza y de su dispersión.

### 3.6.2. Curvas tensión – deformación

Para determinar la resistencia mecánica de las muestras se han sometido a ensayos de compresión. Se llevaron a cabo en un equipo servohidráulico (modelo IBMU4-1000-MDW), aplicando una carga creciente a velocidad de 0,00127 m/min. Todos los ensayos se prolongaron hasta que la deformación del 70%. Las curvas obtenidas presentan dos zonas, una de deformación elástica y otra de deformación plástica, siendo la región elástica la zona de diseño de los implantes. A partir de los resultados se obtuvieron las características mecánicas de cada una de ellas: el módulo de Young (E), la resistencia de fluencia ( $\sigma_y$ ) y la resistencia a tracción ( $\sigma_u$ ). A continuación se desarrolla la utilizada de cada una de estas propiedades:

- El módulo de Young: es una medida de la rigidez del implante. Se define como la pendiente de la recta en la zona elástica. Al aumentar la pendiente, el módulo de Young aumenta y el material es más rígido, es decir, es necesario aplicar una mayor fuerza para obtener la misma deformación. Es el parámetro más importante para controlar el apantallamiento de tensiones: los resultados serán favorables si el valor obtenido es similar al hueso en el que se insertará.
- Resistencia a tracción (UTS): es el valor de tensión de rotura del material durante el ensayo. Para poder definirlo adecuadamente es necesario describir los dos tipos de curvas que se pueden establecer:
  - Curva tensión-deformación ingenieril: los valores de tensión y deformación están referidos en todo momento a los valores iniciales de área y longitud. Es la curva empleada en el diseño de piezas en el régimen elástico
  - Curva tensión- deformación real: los valores de tensión y deformación están referidos en todo momentos a los valores de longitud y área de cada instante, que van variando progresivamente a lo largo del ensayo.

Los valores del módulo de Young que se estimaron de las curvas tensión-deformación fueron corregidos con el equipo de ensayo de rigidez.

Las propiedades mecánicas obtenidas son características del material del núcleo de la muestra LM-A (Ti-6Al-4V sometido a alivio de tensiones) y no del tratamiento de modificación superficial recibido posteriormente. Por este motivo, los resultados obtenidos son válidos para las probetas LM-AE, LM-AE-PT y LM-AE-PT-TT. Faltaría contrastar esta información con la del ensayo de la LM, que se realizará a lo largo de este año en el Instituto de la Habana, en Cuba.

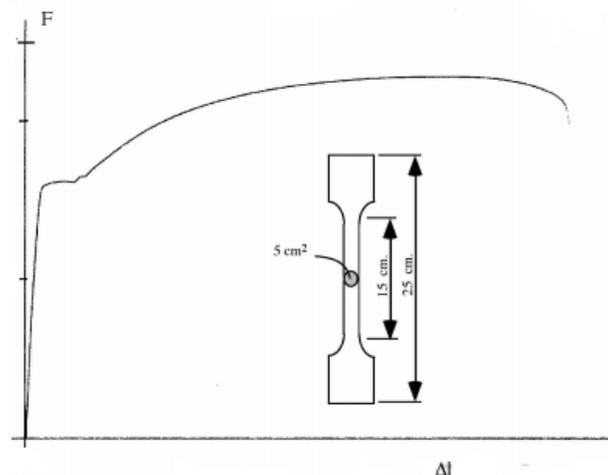


Ilustración 21 Curva Fuerza-deformación [69]

### 3.6.3. Resistencia al rayado: *Scratch-test*

La evaluación de un sistema recubierto puede efectuarse con diversos métodos. El más habitual es el ensayo de rayado de la superficie, pues nos permite determinar características de la superficie como rugosidad superficial, espesor del recubrimiento, la resistencia al rayado, la capacidad de recuperación elástica del material, el coeficiente de fricción y la penetración que sufre éste al someterlo a una carga de arrastre constante, lo que permite analizar el comportamiento del sustrato, a la vez que permanece influenciado (en menor medida) por los tratamientos de modificación superficial a los que ha sido sometido.

Los ensayos se han llevado a cabo con el equipo MicroTest (MTR3) Está especialmente diseñado para la caracterización de las propiedades mecánicas de películas, recubrimientos o sustratos [70]. El equipo lleva a cabo dos familias de ensayos: ensayos de microindentación (UNE-EN ISO 14577:2005 Materiales metálicos. Ensayo de penetración monitorizada para la determinación de la dureza y otros parámetros de los materiales) y ensayos de rayado o *scratch* (ISO EN 1071-3:2005 Método de ensayo para recubrimientos cerámicos. Determinación de la adherencia por un ensayo de rayado).



Ilustración 22 Equipo MicroTest (MTR3)

#### 3.6.2.1. Rugosidad superficial

La rugosidad superficial y la topografía de cada una de las muestras ha sido determinada mediante el *scratch-test*, a 1N y a 20 N de carga. El ensayo consta de tres etapas:

- Prepalpación: el cono del scratch se desplaza a lo largo de toda la longitud del ensayo, a una carga de 0,05 N, para determinar la rugosidad superficial y la inclinación de la superficie. La línea de tendencia que presentaba cada superficie durante la prepalpación se ha empleado para corregir las desviaciones de todas las etapas.
- Ensayo de scratch a 1 N y 20 N: la superficie se somete a un ensayo de rayado a carga constante, para determinar su resistencia. La baja carga empleada permite tener únicamente en cuenta el efecto de la superficie externa, con protuberancias, sin que en los resultados influyan las características del *bulk*. Igualmente, se determina la rugosidad superficial tras el scratch-test a 20 N para analizar la rugosidad superficial del surco, teniendo en cuenta también la influencia del núcleo.
- Postpalpación: el cono del scratch vuelve a recorrer la línea de rayado, sin aplicar carga, para

identificar la penetración real final en la muestra y la recuperación elástica.

Las curvas obtenidas son deformación en z ( $\mu\text{m}$ )- desplazamiento en x (mm).

Velocidad de aplicación de carga inicial	1N/min
Longitud del scratch	5 mm
Velocidad de desplazamiento	0,5 mm/min

Tabla 7 Parámetros del ensayo de scratch a 1 N

A continuación, se ha comparado con la topografía del *bulk* de una de las muestras y con la muestra LM, para contrastar las rugosidades producidas por cada tratamiento sobre cada una de las probetas:

- En primer lugar se han comparado los gráficos de prepalpación de todas las muestras, corrigiendo cada una de ellas para considerar que el valor cero es la línea media de cada uno de los perfiles de rugosidad, de modo que todas las curvas estuviesen centradas.
- Por otra parte, se han comparado las curvas de postpalpación de cada una de las muestras con el *bulk*, para apreciar la penetración real de cada una de ellas.

El valor de distintos parámetros característicos de la rugosidad ha sido determinado tras los ensayos. Es importante determinar en primer lugar la línea media del perfil de rugosidad (valor promedio). Ésta servirá de referencia para definir los distintos parámetros:

- $R_a$ : es la media aritmética de las desviaciones del perfil, es decir, la media de las distancias, en valor absoluto, desde la línea media hasta el perfil de rugosidad ( $Y$ ). Se mide en  $\mu\text{m}$  y es el parámetro habitualmente más empleado para caracterizar la rugosidad.

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Y_i|$$

- $R_q$ : es la raíz cuadrada de la media de las desviaciones del perfil al cuadrado. Este parámetro es más sensible que  $R_a$  a los valores en los extremos, debido a la operación cuadrática. Tiene un sentido físico estadístico, pues está asociado a la distribución estándar de las alturas del perfil.

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Y_i^2}$$

- $R_y$ : describe la distancia entre la altura del máximo pico y la del mínimo valle dentro de la longitud de la muestra.

$$R_y = Y_p + Y_v$$

- $R_z$ : es el valor medio del valor absoluto de los cinco picos más altos y de los cinco valles más profundos. Estos puntos han sido localizados haciendo uso del programa Matlab.

$$R_z = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^N |Y_{pi}| + \frac{1}{5} \sum_{i=1}^N |Y_{vi}|$$

### 3.6.2.2 Resistencia al rayado y recuperación elástica

La resistencia al rayado y la recuperación elástica se determina con el ensayo de rayado a 20 N, en el que influye tanto el sustrato del núcleo como las propiedades de la superficie.

Los parámetros de los ensayos realizados son los siguientes:

Velocidad de aplicación inicial de carga	20 N/min
Longitud del scratch:	5mm
Velocidad del scratch	0,5 mm/min

Tabla 8 Parámetros del ensayo de *scratch* a 20 N

Los resultados han sido procesados para poder analizar la profundidad de penetración y la recuperación elástica cuantitativamente. Para ello se ha recurrido a valores promedios y a desviaciones estándar de los resultados experimentales. Todos los resultados y gráficos se han procesados con hojas Excel, tras exportarlos de los ficheros del programa.



# 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos para cada una de las probetas se presentan a continuación. Se realiza una breve discusión de cada uno de ellos, comparando los de cada muestra y contrastando con los descubrimientos y estudios realizados hasta la fecha.

## 4.1. Morfología, distribución granulométrica y caracterización de las superficies de las probetas

La superficie de cada probeta es analizada mediante el estudio en SEM. Se observa, por una parte, los óxidos de titanio formados en la superficie de las probetas sometidas a procedimientos de modificación superficial, contrastándolo con la muestra LM (directamente obtenida por SLM, sin tratamiento posterior) y con las desbastadas y pulidas. Por otra parte, se analiza la morfología de las partículas de Ti-6Al-4V adheridas a la superficie o parcialmente fundidas debido al proceso de fabricación. Los resultados se contrastan con la morfología de los polvos de titanio de origen.

### 4.1.1 Protuberancias: partículas de Ti-6Al-4V en la superficie de la muestra

La morfología de la superficie de cada muestra se ha determinado con un análisis en SEM. Los resultados muestran la morfología esferoidal de las partículas de polvo de Ti-6Al-4V, parcialmente fundidas o sin fundir, adheridas a la superficie. La granulometría de todas ellas sigue una distribución gaussiana, centrada en 30-40  $\mu\text{m}$  de diámetro.

La distribución granulométrica de los polvos del Ti-6Al-4V se presenta en primer lugar para comparar la morfología de las partículas adheridas en la superficie de cada muestra.

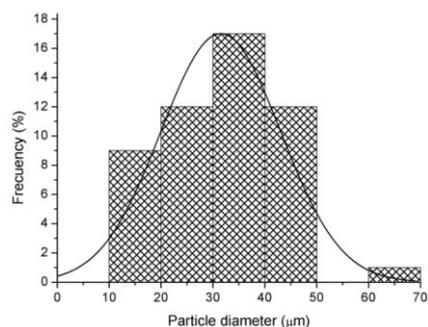
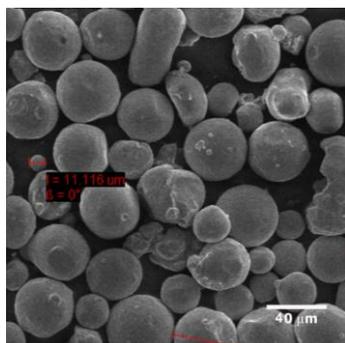


Ilustración23 Morfología y distribución granulométrica de los polvos deTi-6Al-4V

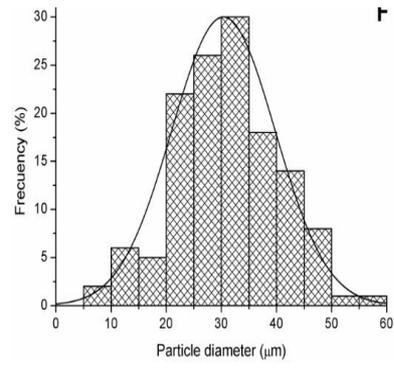
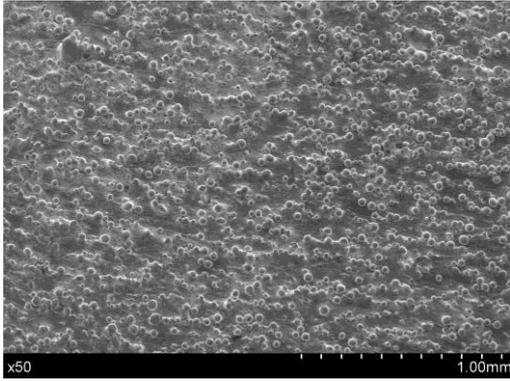


Ilustración 24 Morfología y distribución granulométrica de la muestra LM

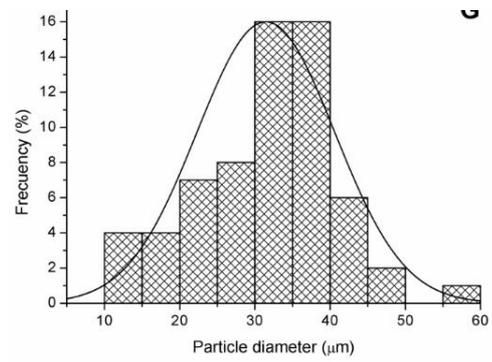
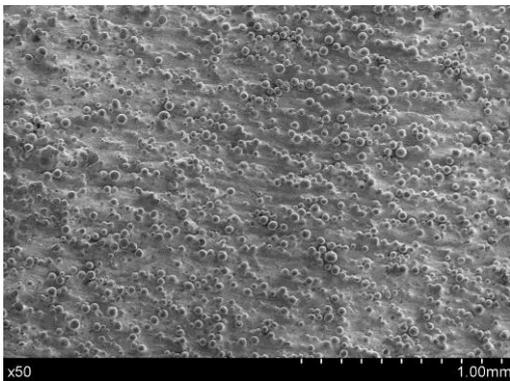


Ilustración 25 Morfología y distribución granulométrica de la muestra LM-A

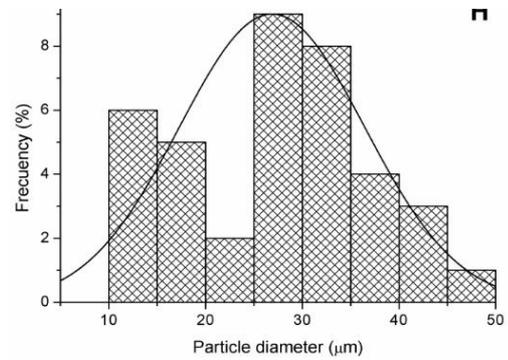
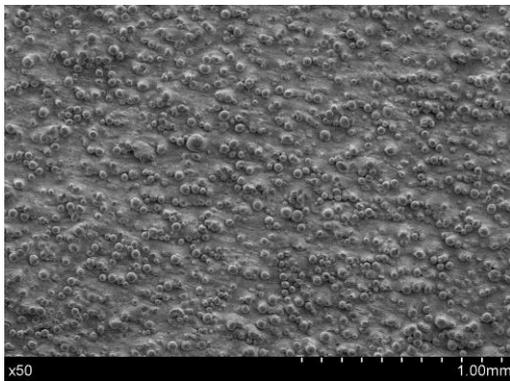


Ilustración 26 Morfología y distribución granulométrica de la muestra LM-AE

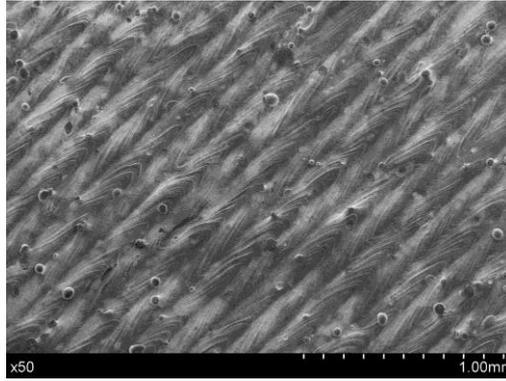


Ilustración 27 Morfología de la muestra LM-AE-PT

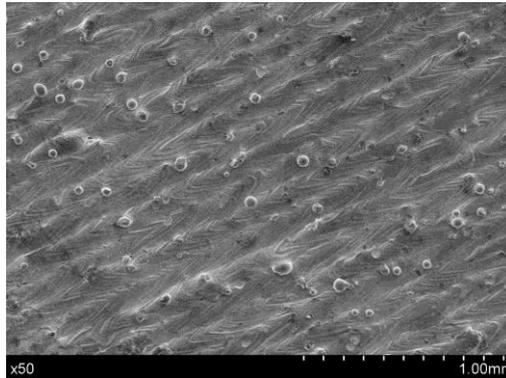


Ilustración 28 Morfología de la muestra LM-AE-PT-TT

El número de partículas adheridas a la superficie se puede observar que disminuye notablemente tras el tratamiento termoquímico con peróxido de hidrógeno, es decir, el mayor contraste se aprecia entre las muestras LM-AE y LM-AE-PT. Tras los tratamientos restantes (aliviado de tensiones y grabado ácido) el número de protuberancias no presentó apenas variación. Esto podría ser debido al efecto catalítico y oxidante que tiene el peróxido de hidrógeno sobre superficies con óxidos de titanio. Algunos estudios respaldan esta posibilidad como posible causa [71].

Las imágenes muestran adheridas, perfectamente esferoidales y otras parcialmente fundidas. A continuación se muestran detalles de algunas de ellas.

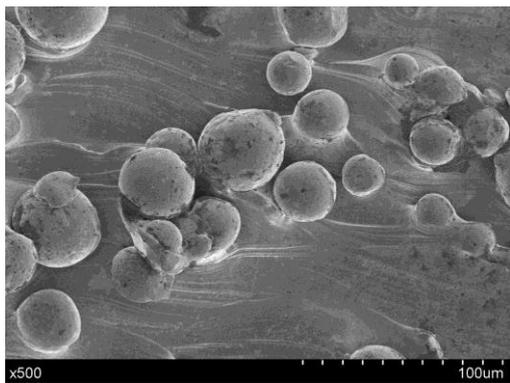


Ilustración 29 Detalle protuberancias LM 500x

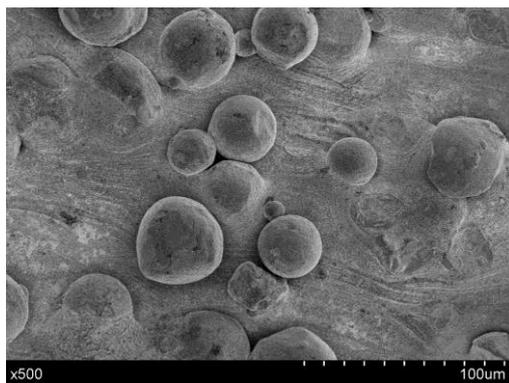


Ilustración 30 Detalle protuberancias LM-A 500x

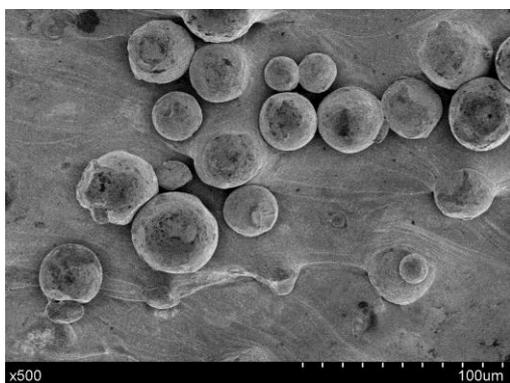


Ilustración 31 Detalle protuberancias LM-AE 500x



Ilustración 32 Detalle protuberancias LM-AE-PT 500x

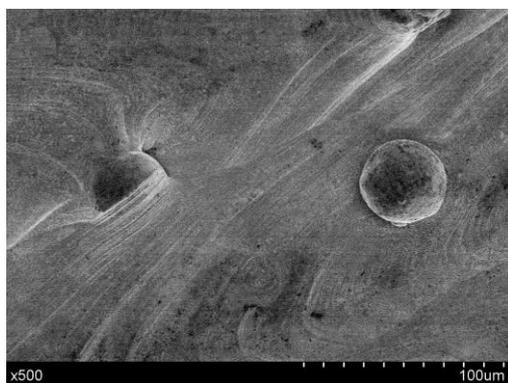


Ilustración 33 Detalle protuberancias LM-AE-PT-TT 500x

#### 4.1.2 Superficie: formación de óxidos de titanio

En las siguientes imágenes se muestran detalles de las superficies de cada muestra a 10000 y 20000 aumentos. Se puede observar la formación de óxidos en cada una de ellas y su morfología.

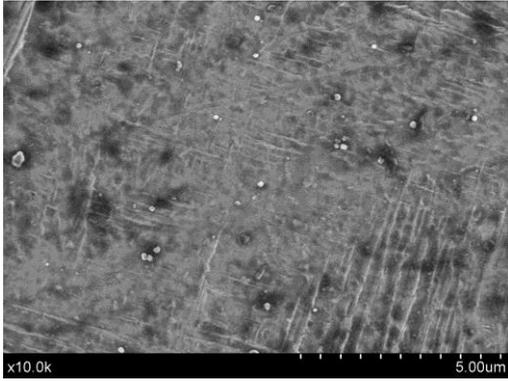


Ilustración 34 TiO<sub>2</sub> en superficie de LM 10x

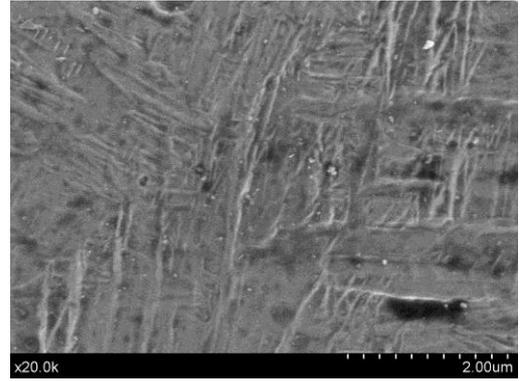


Ilustración 35 TiO<sub>2</sub> en superficie de LM 20x

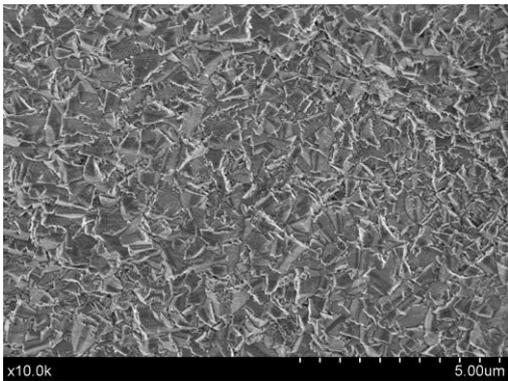


Ilustración 36 TiO<sub>2</sub> en superficie de LM-A 10x

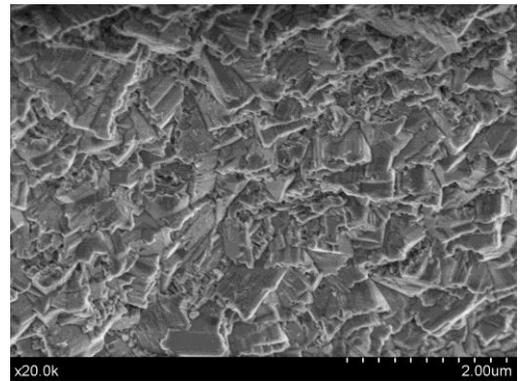


Ilustración 37 TiO<sub>2</sub> en superficie de LM-A 20x

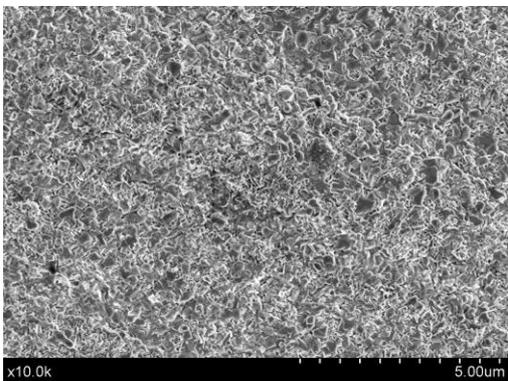


Ilustración 38 TiO<sub>2</sub> en superficie de LM-AE 10x

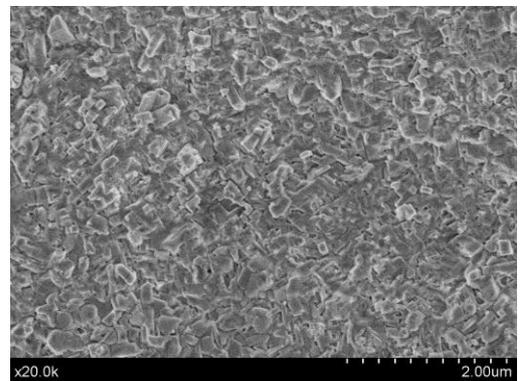


Ilustración 39 TiO<sub>2</sub> en superficie de LM-AE 20x

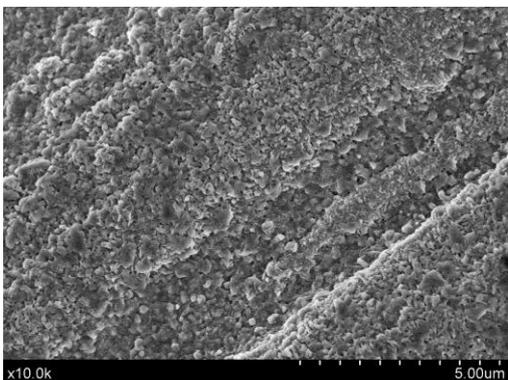


Ilustración 40 TiO<sub>2</sub> en superficie de LM-AE-PT 10x

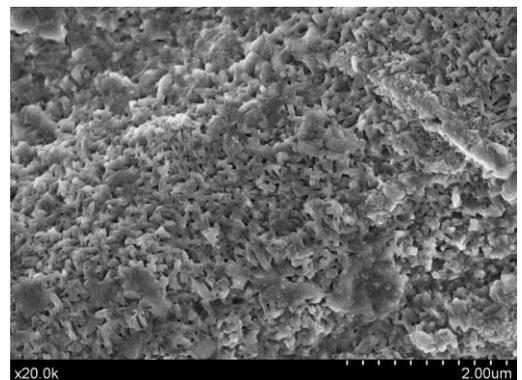


Ilustración 41 TiO<sub>2</sub> en superficie de LM-AE-PT 20x

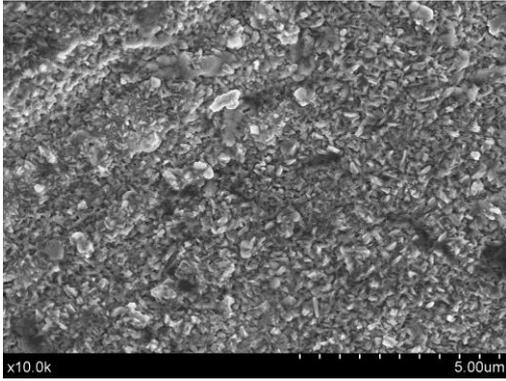


Ilustración 42  $\text{TiO}_2$  en superficie de LM-AE-PT-TT 10x

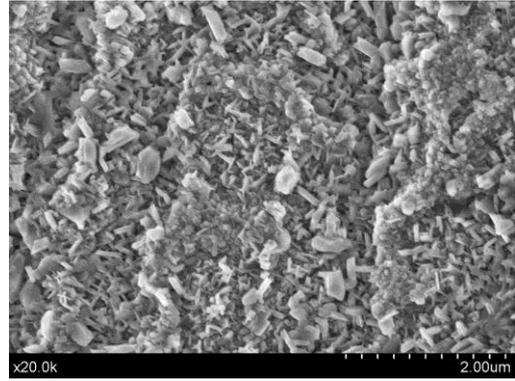


Ilustración 43  $\text{TiO}_2$  en superficie de LM-AE-PT-TT 20x

La superficie de las muestras sin óxidos se observan a continuación. Para ello se desbastaron las superficies de la muestra LM (sin modificación superficeial ni alivio de tensiones) y las de la LM-A (con alivio de tensiones). La topografía de esta última estambién caraterística de las restantes. Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

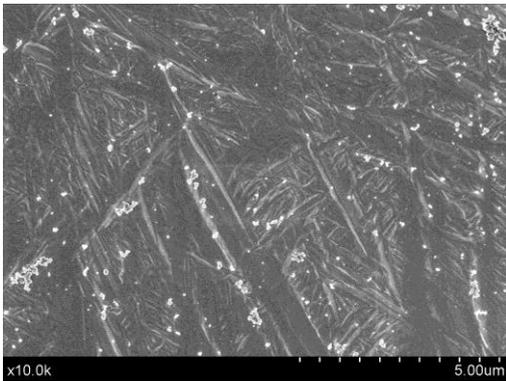


Ilustración 44  $\text{TiO}_2$  en superficie pulida de muestra LM (sin tratamiento de modificación superficial) 10x

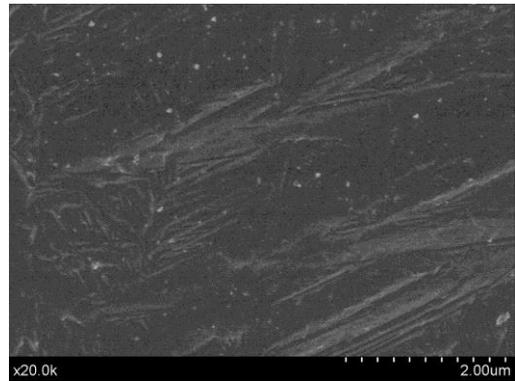


Ilustración 45  $\text{TiO}_2$  en superficie pulida de muestra LM (sin tratamiento de modificación superficial) 20x

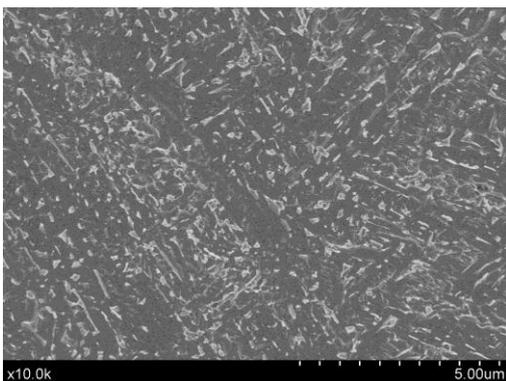


Ilustración 46  $\text{TiO}_2$  en superficie pulida de muestra con tratamiento de modificación superficial 10x

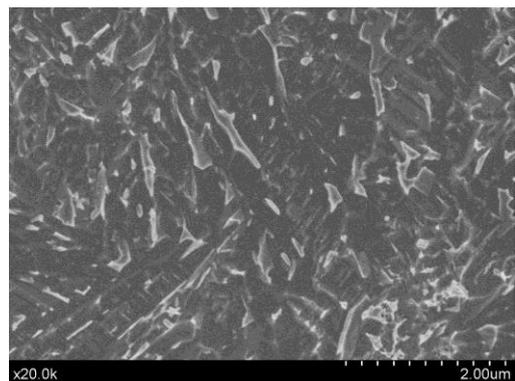


Ilustración 47  $\text{TiO}_2$  en superficie pulida de muestra con tratamiento de modificación superficial 20x

Las conclusiones que se pueden extraer de la comparativa son las siguientes:

- Se observa el contraste entre la muestra LM, cuya superficie está libre de óxidos y presenta un relieve menor, y las muestras sometidas a modificaciones superficiales, pues al haber estado sometidas a tratamientos en atmósferas orgánicas se ha formado una capa de óxido de  $\text{TiO}_2$  estable. Las fases de

estos óxidos anatasa y rutilo son beneficiosas para la bioactividad de la superficie.

- Las diferencias entre las superficies pulidas y sin pulir son sustanciales. La microestructura de las superficies pulidas se asemejan más a la superficie de la LM. Esto implica la formación del óxido de titanio únicamente en la capa más superficial. De acuerdo con la bibliografía consultada, esta capa de óxido suele tener un espesor del orden de 1  $\mu\text{m}$  [46].
- La morfología del óxido es similar en la superficie de todas las probetas, independientemente del tratamiento de modificación superficial al que se haya sometido cada una.

## 4.2. Composición química: EDX y DRX

### 4.2.1. EDX

Para cada una de las muestras se determinó el porcentaje en peso de cada uno de los componentes presentes en la superficie. Se identificaron los picos correspondientes a los elementos: titanio, aluminio, oxígeno y vanadio. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

Muestras	O (% m/m)	Al (% m/m)	Ti (% m/m)	V (% m/m)	Ratio		
					Ti / Al	Ti / V	Ti / O
Bulk	0,59±1,02	4,76±0,29	91,82±0,71	2,83±0,09	19,29	32,45	155,63
LM	1,21±0,43	4,73±0,31	91,18±0,6	2,87±0,37	19,28	31,77	75,36
LM-A	34,74±3,03	4,48±0,36	59,17±2,86	1,62±0,44	13,20	36,52	1,70
LM-AE	32,96±1,1	4,77±0,06	60,41±0,92	1,86±0,25	12,66	32,48	1,83
LM-AE-PT	35,95±0,64	5,07±0,21	57,46±0,50	1,51±0,08	11,33	38,05	1,60
LM-AE-PT-TT	32,70±0,97	4,20±0,48	61,35±1,42	1,74±0,02	14,60	35,25	1,88

Tabla 9 Composición química de las superficies de las muestras de Ti-6Al-4V

Los resultados sacan a relucir diferentes observaciones:

- Si se comparan la muestra sin modificar (LM) obtenida directamente por SLM y el bulk (superficie del cilindro cortada), es posible observar que los porcentajes de cada compuesto son similares. El porcentaje de oxígeno en la LM es algo superior, lo que puede ser debido a la interacción con la atmósfera tras la fabricación, que puede inducir a la precipitación de algunos óxidos.
- Elevado contraste entre el porcentaje de titanio de la muestra LM (no modificada superficialmente, obtenida directamente a partir de la fusión selectiva por láser de los polvos de titanio) y las restantes, sometidas a alivios de tensiones y posteriores tratamientos superficiales. Cabe destacar que es posible que por el continuo contacto con la atmósfera este porcentaje de oxígeno haya aumentado en todas las muestras, por lo que el porcentaje real, tras la modificación superficial, podría haber sido menor.
- La muestra LM-AE-PT-TT es la que presenta los menores porcentajes en aluminio y vanadio. Esto es debido al tratamiento termoquímico recibido. El hecho de que disminuya el porcentaje de aluminio y vanadio es beneficioso, pues si están en grandes proporciones son metales tóxicos para el organismo y es recomendable disminuir la cantidad presente en el cuerpo humano, que pueden captar las células.

- La muestra LM-AE-PT (fabricada por SLM y, a continuación sometida a grabado ácido y tratamiento con peróxido de hidrógeno) es la que presenta menor porcentaje de titanio. Esto es debido al aumento del porcentaje de oxígeno sobre la superficie, que es superior al que poseen el resto de las muestras.
- Cabe destacar la similitud de porcentaje de titanio entre las muestras LM-AE-PT y LM-AE-PT-TT. Estas muestras únicamente difieren en el tratamiento termoquímico final.

Los resultados de los EDX de cada uno de los ensayos se muestran a continuación. Debido a la baja dispersión existente entre los tres EDX generales que se han realizado para cada una de las muestras se representa gráficamente únicamente uno de ellos:

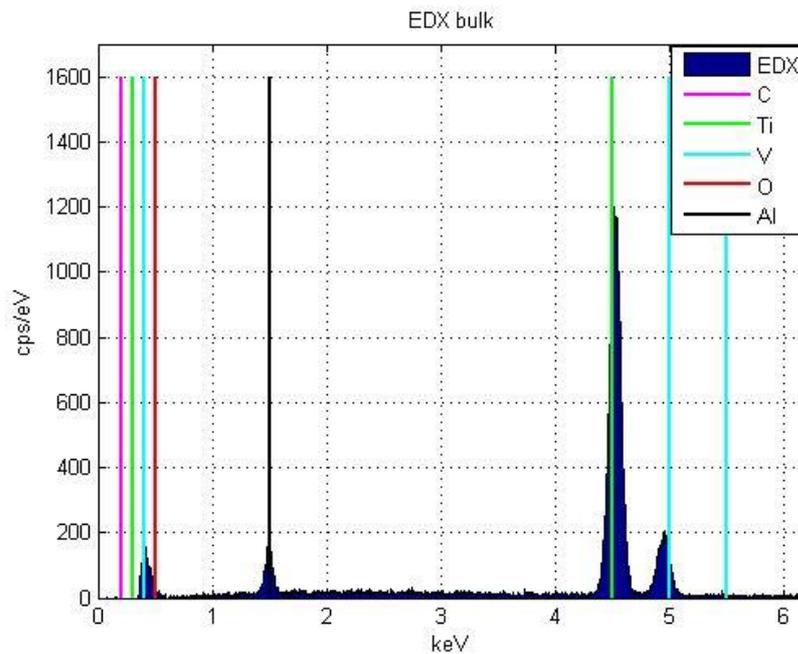


Ilustración 48 EDX Bulk (superficie cortada)

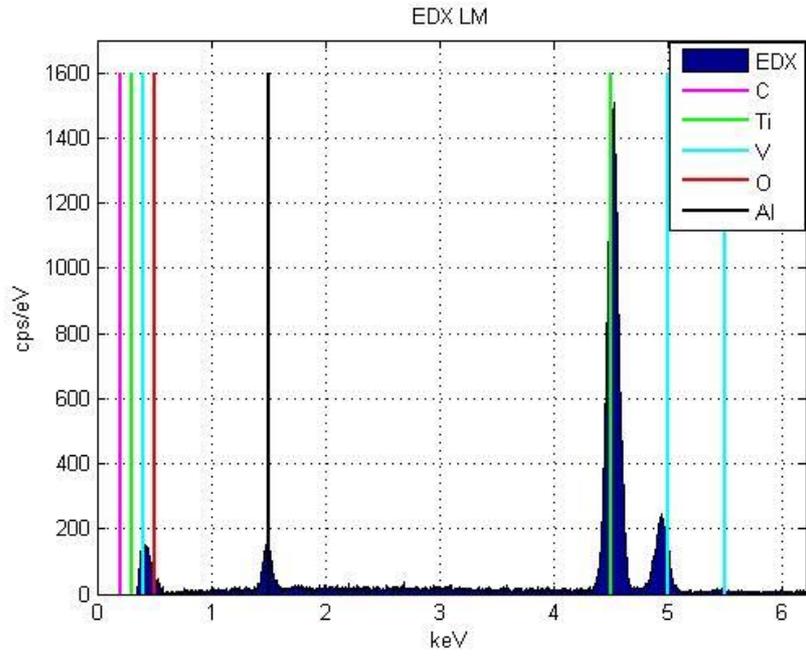


Ilustración 49 EDX superficie LM

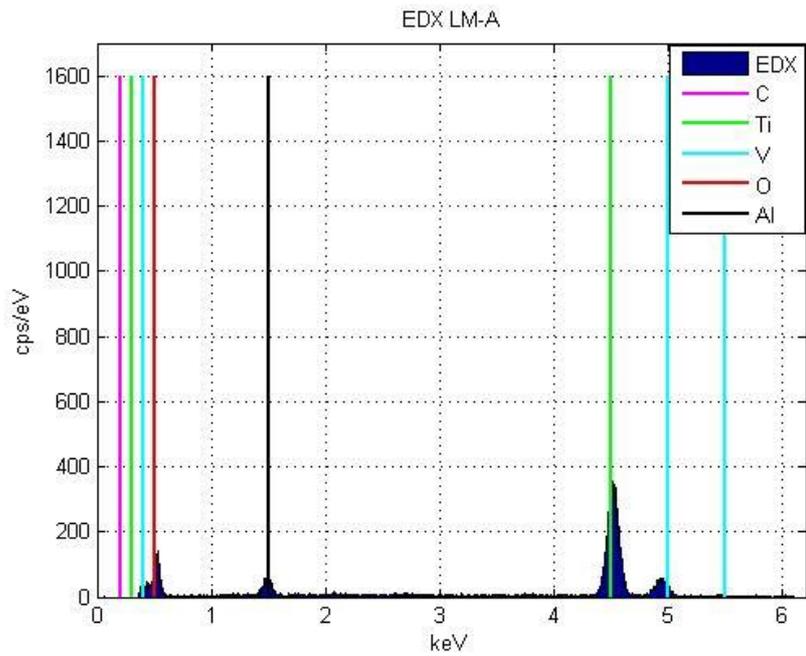


Ilustración 50 EDX superficie LM-A

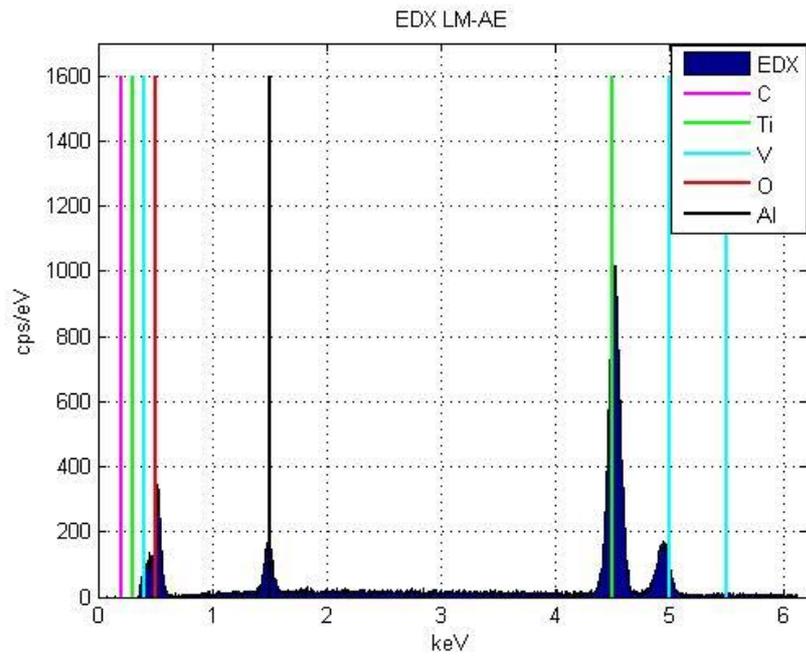


Ilustración 51 EDX Superficie LM-AE

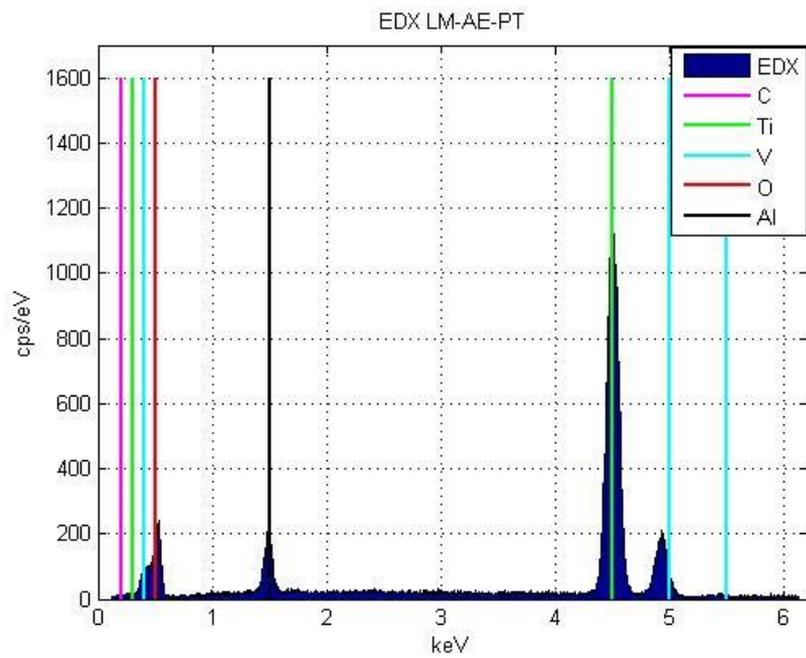


Ilustración 52 EDX Superficie LM-AE-PT

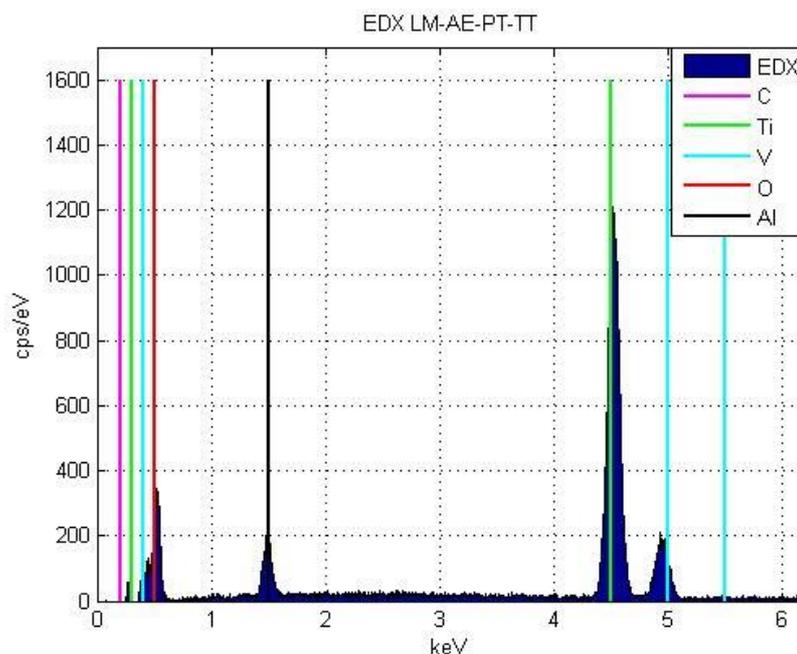


Ilustración 53 EDX Superficie LM-AE-PT-TT

El equipo permitía la representación gráfica hasta 20 keV. Sin embargo, los picos característicos de los elementos a estudiar se encontraban por debajo de 6 keV, por lo que se ha fijado como valor máximo del eje de abscisas para la representación.

Los gráficos se han representado a la misma escala y con los mismos ejes ordenados para poder comparar visualmente la composición cada muestra. Se puede comprobar que las muestras LM y el *bulk* son los que presentan menor cantidad de oxígeno, que la muestra LM-A es la que presenta mayor porcentaje de oxígeno y menor de titanio y que la muestra LM-AE-PT-TT es la que presenta menores cantidades de vanadio y aluminio en la superficie.

#### 4.2.2 DRX

El estudio de la composición química de la superficie se ha completado con un análisis de las fases de los compuestos presentes en la superficie de las muestras mediante difracción por rayos X. Se ha prestado especial atención a identificar los óxidos de titanio, en las fases rutilo y anatasa, por su influencia para mejorar la bioactividad de la superficie.

Los resultados obtenidos se muestran en el siguiente gráfico:

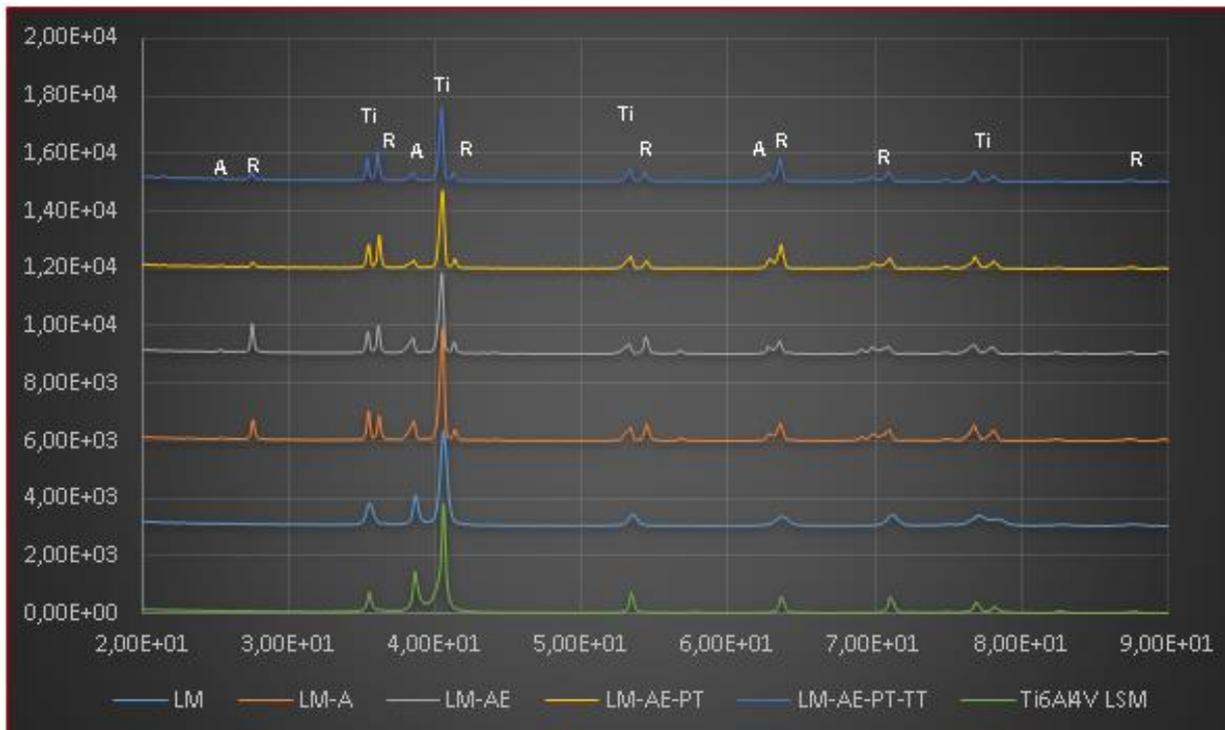


Ilustración 54 Difracción por rayos X (DRX)

El ensayo se ha realizado con el objetivo de determinar la influencia de cada uno de los tratamientos. Para ellos, comparamos los resultados de las diferentes muestras con la LM (sin modificar) y con la superficie del interior, de Ti-6Al-4V, también sin modificar. Cabe destacar:

- La ausencia de óxidos de titanio en la superficie del interior de la muestra (*bulk*) y en la LM. Esto conlleva a deducir que el porcentaje de oxígeno que se había obtenido con el análisis en EDX es debido a la interacción con la atmósfera, por lo que era mayor que el que habría inicialmente, justo tras la fabricación.
- La presencia del  $\text{TiO}_2$ , en sus fases anatasa (A) y rutilo (R) en las muestras restantes: LM-A, LM-AE, LM-AE-PT y LM-AE-PT-TT. Los picos asociados a la fase de rutilo son más abundantes que los asociados a la anatasa.
- La intensidad de los picos de anatasa y rutilo a bajos ángulos de difracción son mucho mayores en la LM-A y LM-AE. Estas muestras eran, igualmente, las que contenían mayores porcentajes de oxígeno, por lo que verificamos que se mantiene la relación.

### 4.3. Dureza de las superficies: ensayo de microindentación

La dureza de cada una de las superficies ante las diferentes cargas se recogen en la Tabla 10.

La microdureza del *bulk* de las muestras LM-AE, LM-AE-PT y LM-AE-PT-TT es equivalente a la del *bulk* de la LM-A, pues el sustrato es el mismo (polvos de titanio fundidos sometidos a alivio de tensiones).

Materiales	Superficie (protuberancias)			Bulk
	HV 0,010	HV 0,025	HV 0,1	HV 0,1
LM	552 ± 70	530 ± 22	384 ± 71	496 ± 58
LM-A	187 ± 66,5	361 ± 173	600 ± 49	440 ± 24
LM-AE	441 ± 213	388 ± 171	519 ± 121	*
LM-AE-PT	357 ± 129	499 ± 81	731 ± 180	*
LM-AE-PT-TT	612 ± 212	663 ± 138	491 ± 259	*

Tabla 10 Dureza Vickers de cada una de las muestras ante diferentes cargas de indentación

Los resultados recogidos en la tabla muestran que, en lo que respecta a la dureza superficial, existe una gran dispersión en la dureza de las diferentes protuberancias de las superficies, y esta dispersión va aumentando a medida que aumenta el número de tratamientos sucesivos.

La dispersión se atribuye a varios factores:

- Por un lado, está asociado a la diferente granulometría de las partículas. En general, se observa que la dureza de las partículas más pequeñas indentadas es superior a la dureza de las de mayor diámetro.
- Por otra parte, en la superficie se encuentran partículas parcialmente fundidas, en menor o mayor grado, lo que también influye en el valor de la dureza. En general, se observa que el valor de la dureza tiende a incrementarse si la partícula se encuentra fundida en mayor medida.

En adición, se ha comparado la dureza en el *bulk* de las muestras sin modificar (LM) y sometidas a alivio de tensiones (LM-A, LM-AE, LM-AE-PT, LM-AE-PT-TT). El valor de la dureza obtenido con la muestras LM-A es representativo de todas las restantes sometidas a los sucesivos tratamientos superficiales porque ninguno de ellos modifica el núcleo de la muestras. Únicamente el alivio de tensiones es el que hay que analizar para determinar cómo repercute en el interior de la muestra.

Se aprecia una ligera disminución de la dureza en el *bulk* de las muestras sometidas a alivio de tensiones.

Por último, al comparar cómo varía la dureza de cada muestra al aumentar o disminuir la carga aplicada es posible destacar algunos aspectos:

- La dispersión es mayor para los ensayos a baja carga (HV 0,01)
- Las muestras LM y LM-AE-PT-TT presentan mayor dureza a menores cargas de indentación, lo que puede ser debido a la rigidez del material o a efectos de microplastificaciones locales. Sin embargo, las restantes, presentan una mayor dureza al intentar penetrar más en ellas al someterlas a mayores cargas de microindentación.

#### 4.4. Curvas de compresión

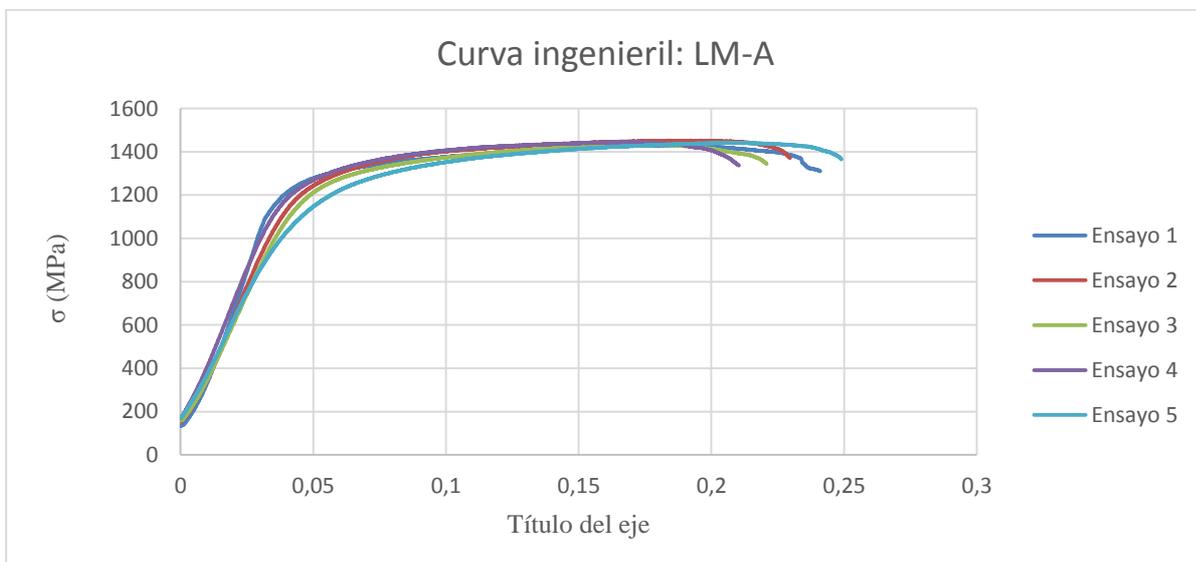
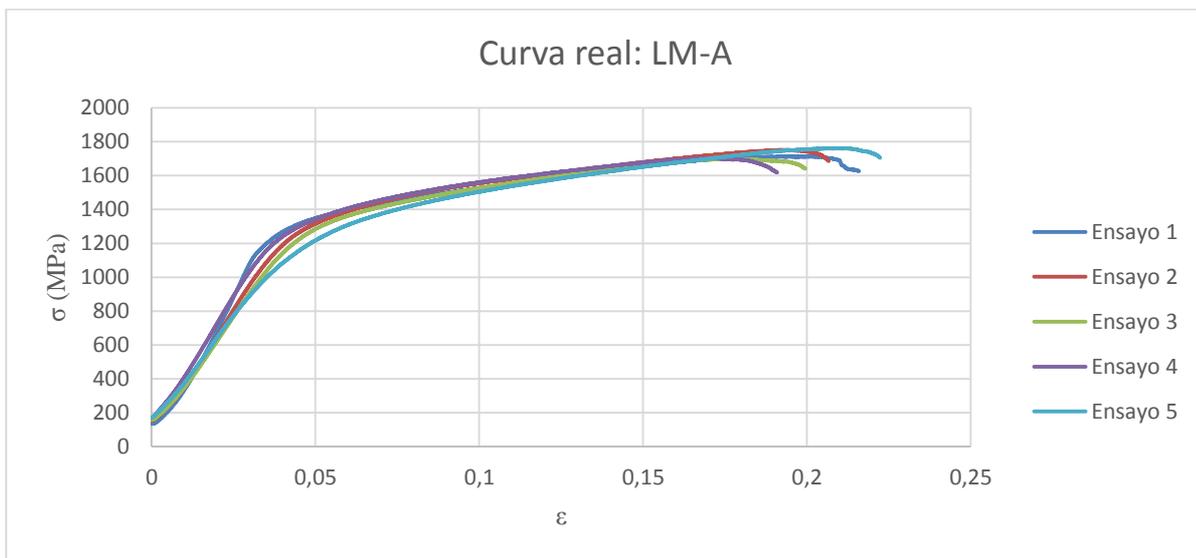
Las propiedades mecánicas de la muestra obtenidas tras los ensayos están recogidas en la siguiente tabla. Estas propiedades mecánicas son características del *bulk*, por lo que los resultados para la LM-A son también válidos para la LM-AE, LM-AE-PT y LM-AE-PT-TT. Los comparamos con valores representativos característicos de las propiedades del Ti-6Al-4V y de

Muestras	E (GPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)
LM-A	31± 4	1495 ± 121	1067± 45
Ti-6Al-4V	114	950	880
Hueso cortical	14,7-34,3	167-213	*
Hueso trabecular (vértebras)	0,20-1	10-15	*

Tabla 11 Tabla comparativa propiedades mecánicas [72]

Los resultados muestran que el módulo de Young de las muestras obtenidas en estas condiciones por SLM es mucho menor que el del Ti-6Al-4V denso obtenido por los métodos tradicionales, y más similar al del hueso humano. Por lo tanto, esto es beneficioso para la reducción del apantallamiento de tensiones.

Los gráficos tensión-deformación ingenieriles y los obtenidos del ensayo real se muestran superpuestos a continuación:



## 4.5. Rugosidad superficial

La rugosidad superficial cada una de las muestras ha sido caracterizada tras someter las superficies a un ensayo de rayado: *scratch-test* a 1 N y 20 N. El ensayo consta de la siguientes etapas: prepalpación, *scratch* (a 1 N o 20 N respectivamente) a carga constante y postpalpación. Los resultados de la rugosidad antes y después del ensayo se exponen a continuación. Del mismo modo, se comparan las rugosidades tras el *scratch* a 1 N de carga y a 20 N.

### 4.5.1 Rugosidad de las superficies.

Los resultados de la prepalpación de cada una de las muestras comparadas con la prepalpación del bulk de Ti-6Al-4V se muestra en el siguiente gráfico. Todas las curvas de prepalpación están centradas con respecto al punto medio del perfil de rugosidad.

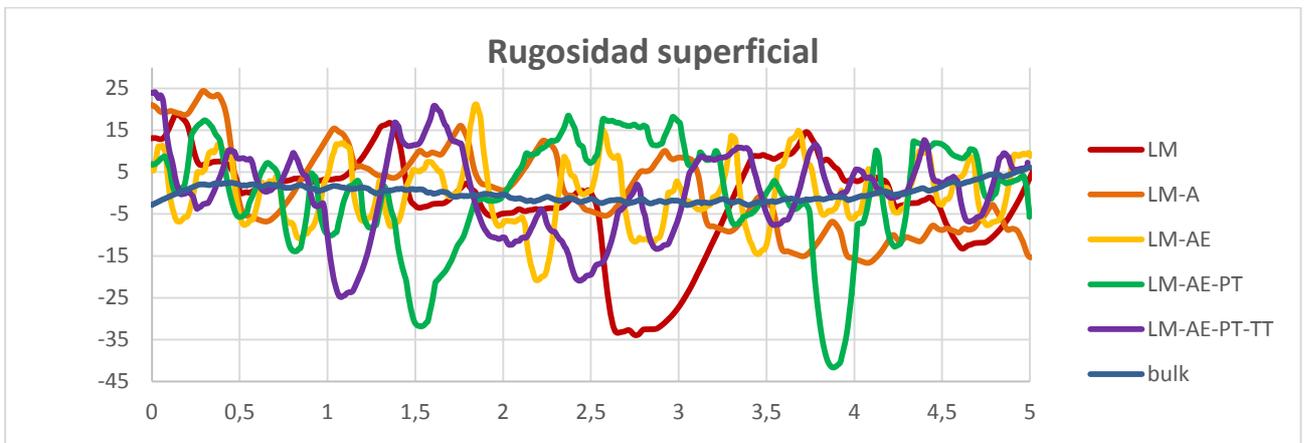


Ilustración 55 Rugosidad superficial de las muestras modificadas superficialmente (prepalpación)

Para visualizar con mayor claridad las variaciones del perfil de rugosidad, en las siguientes gráficas se muestra el perfil de cada muestra comparado con el bulk de Tu-6Al-4V.

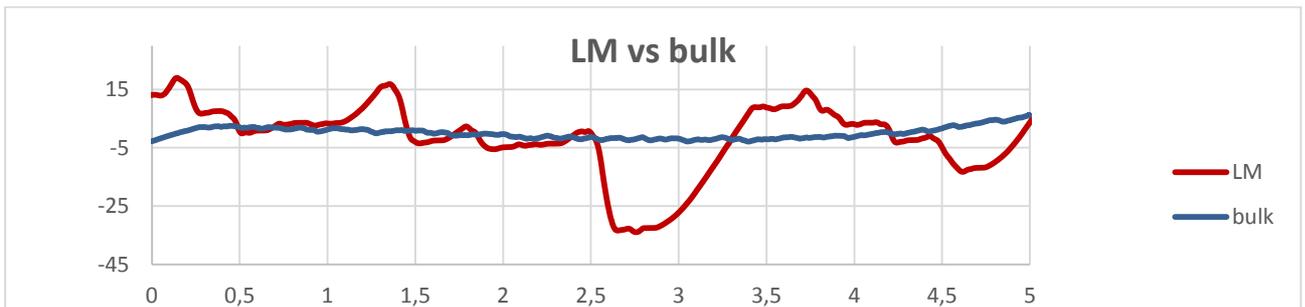


Ilustración 56 Comparativa rugosidad de LM frente al *bulk*

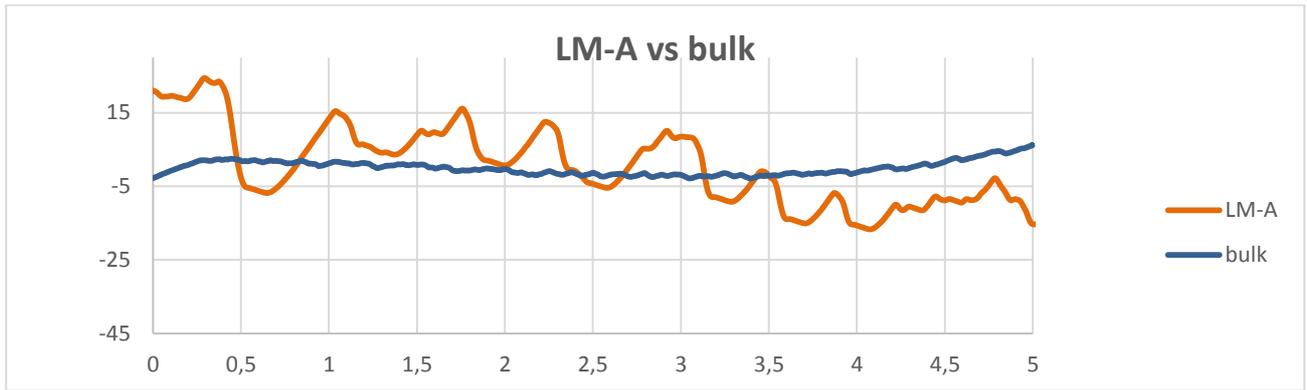


Ilustración 57 Comparativa rugosidad de LM-A frente al *bulk*

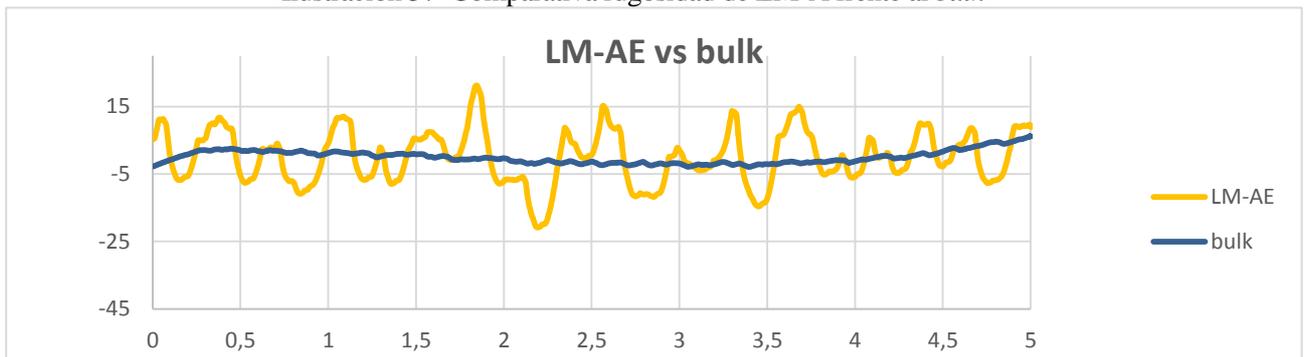


Ilustración 58 Comparativa rugosidad de LM-AE frente al *bulk*

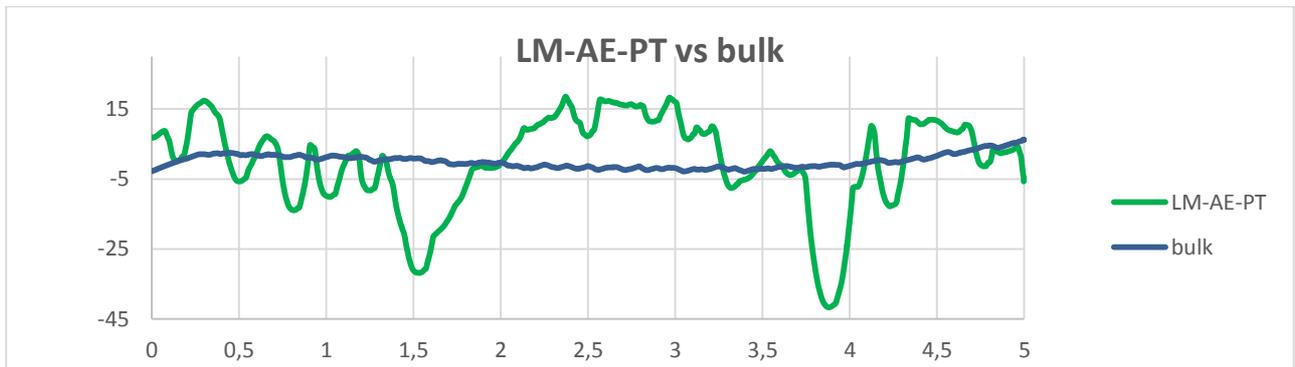


Ilustración 59 Comparativa rugosidad de LM-AE-PT frente al *bulk*

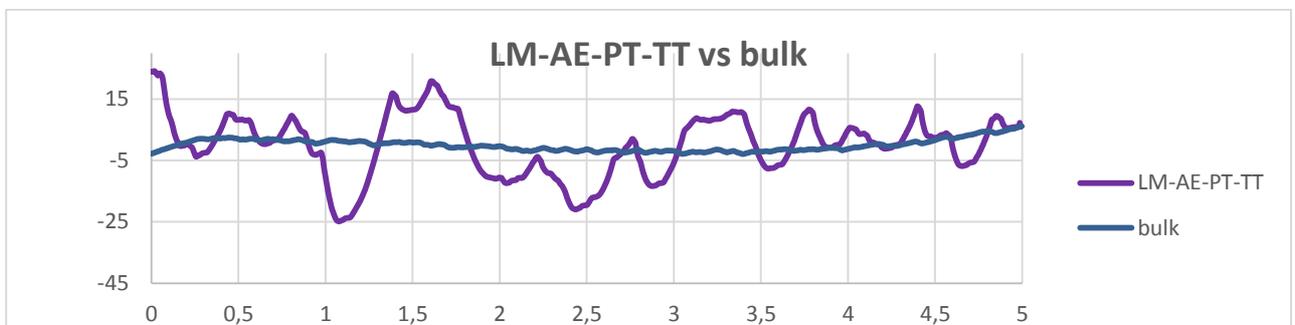


Ilustración 60 Comparativa rugosidad de LM-AE-PT-TT frente al *bulk*

Tras analizar los datos de cada una de las curvas se determinan los valores de cada uno de los parámetros de medida de la rugosidad:

Rugosidad antes del <i>Scratch-test</i> (prepalpación)						
	Bulk	LM	LM-A	LM-AE	LM-AE-PT	LM-AE-PT-TT
Ra	3,0	8,0	9,9	6,4	10,0	8,0
Rq	3,5	10,9	11,7	7,8	13,1	10,1
Ry	9,2	52,9	50,9	42,1	60,3	49,0
Rz	8,6	48,3	36,5	29,4	48,1	47,1
$\mu$	0,2	0,7	0,3	5,1	0,25	0,7

Tabla 12 Rugosidad superficial antes del ensayo de rayado

Los aspectos a destacar del estudio son los siguientes:

- El bulk, como cabría esperar, presenta la menor rugosidad superficial, sin picos pronunciados, pues no presenta protuberancia alguna por estar compuesta en toda su área por partículas completamente fundidas.
- Se aprecia una disminución de la rugosidad al atacar la muestra con ácido clorhídrico y sulfúrico. Esto se atribuye al desgaste las partículas adheridas a la superficie, que pierden relieve al ser sometidas al ataque ácido.
- El coeficiente de fricción de la tabla es el valor máximo de la fuerza de arrastre en todo el recorrido. La oseointegración se ve potenciada por valores elevados de este parámetro. Se observa que el *bulk* presenta el menor valor, cercano a cero. La muestra que presenta mayor coeficiente de fricción es la LM-AE.

#### 4.5.2 Rugosidad tras *Scratch-test* 1N

A continuación se comparan los gráficos de postpalpación de cada una de las muestras frente a la postpalpación del núcleo de la muestra de Ti-6Al-4V. Los resultados obtenidos denotan la penetración real que ha experimentado cada superficie tras el ensayo de scratch a 1 N.

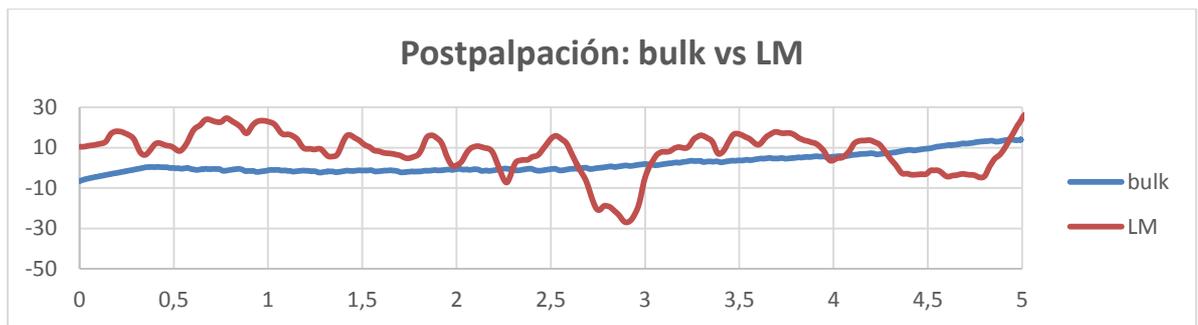


Ilustración 61 Comparativa rugosidad de LM frente al *bulk* tras *Scratch-test* 1 N

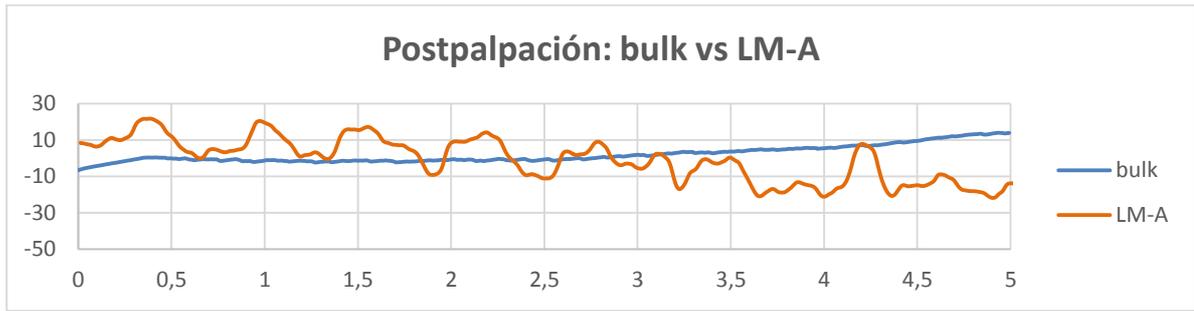


Ilustración 62 Comparativa rugosidad de LM-A frente al bulk Ti-6Al-4V tras el *Scratch-test* 1 N

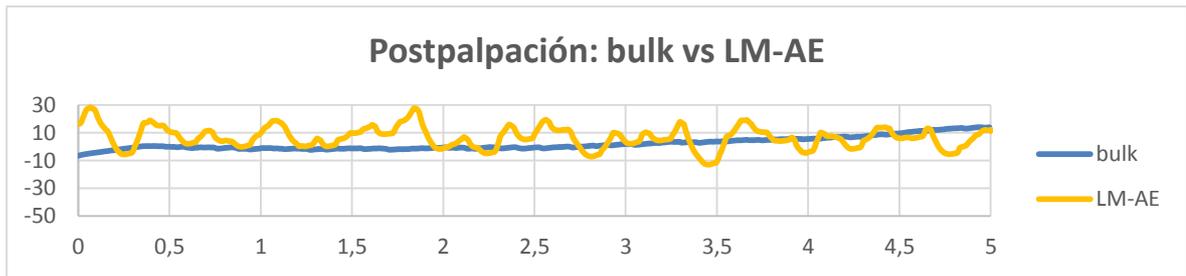


Ilustración 63 Comparativa rugosidad de LM- AE frente al bulk Ti-6Al-4V tras el *Scratch-test* 1 N

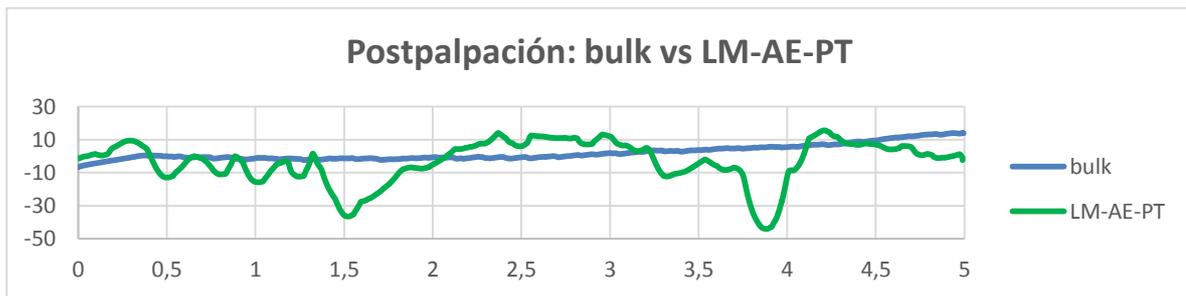


Ilustración 64 Comparativa rugosidad de LM-AE-PT frente al *bulk* tras *Scratch-test* 1 N

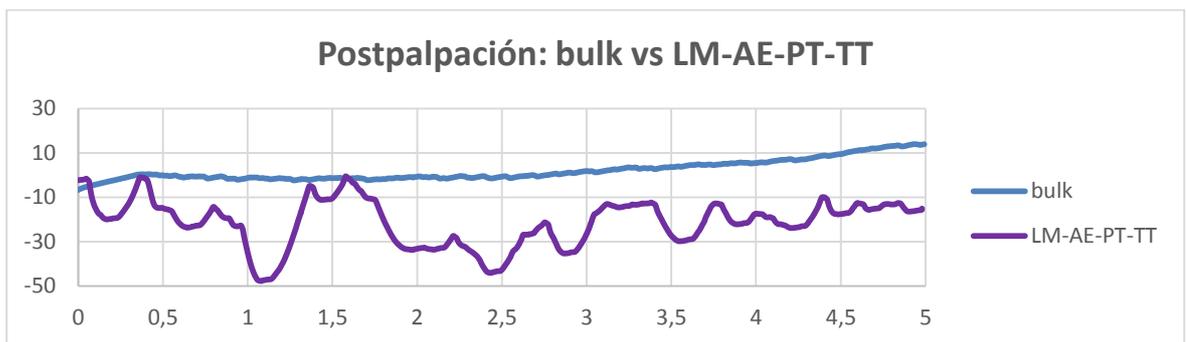


Ilustración 65 Comparativa rugosidad de LM-AE-PT-TT frente al *bulk* tras *Scratch-test* 1 N

Los valores de rugosidad en la postpalpación tras el *scratch* a 1 N quedan recogidos en la siguiente tabla:

Rugosidad superficial tras <i>Scratch-test</i> 1N						
	bulk	LM	LM-A	LM-AE	LM-AE-PT	LM-AE-PT-TT
Ra	3,8	6,8	9,7	6,1	9,9	8,5
Rq	4,7	9,3	11,5	7,7	12,8	10,5
Ry	20,8	54,4	46,5	41,3	59,6	47,2
Rz	16,9	30,0	40,1	31,3	49,5	46,2
$\mu$	0,2	0,6	0,3	1,0	2,9	0,5

Tabla 13 Rugosidad superficial tras el ensayo de rayado a 1 N

#### 4.5.3 Rugosidad superficial tras *Scratch-test* 20N

En los siguientes gráficos se muestra la penetración real tras el scratch de 20 N a carga constante (postpalpación). Cada una de las superficies de estudio está comparada con la postpalpación en el *bulk*.

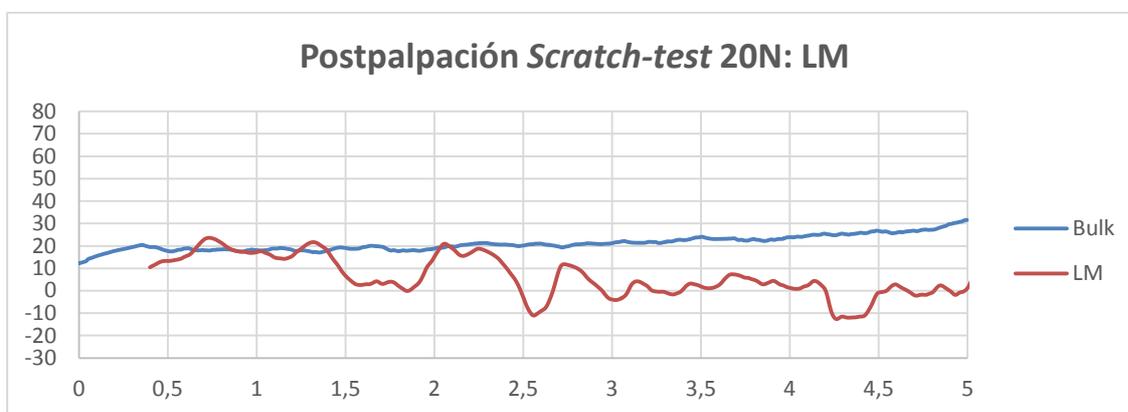


Ilustración 66 Comparativa rugosidad de LM frente al *bulk* tras *Scratch-test* 20 N

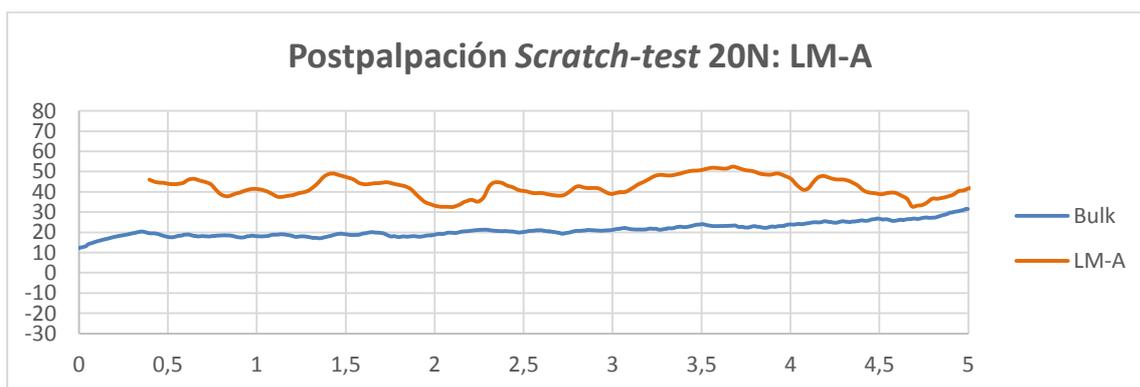


Ilustración 67 Comparativa rugosidad de LM-A frente al *bulk* tras *Scratch-test* 20 N

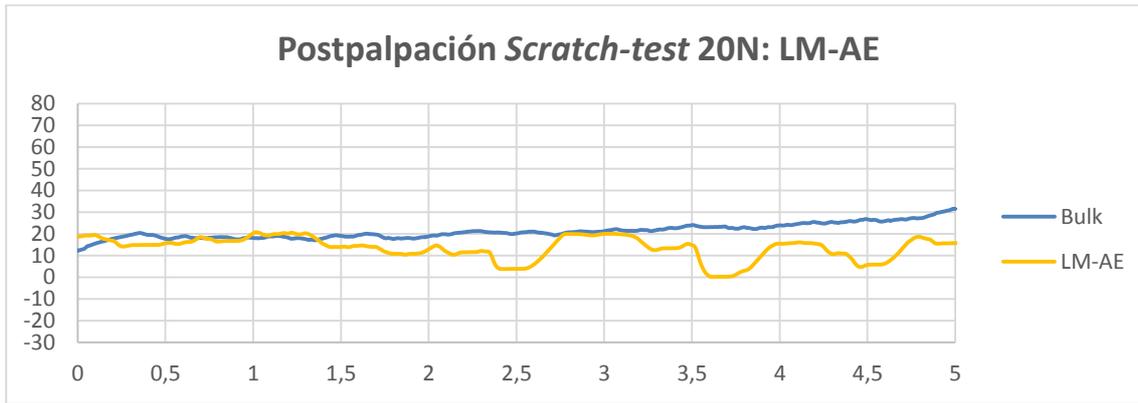


Ilustración 68 Comparativa rugosidad de LM-AE frente al *bulk* tras *Scratch-test* 20 N

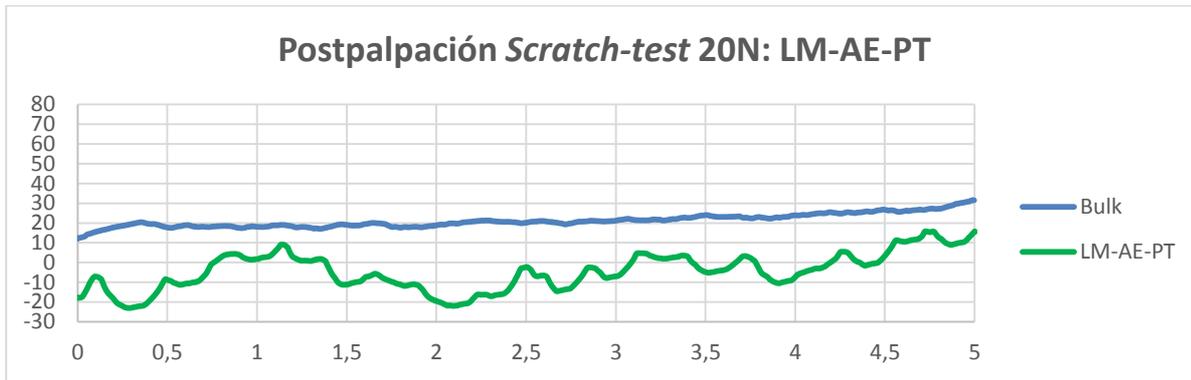


Ilustración 69 Comparativa rugosidad de LM-AE-PT frente al *bulk* tras *Scratch-test* 20 N

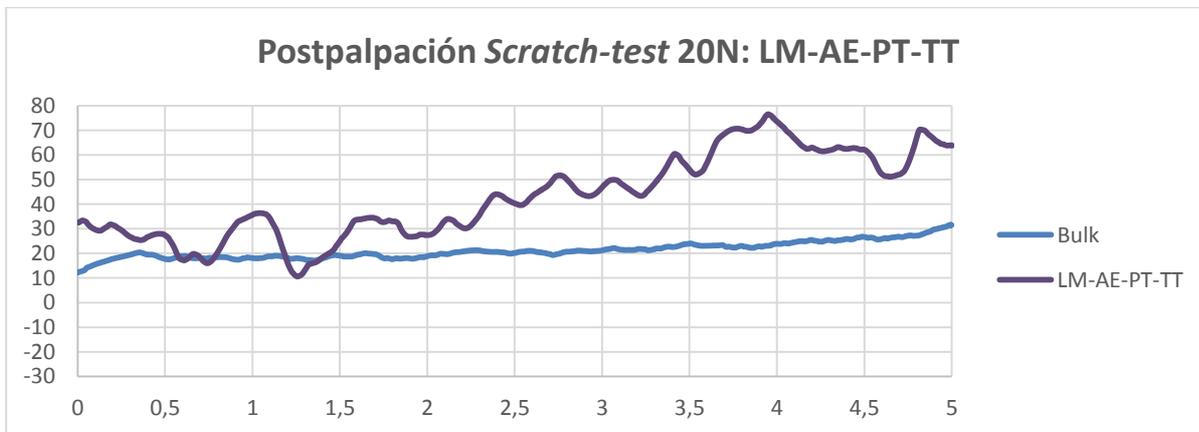


Ilustración 70 Comparativa rugosidad de LM-AE-PT-TT frente al *bulk* tras *Scratch-test* 20 N

En las siguientes imágenes quedan recogidos los surcos obtenidos en cada una de las muestras tras el *scratch-test*:

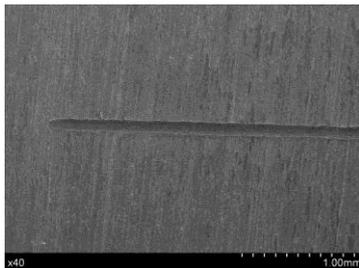


Ilustración 71 Bulk Ti-6Al-4V 40x

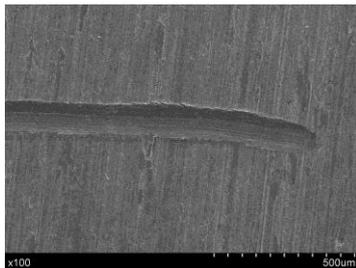


Ilustración 72 Scratch 20 N Bulk Ti-6Al-4V 100x

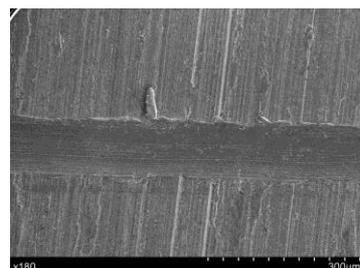


Ilustración 73 Scratch 20 N Bulk Ti-6Al-4V 180x

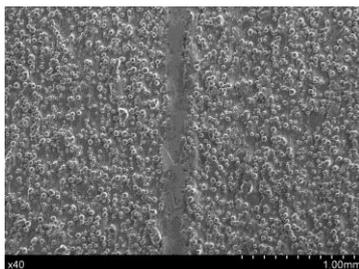


Ilustración 74 Scratch 20 N LM 40x

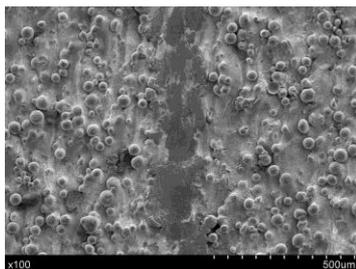


Ilustración 75 Scratch 20 N LM 100x

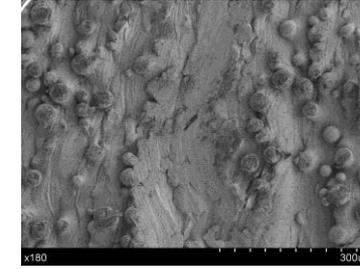


Ilustración 76 Scratch 20 N LM 180x

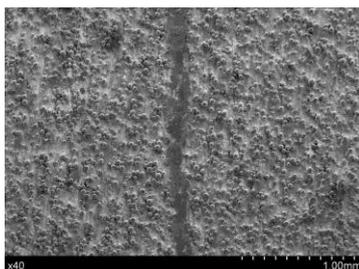


Ilustración 77 Scratch 20 N LM-A 40x

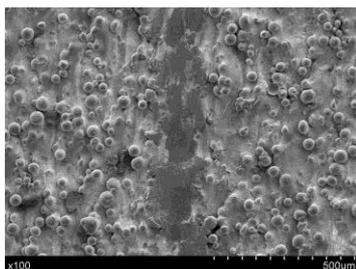


Ilustración 78 Scratch 20 N LM-A 100x

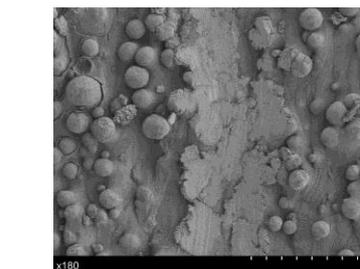


Ilustración 79 Scratch 20 N LM-A 180x

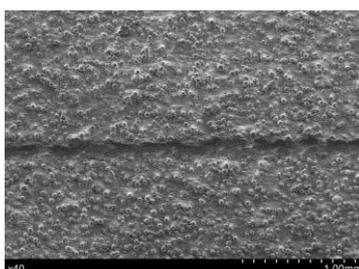


Ilustración 80 Scratch 20 N LM-AE 40x

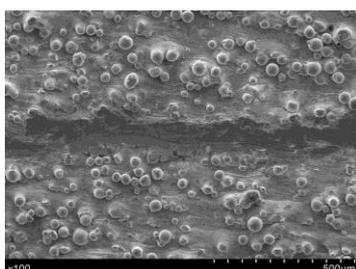


Ilustración 81 Scratch 20 N LM-AE 100x

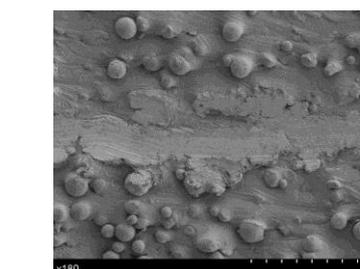


Ilustración 82 Scratch 20 N LM-AE 180x

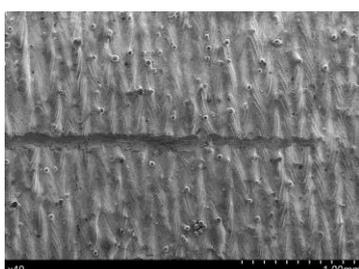


Ilustración 83 Scratch 20 N LM

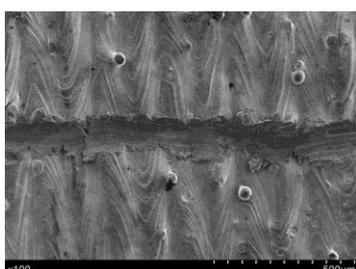


Ilustración 84 Scratch 20 N LM

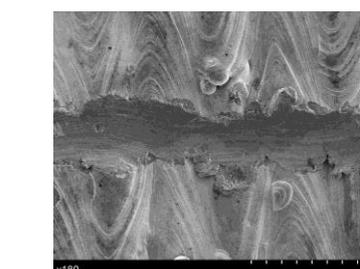
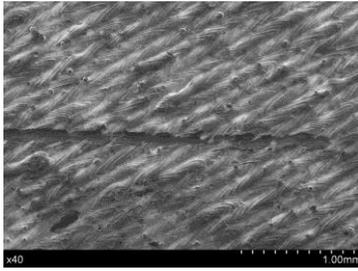
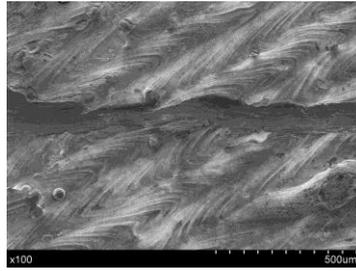


Ilustración 85 Scratch 20 N LM

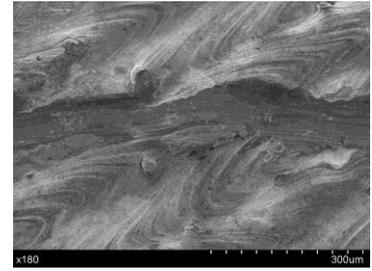
LM-AE -PT 40x

Ilustración 86 Scratch 20 N  
LM-AE -PT-TT 40x

LM\_AE-PT 100x

Ilustración 87 Scratch 20 N  
LM-AE-PT-TT 100x

AE-PT-TT 180x

Ilustración 88 Scratch 20 N LM-  
AE-PT-TT 180x

Los valores que caracterizan la rugosidad tras el ensayo se recogen en la siguiente tabla:

Rugosidad superficial tras <i>Scratch-test</i> a 20N						
	bulk	LM	LM-A	LM-AE	LM-AE-PT	LM-AE-PT-TT
Ra	<b>2,6891728</b>	6,2	6,2	5,6	7,7	14,7
Rq	<b>3,37590434</b>	7,7	7,7	7,4	9,3	17,0
Ry	<b>19,3575593</b>	40,4	36,1	35,9	38,8	66,0
Rz	14,202	28,866	16,272	18,714	38,112	52,976
$\mu$	0,4	0,5	0,5	0,5	1,7	0,4

Tabla 14 Rugosidad superficial tras el ensayo de rayado a 20 N

#### 4.5.4 Comparativa de las rugosidades tras los ensayos de rayado a 1 N y a 20 N de carga constante

En primer lugar, al igual que en los resultados obtenidos de la prepalpación, existe una gran diferencia entre la rugosidad que presenta el *bulk* y las restantes.

Por otra parte, contrastando los resultados anteriores (Tabla 13y Tabla 14) es posible afirmar que las rugosidades antes y después del ensayo de rayado a 1 N son bastante similares, siendo la obtenida en la postpalpación ligeramente inferior. Esto es debido a la baja carga de dicho ensayo, que sólo raya las protuberancias adheridas a la superficie. Se aprecia cierta diferencia en la rugosidad que presenta cada una de las muestras. En concreto, cabe destacar que la muestra LM-AE es la que presenta menor rugosidad, pues tras el alivio de tensiones ha sido sometida únicamente a ataque ácido, que ha actuado reduciendo las protuberancias que había en la superficie.

En adición, al comparar las Tabla 13y Tabla 14 se aprecia que los valores de rugosidad de las muestras de la Tabla 14 son más homogéneos y similares. Esto es debido a que, a 20 N de carga, ya no influye únicamente el tratamiento de la superficie, sino que fundamentalmente el comportamiento está regido por las propiedades del sustrato, que en todas ellas es el mismo.

El cálculo del coeficiente de fricción nos permite determinar que la fuerza de arrastre tras el ensayo de rayado a 20 N es bastante similar en todas las superficies. Esto es debido a que a altas cargas son las propiedades de núcleo las más determinantes, por lo que la dispersión de resultados es menor. Por otro lado, si comparamos el coeficiente de fricción antes y después del rayado a 1 N se puede observar que en general en la prepalpación el valor es superior porque durante el rayado la superficie se aplanan, disminuyendo el coeficiente de fricción. Sin embargo, en algunos casos es superior. Esto es debido a la acumulación de partículas (debris) que han sido arrancadas durante el rayado, que se quedan adheridas en la zona cercana de la superficie, aumentando el coeficiente de fricción.

#### 4.6. Recuperación elástica: *scratch-test* a 20 N

En primer lugar analizamos la recuperación elástica de cada una de las muestras para el ensayo de 1 N (comportamiento de la superficie, consecuencia del tratamiento de modificación superficial) y para el ensayo de 20 N (comportamiento del sustrato).

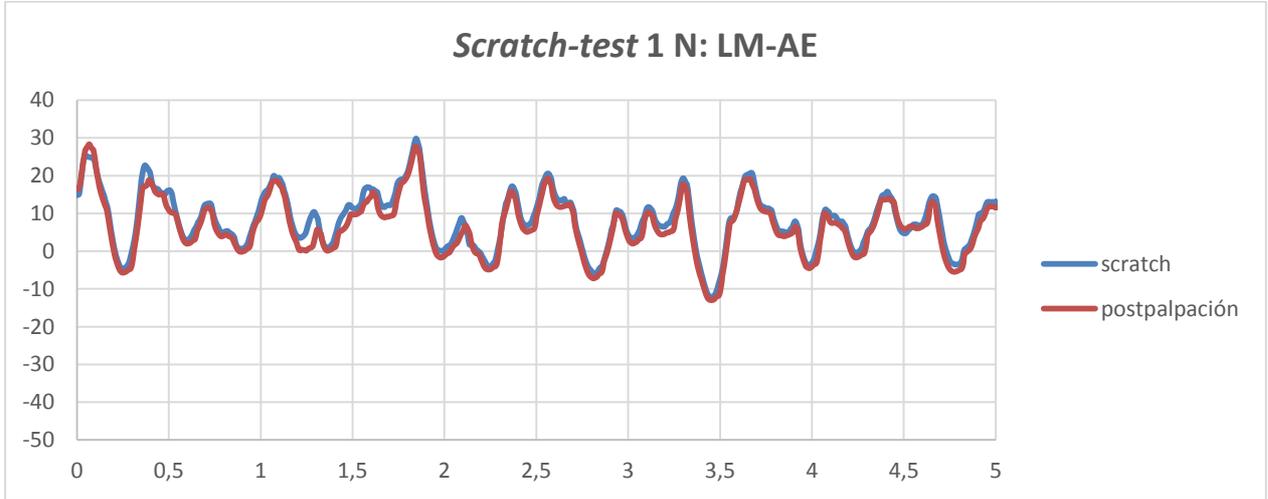


Ilustración 89 Recuperación elástica del *scratch-test* 1N en LM-AE

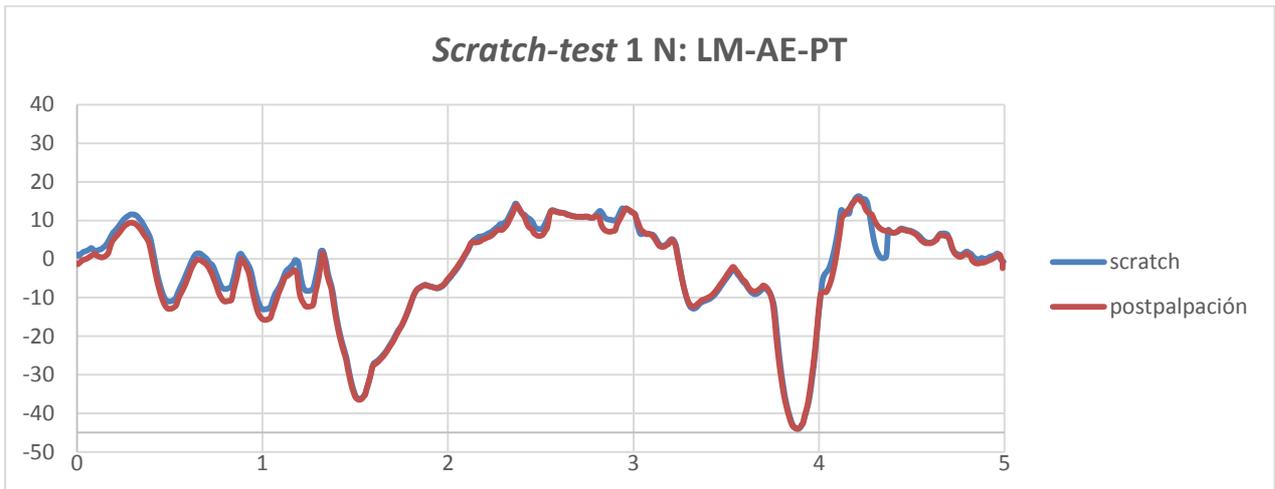


Ilustración 90 Recuperación elástica del *scratch-test* 1 N en LM-AE-PT

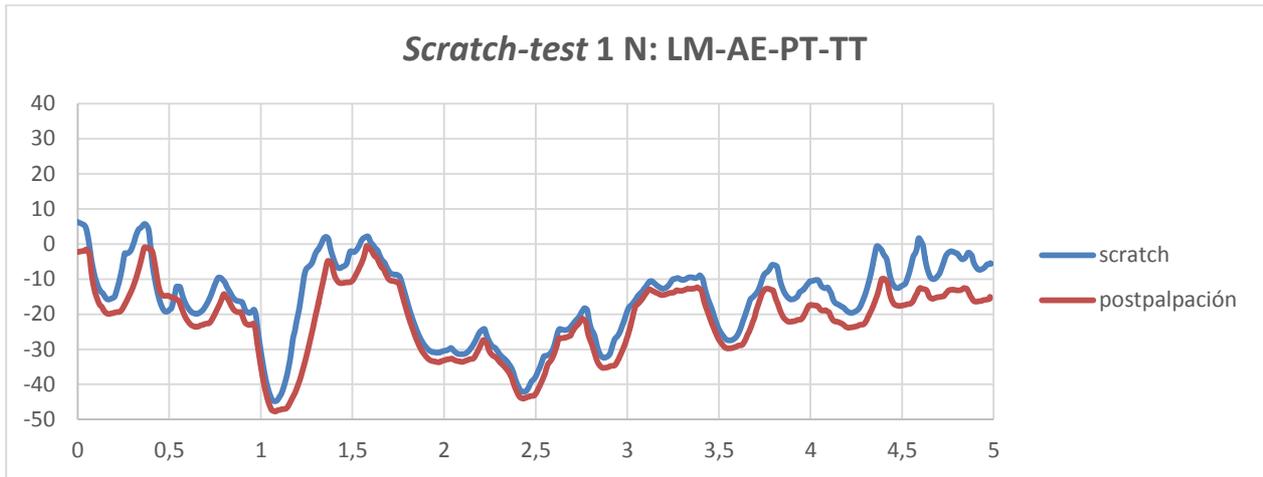


Ilustración 91 Recuperación elástica del *scratch-test* 1 N en LM-AE-PT-TT

Para analizar el ensayo de rayado a 20 N en primer lugar se muestra la penetración en cada muestra al aplicar la carga:

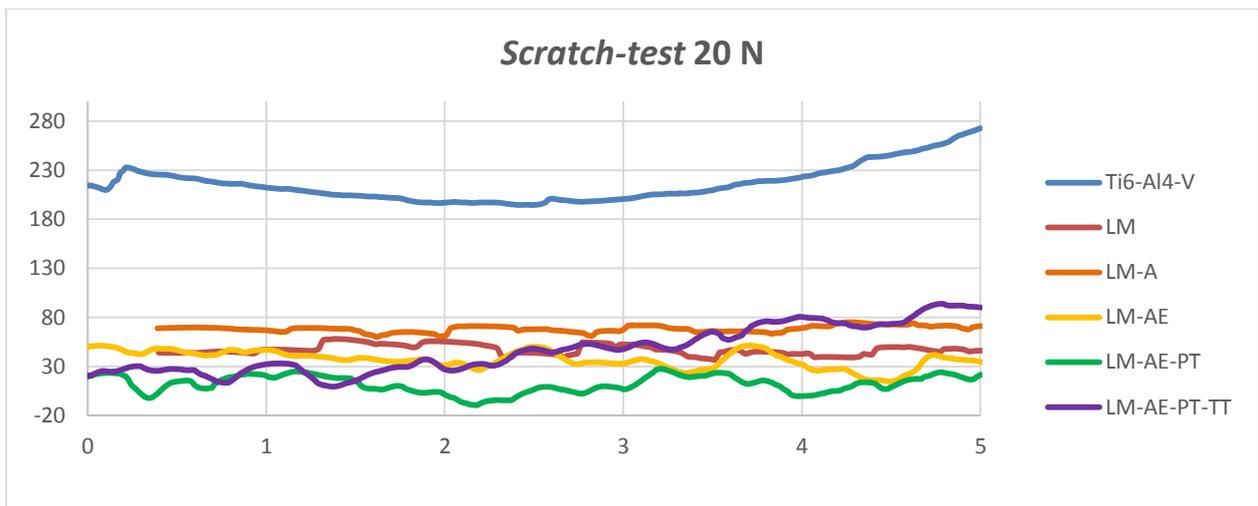


Ilustración 92 Penetración en el *scratch-test* a 20 N

En las siguientes gráficas se muestra la recuperación elástica de cada una de ellas.

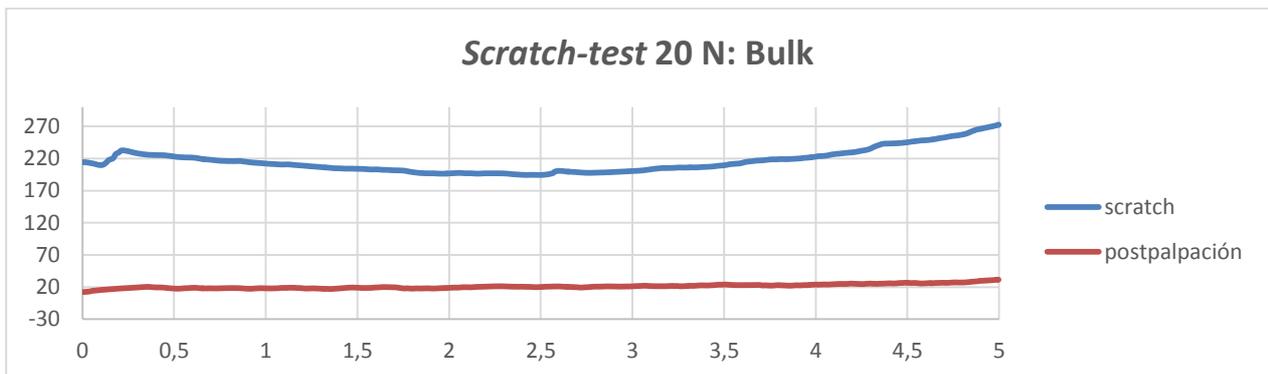


Ilustración 93 Recuperación elástica del bulk tras *scratch-test* 20 N

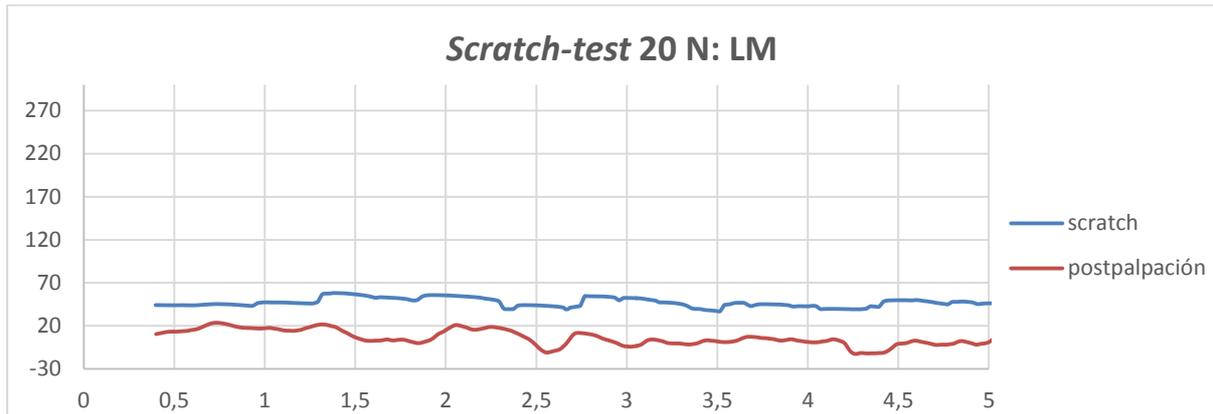


Ilustración 94 Recuperación elástica de LM tras *scratch-test* 20N

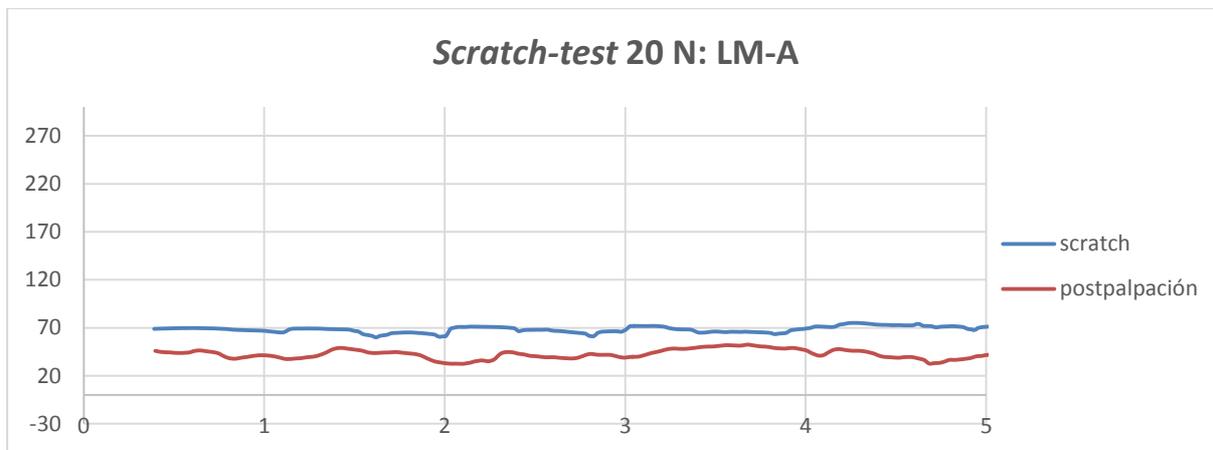


Ilustración 95 Recuperación elástica de LM-A tras *scratch-test* 20N

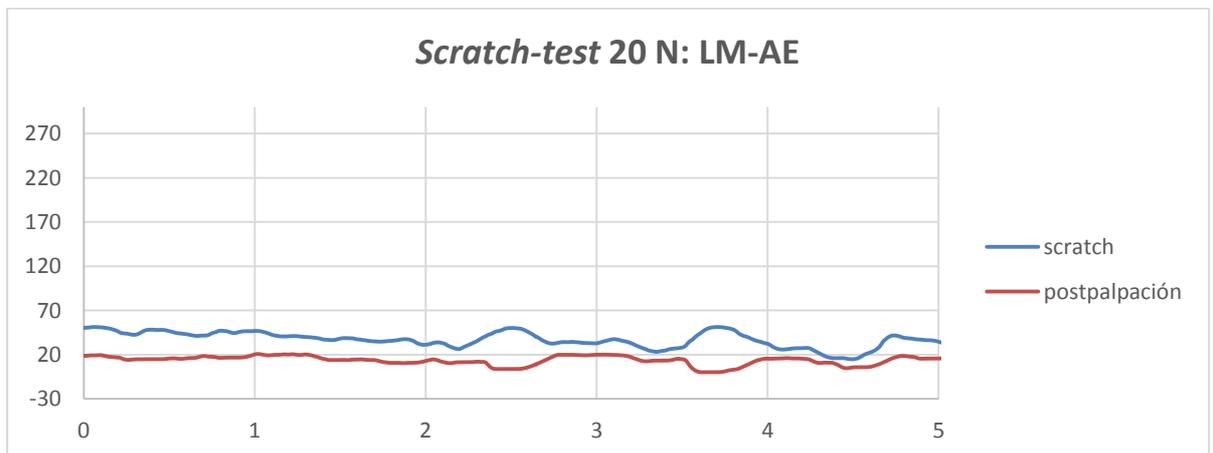


Ilustración 96 Recuperación elástica de LM-AE tras *scratch-test* 20N

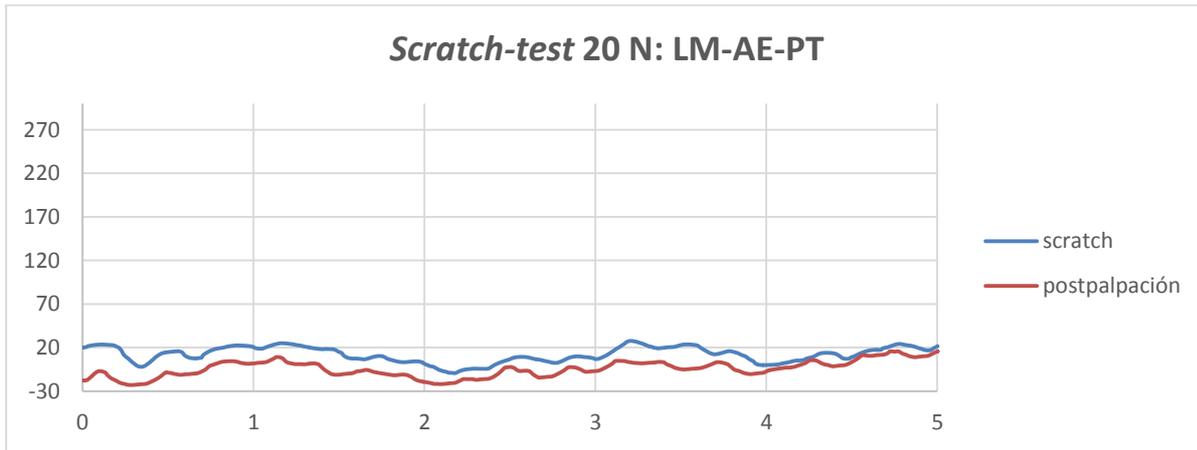


Ilustración 97 Recuperación elástica de LM-AE-PT tras *scratch-test* 20N

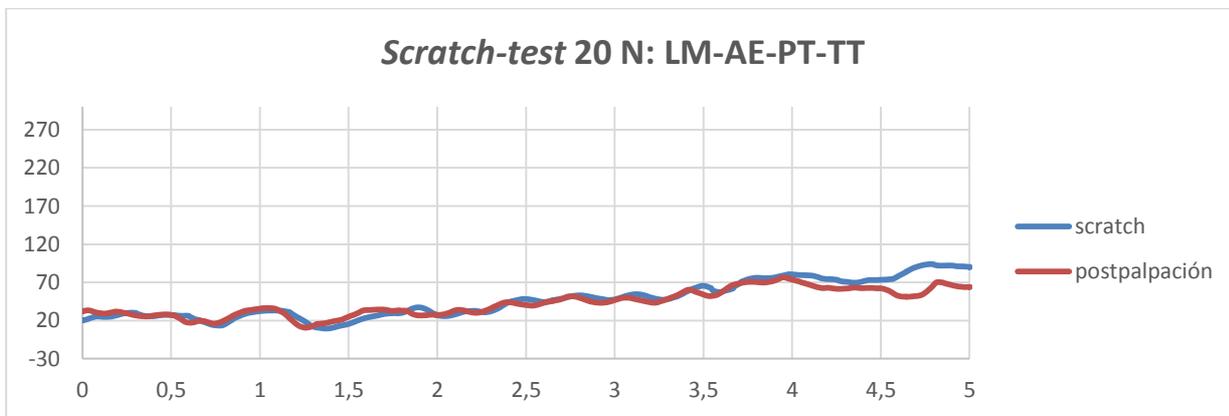


Ilustración 98 Recuperación elástica de LM-AE-PT-TT tras *scratch-test* 20N

Los resultados obtenidos, para poderlos analizar cuantitativamente, los procesamos para obtener una aproximación del comportamiento en términos de penetración promedio, recuperación elástica promedio y desviación estándar.

	Bulk	LM	LM-A	LM-AE	LM-AE-PT	LM-AE-PT-TT
<b>Penetración <i>Scratch</i> promedio</b>	215,8±18,5	47,4±4,8	67,4±3,5	38,2±8,7	12,0±8,9	46,8±23,5
<b>Penetración postpalpación promedio</b>	21,1±3,4	8,0±9,7	40,6±7,7	15,3±7,4	-4,6±9,3	42,8±17,0
<b>Recuperación elástica promedio</b>	194,7±18,8	39,4±10,8	26,8±8,5	22,9±11,4	16,6±12,9	4,0±29,0

Los análisis muestran el diferente grado de recuperación elástica de cada una de las muestras. Al ser la carga de aplicación mayor implica que los resultados están asociados sobre todo a la influencia del bulk de cada una de las superficies. Sin embargo, es posible apreciar que los tratamientos superficiales tienen una destacada repercusión:

- El núcleo de Ti-6Al-4V, sin tratar, es la que presenta mayor índice de recuperación elástica. Además, la penetración al aplicar la carga es superior que el resto, debido a la dureza y resistencia aportada por los óxidos resultado del tratamiento de modificación superficial.

- La muestra LM-AE-PT-TT, cuya superficie fue tratada termoquímicamente tras el tratamiento con peróxido de oxígeno es la que presenta menor penetración y menor grado de recuperación elástica.
- Se observa que el grado de recuperación elástica disminuye a medida que aumentan los sucesivos tratamientos. Esto puede ser debido al mayor espesor y dureza de la capa de óxido de la superficie.



# 5. CONCLUSIONES

---

Los resultados obtenidos permiten extraer una serie de deducciones relativas tanto al proceso de fabricación como a los tratamientos posteriores de modificación superficial.

Las conclusiones relativas al proceso de fabricación se exponen a continuación:

- La morfología de las partículas adheridas a la superficie es esferoidal, con una distribución granulométrica similar a los polvos de Ti-6Al-4V de origen: una distribución gaussiana centrada en 30-40  $\mu\text{m}$ .
- Las protuberancias se encuentran adheridas o parcialmente fundidas únicamente en la superficie, siendo la fusión completa en el interior de las muestras.

Por otra parte, los tratamientos de modificación superficial influyen altamente en el comportamiento de las muestras:

- El número de partículas disminuye notablemente tras el tratamiento con peróxido de hidrógeno, debido al efecto catalítico y oxidante que tiene sobre las superficies con óxidos de titanio. Sin embargo, tras el alivio de tensiones o grabado ácido el número de protuberancias no presenta apenas variación.
- En todas las superficies que han sido sometidas a tratamientos termoquímicos se observa la formación de una capa de óxido de titanio estable, cuyo relieve contrasta con la superficie de la muestra LM (sin modificación superficial). Tras el análisis de fases se detecta la presencia de las fases de óxidos anatasa y rutilo, beneficiosas para potenciar la bioactividad de la superficie.
- El análisis de composición química permite determinar que la muestra LM-AE-PT es la que presenta una mayor porcentaje de oxígeno, de lo que se puede deducir que presentará la mayor cantidad de óxidos de titanio.
- Por otra parte, la muestra LM-AE-PT-TT es la que presenta menores cantidades de aluminio y vanadio. La disminución de la proporción de estos metales en contacto con el organismo es positiva, pues cantidades en exceso pueden ser negativas para el desarrollo humano.
- Se observa una relación directa entre resistencia al rayado y microdureza de las superficies. En concreto, la LM-AE-PT-TT es la que presenta una mayor resistencia al rayado, una menor recuperación elástica y mayor dureza, sobre todo ante bajas cargas de indentación.
- La rugosidad de las superficies tiende a disminuir tras el ataque ácido. Tras el tratamiento con peróxido de hidrógeno la rugosidad vuelve a aumentar.
- La rigidez de las muestras obtenidas por SLM es menor que la del Ti-6Al-4V denso, obtenido por métodos tradicionales. De esta forma, las propiedades mecánicas son más cercanas a las del hueso humano, lo que supone una disminución del riesgo de apantallamiento de tensiones.



## 6. TRABAJOS FUTUROS

---

La temática de este proyecto ha abarcado parte de dos grandes ramas de estudio. Por una parte, los métodos más eficientes de fabricación de implantes y, por otra parte, los tratamientos de modificación superficial posteriores para obtener una superficie bioactiva en la interfase, es decir, garantizar una adecuada adhesión al hueso evitando la formación de tejido fibroso y el apantallamiento de tensiones. Ambos campos pueden desarrollarse en futuras investigaciones.

Los aspectos que podrían ser de mayor interés para futuras investigaciones sobre los métodos de fabricación son:

- La fabricación mediante fusión selectiva por láser de probetas con porosidad gradiente, disminuyendo la densidad desde el núcleo hacia el exterior, de forma radial. De este modo, en el interior, las probetas tendrían buenas propiedades mecánicas, similares a la del sustrato original. En la periferia, debido al aumento de porosidad, la densidad, Módulo de Young y resistencia a tracción disminuirían, alcanzando valores más similares a los huesos contiguos. Sería objeto de estudio determinar la evolución de porosidad y los valores a alcanzar, modificando la temperatura, espesor de capa, potencia del láser, tiempo de incidencia y recorrido del láser (estructura interna).
- La investigación en leves modificaciones del método SLM, por ejemplo el LSR (*Laser surface re-melting*) para solventar sus posibles limitaciones. Consistiría en volver a fundir la superficie de las muestras obtenidas para mejorar su calidad superficial. Además podría mejorar la microdureza y supondría un cambio en la microestructura de la capa superficial. Contrastar los resultados obtenidos en muestras fabricadas por ambos procesos, sometidas a las mismas condiciones podría establecer los beneficios que se obtienen con uno y otro.

Las futuras vías de investigación relacionadas con los tratamientos de modificación superficial son muy amplias.

- Por una parte, comparar los resultados tras someter las muestras a tratamientos termoquímicos de modificación superficial, modificando tiempo y temperatura de exposición, para potenciar la deposición de óxidos de titanio (anatasa y rutilo). Combinar este estudio con la fabricación de probetas con una porosidad gradiente.
- El recubrimiento de la superficie con compuestos bioactivos como bioglass (vidrio bioactivo) u otros que promuevan la precipitación de hidroxiapatita.

-

# REFERENCIAS

---

- [1] D. G. M. MORENO, D. J. S. O. CASTELLANO y D. P. E. EGUIA, «Biomateriales cerámicos,» *XVII JORNADAS CANARIAS DE TRAUMATOLOGIA Y CIRUGIA ORTOPEDICA*, 2003.
- [2] S. Social, «[http://www1.seg-social.es/ActivaInternet/Panorama/REV\\_031848?ssImagen=REV\\_031846](http://www1.seg-social.es/ActivaInternet/Panorama/REV_031848?ssImagen=REV_031846),» INE, 2015. [En línea].
- [3] «SEPA,» [En línea]. Available: <https://www.sepa.es>. [Último acceso: 14 Abril 2016].
- [4] P. Tang, W. Zhang, YanWang, B. Zhang, HaoWang, C. Lin y a. L. Zhang, «Effect of Superhydrophobic Surface of Titanium on Staphylococcus aureus Adhesion,» *Journal of Nanomaterials*, pp. 1-8, 2011.
- [5] M. Kulkarni, A. Mazare, P. Schmuki y A. Iglič, «Biomaterial surface modification of titanium and titanium alloys for medical applications,» *Nanomedicine*.
- [6] A. Carrera, «Elasticidad y dureza de los huesos,» Universidad tecnológica Equinoccial, Quito, Ecuador, 2013.
- [7] A. Zhechevaa, W. Shaa, S. Malinovb y A. Longa, «Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods,» *ElSevier*, nº 200, p. 2192–2207, 2005.
- [8] E. A. f. Osseointegration, «History of osseointegration,» [En línea]. Available: <http://www.eao.org/history-of-osseointegration>. [Último acceso: 14 Abril 2016].
- [9] Y. T. Hernández, «BLOQUE I Aleaciones Mecánicas y su procesado,» Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Sevilla.
- [10] A. A. S. M. Inc, «Aerospacemetals,» [En línea]. Available: <http://www.aerospacemetals.com/titanium-distributor.html#tech>. [Último acceso: 18 Abril 2016].
- [11] V. C, J. Carrasco, S. M y Y. P, «Estudio clínico piloto: cuñas de titanio, una alternativa para mejorar la estabilidad primaria de implantes,» *Revista Clínica Perioncia Implantol Rehabil Oral*, vol. 3, nº 1, 2010.
- [12] C. Zhao, K. Liang, J. Tan, Z. Xiang, H. Fan y a. X. Zhang, «Bioactivity of porous titanium with hydrogen peroxide solution with or without tantalum chloride treatment at a low temperature,» *Biomedical Materials*, 2013.
- [13] C. Caparrós<sup>1</sup>, M. Ortiz-Hernandez, M. Molmeneu, M. Punset<sup>1</sup>, J. Calero y F. J. G. C. Aparicio<sup>5</sup>, «OBTENTION AND CHARACTERISATION OF BIOACTIVE MACROPOROUS TITANIUM IMPLANTS HIGHLY INTERCONNECTED».
- [14] D. K. Pattanayak, A. Fukuda, T. Matsushita, M. T. b, S. F. b, K. S. c, N. Nishida, T. Nakamura y T. Kokubo, «Bioactive Ti metal analogous to human cancellous bone: Fabrication by selective laser melting and chemical treatments,» *Acta Biomaterialia*, p. 1398–1406, 2011.

- [15] X.-X. Wang, S. Hayakawa, K. Tsurub y A. Osaka, «Bioactive titania gel layers formed by chemical treatment of Ti substrate with a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HCl solution,» *Biomaterials*, nº 23, p. 1353–1357, 2002.
- [16] «In vivo evaluation of bone-bonding of titanium metal chemically treated with a hydrogen peroxide solution containing tantalum chloride,» *Biomaterials*, nº 22, pp. 875-881, 2001.
- [17] G. M. M. Mazzaglia, «Evaluación de la humectabilidad y de la rugosidad de superficies de titanio con diferentes tratamientos y su relación con la adhesión celular,» Universidad de Granada, Granada, 2006.
- [18] J. Rosales-Leala, M. Rodríguez-Valverde, G. Mazzaglia, P. Ramón-Torregrosab, L. Díaz-Rodríguezc, O. García-Martínezc, M. V.-C. a, C. Ruizc y M. Cabrerizo-Vílchezb, «Effect of roughness, wettability and morphology of engineered titanium surfaces on osteoblast-like cell adhesion,» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 365, pp. 222-229, 2010.
- [19] M. B. Parodi(1), G. Conterno(1), L. Pazos(1), M. Roth(1), P. Corengia(1), D. A. Egidi(1) y R. Crosta(2), «CARACTERÍSTICAS DE SUPERFICIE DE TITANIO ATACADO CON ÁCIDO SULFÚRICO Y ÁCIDO CLORHÍDRICO,» *CONGRESO CONAMET*, 2004.
- [20] D. R. Rius y F. J. G. Saban, «Caracterización físico-química de la superficie de 9 implantes dentales con 3 distintos tratamientos de superficie,» *Cirugía Bucal / Oral Surgery*, pp. 58-65, 2003.
- [21] F. J. GARCÍA-SABÁN, F. T. GIL y J. Á. PLANEL, «Anodización en implantes dentales defcon para la mejora ante la degradación química,» *Biomecánica*, vol. VI, nº 11, pp. 98-102, 1998.
- [22] H. Kim, H. Murakami, B. Chehroudi, M. Textor y D. M. Brunette, «Effects of Surface Topography on the Connective Tissue Attachment to Subcutaneous Implants,» *The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, vol. 21, nº 3, pp. 354-365, 2006.
- [23] D. L. Cochran, P. Simpson, H. P. Weber, D. Buser y D. M. Dent, «Attachment and Growth of Periodontal Cells on Smooth and Rough Titanium,» *The International Journal of Oral & Maxillofacial implants*, vol. 9, nº 3, pp. 289-297, 1994.
- [24] G. Ryan, A. Pandit y D. P. Apatsidis, «Fabrication methods of porous metals for use,» *Biomaterials*, 2006.
- [25] I. J. D. Gordillo, «“Estudio de la influencia sobre la microestructura y las propiedades mecánicas de la altura de fabricación para la aleación Ti6Al4V Eli procesada mediante la tecnología aditiva Electron Beam Melting,» Valencia.
- [26] epma, «Metal Injection Moulding- A Manufacturing Process for Precision Engineering Components».
- [27] V. Petrovic, J. V. Haro, J. R. Blasco y L. Portolés, «Additive Manufacturing Solutions for Improved Medical Implants,» de *Additive Manufacturing Solutions for Improved Medical Implants, Biomedicine*, Dr. Chao Lin, 2012, pp. 147-179.
- [28] T. Gornet, K. Davis, D. T. Starr y K. Mulloy, «CHARACTERIZATION OF SELECTIVE LASER SINTERING □ MATERIALS TO DETERMINE PROCESS STABILITY,» pp. 546-553.
- [29] S. F. S. Shirazi, S. Gharekhani, M. Mehrali, H. Yarmand, H. S. C. Metselaar, N. A. Kadri y N. A. A. Osman, «A review on powder-based additive manufacturing for tissue engineering: selective laser sintering and inkjet 3D printing,» *Science and Technology of Advanced Materials*, 2015.

- [30] J.-P. Kruth, P. Mercelis, J. V. Vaerenbergh, L. Froyen y M. Rombouts, «Binding mechanisms in selective laser sintering,» *Rapid Prototyping Journal*, vol. Vol. 11 Iss 1 , pp. pp. 26 - 36, 2005.
- [31] A.-. I. T. Metalmecánico, «<http://www.interempresas.net/Deformacion-y-chapa/Articulos/39195-El-moldeo-por-inyeccion-de-metal.html>,» 07 04 2010. [En línea].
- [32] «<http://www.pim-international.com/aboutpim/binders>,» [En línea]. [Último acceso: 16 Mayo 2016].
- [33] «Power InjectionMoulding International- The magazine for the MIM & CIM,» [En línea]. Available: [http://www.pim-international.com/aboutpim/mim\\_materials](http://www.pim-international.com/aboutpim/mim_materials). [Último acceso: 16 Mayo 2016].
- [34] «Powder Injection Moulding International-The magazine for the MIM & CIM,» [En línea]. Available: <http://www.pim-international.com/aboutpim/binders>. [Último acceso: 16 Mayo 2016].
- [35] Y. T. Fernández, «Procesos de fabricación de biomateriales,» Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Sevilla.
- [36] D. A. Hollandera, M. v. Waltera, T. Wirtzb, R. Selleia, B. Schmidt-Rohlfinga, O. Paara y H.-J. Erli, «Structural, mechanical and in vitro characterization of individually structured Ti-6Al-4V produced by direct laser forming,» *Biomaterials*, vol. 27, p. 955–963, 2006).
- [37] «Quora,» [En línea]. Available: <https://www.quora.com/3D-Printing-Whats-the-difference-between-Selective-Laser-Sintering-SLS-and-Selective-Laser-Melting-SLM>. [Último acceso: 16 Mayo 2016].
- [38] M. Agarwala, D. Bourell, J. Beaman, H. Marcus y Joel Barlow, «Direct selective laser sintering of metals,» *Rapid Prototyping Journal*, vol. Vol. 1, nº Iss 1, pp. pp. 26 - 36, 1995.
- [39] P. Sarria, Y. Torres, F. J. Gotor, E. Gutiérrez, M. Rodríguez, r. González, L. Hernández, E. Peon, H. Guerra y J. E. González, «Processing and characterization of Ti-6Al-4V samples manufactured by selective laser melting».
- [40] «Caracterización de la aleación Ti6Al4V obtenida por Fusión Láser Selectiva,» Tesis Doctoral Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría, La Habana, Cuba, 2015.
- [41] K. Osakada y M. Shiomi, «Flexible manufacturing of metallic products by selective laser,» *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, 2006.
- [42] B. Vandenbroucke y J.-P. Kruth, «Selective laser melting of biocompatible metals for rapid manufacturing of medical parts,» *Rapid Prototyping Journal*, vol. Vol. 13, nº Iss 4 , pp. pp. 196 - 203, 2007.
- [43] B. Vrancken, L. Thijs, J.-P. Kruth y J. V. Humbeeck, «Heat treatment of Ti6Al4V by Selective Laser Melting: Microstrucutre and mechanical properties,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 541, p. 177–185, 2012.
- [44] T. Trainia, R. S. C. Manganob, F. Manganod, A. Macchi y A. Piattelli, «Direct laser metal sintering as a new approach to fabrication of an isoelastic functionally graded material for manufacture of porous titanium dental implants,» *Dental Materials* , nº 24, pp. 1525-1533, 2008.
- [45] S. Ferraris, S. Spriano, G. Pan, A. Venturello, C.L.Bianchi, R. Chiesa, M.G.Faga, G.Maina y E. Vernè, «Surface modification of Ti-6Al-4V alloy for biomineralization and specific biological response: Part I, inorganic modification,» de *Journal of Materials Science: Materials in Biomedicine*, Springer, 2011, pp.

533-545.

- [46] H. Guleryuz y H. Cimenoglu, «Surface modification of a Ti-6Al-4V alloy by thermal oxidation,» *Surface & Coatings Technology*, nº 192, pp. 164-170, 2004.
- [47] F. Zhang, C.-F. Zhang, M.-n. Yin, L.-F. Ren, H.-s. Lin y G.-s. Shi, «Effect of heat treatment on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HCl etched pure titanium dental implant: An in vitro study,» *Med Sci Monit*, vol. 18, nº 7, pp. 265-272, 2012.
- [48] Z. F. Y. GL y H. F. e. al, «Cell response of titanium implant with a roughened surface containing titanium hydride: an in vitro study,» *J Oral Maxillofac Surg*, vol. 68, nº 5, pp. 1131-1139, 2010.
- [49] C. Z, Z. F y H. F. e. al, «Osseointegration of titanium implants with a roughened surface containing hydride ion in a rabbit model,» *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod*, pp. 5-12, 2010.
- [50] X. Lin, L. Zhou, S. Li y H. L. a. X. Ding, «Behavior of acid etching on titanium: topography, hydrophilicity and hydrogen concentration,» *Biomedical Materials*, 2013.
- [51] S.-M. S, B. M, N. R y E. M, «Titanium hydride and hydrogen concentration in acid-etched commercially pure titanium and titanium alloy implants: a comparative analysis of five implant systems,» *CLin Oral Implants Res*, vol. 21, pp. 944-950, 2010.
- [52] D. R. d. Carvalho, P. S. P. d. Carvalho, O. M. Filho, J. D. B. d. Mello, M. M. Beloti y A. L. Rosa, «Characterization and In Vitro Cytocompatibility of an Acid-Etched Titanium Surface,» *Braz Dent J*, vol. 21, nº 1, pp. 3-11, 2010.
- [53] F. d. E. d. C. d. Andalucía, «Tratamientos termoquímicos,» 2011.
- [54] K.-T. R. a. T. LAMPE, «Thermochemical Surface Treatment of Titanium and Titanium Alloy Ti-6Al-4V,» *Materials Science and Engineering*, 69 (1985) 473-481 , 1984.
- [55] R. Wei, T. Booker, C. Rincon y J. Arps, «High-intensity plasma ion nitriding of orthopedic materials Part I. Tribological study,» *Elsevier*, 2004.
- [56] B. Rauschenbach, «Mechanical properties of nitrogen ion-implanted Ti-6Al-4V alloy,» *Surface and Coatings Technology*, p. 279—282, 1994.
- [57] H. D. ) y T. B. W. Shi, «Potential of improving tribological performance of UHMWPE by engineering the Ti6Al4V counterfaces,» *elsevier*, nº 225-229, pp. 146-153, 1999.
- [58] «Diccionario médico,» Clínica Universidad de Navarra, 2015. [En línea]. Available: <http://www.cun.es/diccionario-medico/terminos/osteolisis>. [Último acceso: 27 Mayo 2016].
- [59] A. P. & Coatings, «<http://advancedpowders.com/>,» AP&C. [En línea].
- [60] A. P. Mejía, O. C. C. C. y L. d. F. Restrepo, «Adhesión dental: Sustrato biológico e implicaciones clínicas,» *Revista Facultad de Odontología*, vol. 3, nº 2, pp. 21-38, 1992.
- [61] J.-M. Wu, S. Hayakawa, K. Tsuru y A. Osaka, «Low-Temperature Preparation of Anatase and Rutile Layers on Titanium Substrates and Their Ability To Induce in Vitro Apatite Deposition,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87, nº 9, pp. 1635-1642, 2004.

- [62] Y. B1, U. M, K. HM, Z. X y K. T., «Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment.,» *Biomaterials.*, 2004.
- [63] M. Roach, R. Williamson, I. Blakely y L. Didier, «Tuning anatase and rutile phase ratios and nanoscale surface features by,» *ElSevier*, nº 58, pp. 213-223, 2016.
- [64] K. Kim, B.-A. Lee, X.-H. Piao, H.-J. Chung y Y.-J. Kim, «Surface characteristics and bioactivity of an anodized titanium surface,» *J Periodontal Implant Sci.*, pp. 198-2205S, 2013.
- [65] «Lenntech,» [En línea]. Available: <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/v.htm>. [Último acceso: 30 Mayo 2016].
- [66] L. R. Braojos y X. S. Lampurlanés, «NTP 487: Neurotoxicidad: agentes neurotóxicos,» Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales España, 1998.
- [67] «Mercola.com,» [En línea]. Available: <http://articulos.mercola.com/sitios/articulos/archivo/2014/09/27/toxicidad-de-aluminio-y-el-alzheimer.aspx>. [Último acceso: 30 Mayo 2016].
- [68] L. S. U. C. M. C. E. M. U. Barbara L Dutrow, «Geochemical Instrumentation and Analysis,» [En línea]. Available: [http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRD.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html). [Último acceso: 1 Junio 2016].
- [69] F. P. Carballo, «Teoría de la Elasticidad,» Sevilla, p. 97.
- [70] «Microtest, equipos para ensayos de materiales,» [En línea]. Available: <http://www.microtest-sa.com/lib/contenido.php?ID=scratch&lang=es>. [Último acceso: 2016 junio 3 ].
- [71] J. P. Bearinger, C. A. Orme y J. L. Gilbert, «Effect of hydrogen peroxide on titanium surfaces: In situ imaging and step-polarization impedance spectroscopy of commercially pure titanium and titanium, 6-aluminum, 4-vanadium,» *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 67A, nº 3, pp. 702-712, 2003.
- [72] C. JR, G. P y G. D1, «Biomecánica y hueso (y II): Ensayos en los distintos niveles jerárquicos del hueso y técnicas alternativas para la determinación de la resistencia ósea,» *Revista de Osteoporosis y metabolismo mineral*, vol. 5, nº 2, pp. 99-108, 2013.
- [73] Autor, «Este es el ejemplo de una cita,» *Tesis Doctoral*, vol. 2, nº 13, 2012.
- [74] O. Autor, «Otra cita distinta,» *revista*, p. 12, 2001.
- [75] Wikipedia, «<https://es.wikipedia.org/wiki/Adsorci%C3%B3n#Quimisorci.C3.B3n>,» [En línea].
- [76] «3D printing,» [En línea]. Available: <http://allabout3dprinting.com/types-of-3d-printing/>. [Último acceso: 26 Abril 2016].
- [77] L. P. Pozo, F. B. Picheira, S. L. Farak y C. A. Ramírez, «Análisis de esfuerzos mediante el método de elementos finitos de implantes dentales de titanio poroso,» *Ingeniería y Desarrollo*, vol. 33, nº 1, 2015.
- [78] J. Bosch-Cabrera, R. Estrada-Cinquabres y Y. Ramos-Botello, «Análisis numérico comparativo de fijadores para el tratamiento de fracturas proximales del fémur,» *Ingeniería Mecánica*, vol. 14, nº 3, 2011.

- [79] «Curso de Fundamento de Ciencia de Materiales,» UPV, [En línea]. Available: [http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm13/fcm13\\_4.html](http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm13/fcm13_4.html). [Último acceso: 25 Abril 2016].
- [80] «Deformación y chapa,» [En línea]. Available: <http://www.interempresas.net/Deformacion-y-chapa/Articulos/39195-El-moldeo-por-inyeccion-de-metal.html>. [Último acceso: 2016 abril 20].
- [81] «Deformación y chapa,» [En línea]. Available: <http://www.interempresas.net/Deformacion-y-chapa/Articulos/36007-Nuevos-avances-en-el-moldeo-de-aleaciones-de-magnesio.html>. [Último acceso: 20 Junio 2016].
- [82] M. S.A., «MicroTest,» 2011. [En línea]. Available: [http://www.microtest-sa.com/descargas/mtr3\\_1001\\_es.pdf](http://www.microtest-sa.com/descargas/mtr3_1001_es.pdf). [Último acceso: 2016 Junio 22].
- [83] U. U. P. d. Madrid, «Hueso: Composición, Estructura y propiedades mecánicas,» Biomateriales, Madrid.

