



mr
manual de referencia

INGENIERÍA MECÁNICA Y DE MATERIALES

DESARROLLO DE ALEACIONES DE TITANIO: IMPLICACIONES EN EL SECTOR BIOMÉDICO EUROPEO

Joan Lario Femenia | Vicente Amigo Borrás



INGENIERÍA MECÁNICA
Y DE MATERIALES

Desarrollo de aleaciones de titanio: implicaciones en el sector biomédico europeo

Joan Lario Femenia
Vicente Amigo Borrás

Colección Manual de referencia; serie Ingeniería Mecánica y de Materiales

Los contenidos de esta publicación han sido evaluados mediante el sistema doble ciego, siguiendo el procedimiento que se recoge en http://tiny.cc/Evaluacion_Obras

Para referenciar esta publicación utilice la siguiente cita:

Lario Femenia, J; Amigo Borrás, V. (2023). *Desarrollo de aleaciones de titanio: implicaciones en el sector biomédico europeo*. edUPV. <https://doi.org/10.4995/MR.2023.651101>

Autoría

Joan Lario Femenia
Vicente Amigo Borrás

Edición

2023, edUPV

Ref.:6511_01_01_01

ISBN: 978-84-1396-118-7 (versión impresa)

ISBN: 978-84-1396-119-4 (versión electrónica)

DOI: <https://doi.org/10.4995/MR.2023.651101>

© de los textos y las imágenes: sus autores

Si el lector detecta algún error en el libro o bien quiere contactar con los autores, puede enviar un correo a edicion@editorial.upv.es



Desarrollo de aleaciones de titanio: implicaciones en el sector biomédico europeo / edUPV

Se permite la reutilización de los contenidos mediante la copia, distribución, exhibición y representación de la obra, así como la generación de obras derivadas siempre que se reconozca la autoría y se cite con la información bibliográfica completa. No se permite el uso comercial y las obras derivadas deberán distribuirse bajo la misma licencia que regula la obra original.

Autores

JOAN LARIO FEMENIA

Profesor asociado del Departamento Organización de Empresas de la Universitat Politècnica de València (UPV) e investigador en el Centro de Investigación Gestión e Ingeniería de Producción (CIGIP) de la UPV. Ha impartido docencia en el Grado en Ingeniería de Organización Industrial y en diferentes másteres de la UPV. Ha trabajado en varias multinacionales del sector del automóvil (Johnson Controls) y biomédico (ZimmerBiomet) como ingeniero de procesos e industrialización, durante más de diez años. Sus actividades de investigación están relacionadas con el desarrollo de materiales metálicos por técnicas pulvimetalúrgicas (PM), en concreto con la fabricación de aleaciones beta de titanio y el uso de tratamientos superficiales para la mejora de la biocompatibilidad y la resistencia a la corrosión. Es coautor de varios artículos publicados en revistas científicas internacionales indexadas, así como de contribuciones a congresos internacionales, y revisor de las revistas “Corrosion Science”, “Journal of Materials Science & Technology” y “Surface and Coating Technology”.

VICENTE AMIGÓ BORRÁS

Catedrático de la universidad con más de 40 años de experiencia en el área de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica. A lo largo de los años dedicados a la investigación ha participado en 78 proyectos del Plan Nacional y de la Comunidad Valenciana y en 4 proyectos de la Comunidad Europea, siendo investigador principal en más de 35. Además, ha participado en más de 50 contratos con empresas de las que en la mayoría ha sido el investigador principal. Parte de todo ello es la dirección de 26 tesis doctorales y 104 trabajos de investigación entre tesis de máster, DEA y proyectos fin de carrera. Ha participado en la publicación de más de treinta libros, principalmente docentes, y varios capítulos de libro de investigación. La producción científica se completa con la publicación de más de 190 artículos en revistas indexadas y más de 360 comunicaciones en congresos nacionales e internacionales. Ha participado en 52 comités de programa y/o de organización de diferentes congresos nacionales, europeos y mundiales.

Resumen

Esta monografía se orienta a explorar los conceptos relacionados con la fabricación de aleaciones avanzadas de titanio, que permitan satisfacer los requisitos en servicio necesarios para ser empleados como prótesis. Se estructura en cinco capítulos donde se abordará la problemática industrial del desarrollo de aleaciones avanzadas de titanio.

En el primer capítulo se expone la situación actual de las aleaciones de titanio dentro del sector médico. En el segundo capítulo se examinan las tecnologías empleadas para la fabricación de aleaciones. En el tercer capítulo se abordan los conceptos de modificación superficial. En el cuarto capítulo, se identifican las vías y etapas para eliminar la porosidad residual. El último capítulo evalúa el efecto que tiene la composición química, la microestructura y el tratamiento superficial en la resistencia frente a la corrosión de las aleaciones de titanio.ama y/o de organización de diferentes congresos nacionales, europeos y mundiales.

Índice

Índice	III
Abreviaturas	XIII
Prefacio	XVII
1 El titanio en la industria biomédica	1
1 Introducción	3
2 Biocompatibilidad	4
3 Evolución de las aleaciones de titanio	8
4 Necesidades de nuevas aleaciones de titanio	9
5 Situación actual de la industria ortopédica y dental	13
6 El futuro de la UE en la cadena de suministro de biomateriales	14
2 Métodos de fabricación de aleaciones de titanio	21
1 Introducción	23
2 Colada y conformado	25
3 Puvilmetalurgia	31
4 Fabricación aditiva	48
3 Tratamientos superficiales para aplicaciones biomédicas	55
1 Introducción	57
2 Arenado	60
3 Grabado ácido	60

4	Anodizado	63
5	Deposición de hidroxiapatita	80
6	Desarrollo de recubrimientos bioactivos para incrementar la tasa de osteointegración	88
4 Procesos avanzados de modificación microestructural de las aleaciones de titanio		91
1	Introducción	93
2	Aleado mecánico	95
3	Compactación isostática en caliente	99
4	Prensado en canal angular	101
5	Tratamientos térmicos	104
6	Influencia de los procesos metalúrgicos en la resistencia a fatiga	109
5 Resistencia a la corrosión de las aleaciones de titanio		113
1	Introducción	115
2	Influencia de la composición química	120
3	Influencia del tratamiento superficial	122
4	Evaluación tecnológica de las aleaciones de titanio	124
Referencias bibliográficas		137

Índice de figuras

Figura 1. Productos implantables fabricados empleando aleaciones de titanio	3
Figura 2. Capa nativa de óxido de titanio observada mediante TEM	5
Figura 3. Relación entre la resistencia a la polarización y biocompatibilidad de los metales puros	6
Figura 4. Módulo elástico de diferentes aleaciones metálicas.....	6
Figura 5. Remodelación ósea en función del módulo elástico del material ..	7
Figura 6. Pirámides demográficas española: a) Año 1995 y b) Año 2015.	10
Figura 7: Pirámides demográficas Unión Europea: a) Año 1995 y b) Año 2015	10
Figura 8. Tasa de altas por fracturas por cada 10.000 habitantes.....	11
Figura 9. Evolución de la esperanza de vida y gasto sanitario en España en periodo comprendido entre 2004–2012	12
Figura 10. Cirugías de cadera y rodilla realizadas en España.....	12
Figura 11. Países que suministran el mayor porcentaje de CRMs	15
Figura 12. Estructura para la clasificación de importancia económica y riesgo de suministro.....	16
Figura 13. Producción mundial de titanio esponja	17
Figura 14. Fuentes de suministro y consumo de titanio o derivados en productos terminados.	17

Figura 15. Fabricantes mundiales de titanio esponja.	18
Figura 16. Producción anual de titanio esponja en Estados Unidos.....	20
Figura 17. VAR Vacuum Arc Remelting Furnace (VAR).	23
Figura 18. Diagrama de fases del titanio.....	24
Figura 19. Rutas de procesado para las aleaciones de colada.....	26
Figura 20. Esquematzación de un horno de inducción en vacío.....	27
Figura 21. Horno de inducción en vacío.....	27
Figura 22. A) Horno de arco en vacío. B) Esquematzación horno de arco en vacío.....	29
Figura 23. A) Esquematzación horno de haz de electrones. B) Haz de electrones incidiendo sobre baño de metal fundido. C) Lingote obtenido mediante EBM.....	30
Figura 24. Esquematzación horno de haz de electrones.....	31
Figura 25. Filamento de tungsteno para una bombilla incandescente.	32
Figura 26. Piezas producidas por técnicas colada y forja comparada con pulvimetalúrgicas.	34
Figura 27. Tamaño de polvo de titanio en función de la tecnología de fabricación.....	35
Figura 28. Esquematzación del proceso de atomizado. A) Atomizado por inyección de argón. B) Atomizado mediante antorcha de plasma.....	35
Figura 29. Distribución de tamaño de partícula en función de la velocidad de rotación del electrodo mediante atomizado por antorcha de plasma.....	36
Figura 30. Proceso Kroll para la obtención del titanio esponja.....	37
Figura 31. Microscopía electrónica de titanio esponja HDH mediante reducción de magnesio.....	38
Figura 32. Diseño de dos sistemas de atomización por gas. A) Sistema completo. B) Caída por gravedad. C) Caída confinada.....	39
Figura 33. Atomizador por gas.	40
Figura 34. A) Atomizador centrífugo. B) Esquema de formación de las gotas.....	41
Figura 35. Modos de desintegración en la atomización centrífuga, modo Direct Drop Formation, Ligament Formation, y Formation Disintegration.....	42
Figura 36. Esquematzación de la atomización centrífuga mediante antorcha de plasma. Modos de desintegración en la atomización centrífuga.....	42

Figura 37. Densidad relativa en función de la presión de compactación en una aleación de Ti6Al4V fabricada con HDH.....	44
Figura 38. Efecto de la porosidad en las propiedades mecánicas de una pieza pulvimetalúrgica	45
Figura 39. Prensa hidráulica para pulvimetalurgia, DORST TPA 120 HS ..	46
Figura 40. Sinterizado en estado sólido. a) Pieza en verde. b) Partículas aglomeradas a mitad de la temperatura fusión. c) Poro interno generado en la etapa final de sinterizado	47
Figura 41. Influencia en el tamaño de partícula y la densificación durante el proceso de sinterizado.....	48
Figura 42. Esquemización del proceso de sinterizado selectivo por láser.....	50
Figura 43. Requisitos de los implantes para aplicaciones ortopédicas.....	57
Figura 44. Superficie de Ti6Al4V ELI grabada con ácido	61
Figura 45. Superficie de Ti Cp en función del grabado ácido	63
Figura 46. Mecanismo de conducción iónica y electrónica.....	64
Figura 47. Parámetros de proceso para el anodizado electroquímico de las aleaciones de titanio.	65
Figura 48. Espesor de la capa de óxido en función del voltaje y la intensidad de corriente impuesta	65
Figura 49. Aspecto de la superficie anodizada en función del voltaje	68
Figura 50. Cráteres formados por arcos eléctricos.....	68
Figura 51: Formación de nanotubos de TiO ₂ . A) Formación del óxido de titanio compacto. B) Formación de picadas en la capa compacta. C) Formación de poros. D) Formación vacíos. E) Formación de los tubos. F) Superficie nanotubular.....	69
Figura 52. Esquemización del anodizado de titanio.	71
Figura 53. Evolución del ángulo de contacto en agua para tratamiento superficial de nanotubos obtenidos a 15V y 45 min en la aleación de Ti35Nb10Ta.	77
Figura 54. Superficie de aleaciones de titanio en función de su tratamiento superficial, mecanizado (MA), arenado con alúmina y grabado ácido (MICRO) y nanoestructurado (NANO).....	79
Figura 55. Ensayo de crecimiento celular MC3T3 en función del acabado superficial	80
Figura 56. Micrografía implante en función del material empleado en el proceso de plasma spray.....	82

Figura 57. Deposición de nanocristales de hidroxiapatita mediante el método de deposición coloidal	84
Figura 58. Crecimiento celular tras 8 semanas de su implantación. A) Mecanizado. B) Acabado SLA. C) Nanotubos. D) Nanotubos con rhBMP-2.....	85
Figura 59. Esquematzación de la deposición pulsada de hidroxiapatita. ..	86
Figura 60. Imágenes de microscopia electrónica de la deposición pulsada de hidroxiapatita en función del número de ciclos	87
Figura 61. Deposición de hidroxiapatita mediante el anodizado pulsado en función del electrolito empleado.	88
Figura 62. Diagrama de fases para la clasificación de aleaciones de titanio y la formación de fases de no equilibrio en aleaciones metaestables de $\alpha+\beta$ y β	95
Figura 63. Esquematzación del proceso de aleado mecánico. A) Molino de bolas planetario. B) Descripción esquemática de los elementos y rotaciones durante el proceso de molienda	96
Figura 64. Microestructura del polvo aleado de titanio con un porcentaje de 0,250% en peso de calcio, molido durante 80 minutos en vacío y atacado con reactivo Kroll	97
Figura 65. Resistencia a flexión en tres puntos de las probetas de titanio en función del agente controlador de proceso	98
Figura 66. Equipo de prensado isostático en caliente	100
Figura 67. Evolución de la temperatura y la presión durante el proceso HIP realizado en el equipo Quintus QIH21	101
Figura 68. Esquematzación del proceso de Prensado en Canal Angular (ECAP).	102
Figura 69. Microestructura del titanio CP grado 4 en función de su condición de procesado. a) Grano equiaxial. b) 4 pasadas por ECAP c) 8 pasadas por ECAP.	104
Figura 70. Procesos termomecánicos empleados en la fabricación del titanio.....	105
Figura 71. Microestructura resultante en Ti6Al4V en función de la velocidad de enfriamiento desde la fase beta.....	106
Figura 72. Microestructura de la aleación Ti6Al4V en función del proceso de recristalización. a) Grano equiaxial fino. b) Grano equiaxial grueso. c, d) Estructura bimodal.....	107
Figura 73. Recubrimiento titanio poroso en un vástago femoral. A) y B) Imágenes de SEM de polvo de titanio atomizado. C) y D) Imágenes de SEM de polvo de titanio atomizado tras el sinterizado.	110

Figura 74. Reacciones superficiales de los metales al interactuar con el cuerpo humano y su influencia en la toxicidad.....	122
Figura 75. Equipo empleado para los ensayos de corrosión. A) Potenciostato Galvanostato. B) Montaje experimental de la celda de corrosión.	125
Figura 76. Diferentes diagramas de Nyquist en función del acabado superficial de la aleación Ti6Al4V ELI.	129
Figura 77. Diferentes diagramas de Bode en función del acabado superficial de la aleación Ti6Al4V ELI.	130
Figura 78. Diferentes circuitos equivalentes. A) Superficie pulida Ti35Nb5Ta7Zr. B) Nanotubos Ti35Nb5Ta7Zr. C) Nanotubos en Ti CP. D) Nanotubos Ti6Al4V.	131
Figura 79. Esquema de los principales dominios en las curvas potenciodinámicas del titanio.....	135

Índice de tablas

Tabla 1. Volumen de ventas de las diferentes áreas médicas y su tasa de crecimiento para 2022.	13
Tabla 2. Volumen de ventas de las empresas de la industria ortopédica y su tasa de crecimiento para 2022.	14
Tabla 3. Características de las tecnologías EBM y DMLS.	52
Tabla 4. Densidad de corriente comparada con el potencial máximo alcanzado.	66
Tabla 5. Potencial promedio y tiempo a distintas concentraciones de H ₂ SO ₄	67
Tabla 6. Ángulos de contacto en agua, energía superficial y rugosidad de diferentes acabados superficiales en aleaciones de titanio.	75
Tabla 7. Propiedades mecánicas de las aleaciones de titanio $\alpha+\beta$	94
Tabla 8. Propiedades mecánicas de las aleaciones de titanio β	94
Tabla 9. Propiedades mecánicas de las aleaciones Ti C _p en función de su condición de procesado.	103
Tabla 10. Resistencia a fatiga de aleaciones de titanio empleadas para la fabricación de implantes ortopédicos.	109
Tabla 11. Composición química de la solución Hank's	119
Tabla 12. Composición química de las soluciones Ringer's y Krebs-Ringer.....	119

Tabla 13. Composición química de la solución Fusayama.....	119
Tabla 14. Potencial de ruptura y tiempo de repasivación de varias aleaciones metálicas.	119
Tabla 15. Principales propiedades químicas y físicas de los principales productos de corrosión de los biometales.	120
Tabla 16. Propiedades fisicoquímicas de los metales y sus óxidos.	121
Tabla 17. Evaluación general de la seguridad biológica de un implante en contacto con hueso.	135

Abreviaturas

ASD	Anodic Spark Desposition
ASM	American Society of Materials
ASTM	American Society for Testing and Materials
CAGR	Compound Annual Growth Rate
Co	Cobalto
CP	Comercialmente Puro
Cr	Cromo
CRM	Critically Rate Material
DCD	deposición de nanocristales de hidroxiapatita
DDP	Direct Drop Formation
DMLS	Direct Metal Laser Sintering
EBM	Electron Beam Melting
ECAP	Equal Channel Angular Pressing (Prensado en Canal Angular)
Ecorr	Potencial de corrosión
EDS	electron diffraction spectroscopy
EEC	Economic, Energy, & Committee

EI	Economic Importance
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
ELI	Extra Low Interstitial
Erp	Potencial de repasivación
ESR	Electroslag Remelting
FD	Formation Disintegration
FTIR	Fourier Transform Infrared
HA	hidroxiapatita
HDH	Hydride-Dehydride (hidrurado/deshidrurado)
HIP	Hot isostatic pressing (prensado isostático en caliente)
I+D+i	Investigación, desarrollo e innovación
icorr	Densidad de corriente de corrosión
ip	Densidad de corriente de pasivación
IR	Infrared
irp	Densidad de corriente de repasivación
ISBN	International Standard Book Number
ISO	International Organization for Standardization
kA	Kilog Amperios
LF	Ligament Formation
MA	Mechanical Alloying (aleado mecánico)
Mpa	Mega pascal
MTT	3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5 diphenyltetrazolium bromide
Nb	Niobio
OCP	Open Circuit Potential (potencial a circuito abierto)
P/M	Powder Metallurgy
Pa	Pascales
	PreAlloyed
PA	
PCA	Process Control Agent (agentes controladores de proceso)
PIB	Producto Interior Bruto

PIM	Powder Injection Moulding
SEM	Scanning Electron Microscope
SLM	Selective Laser Melting
SLS	Selective Laser Sintering
SR	Supply Risk
Ta	Tantalio
TCP	Tricalcium phosphate (fosfato de tricalcico)
Ti	Titanio
TNZZ	Aleaciones Titanio, Niobio, Zirconio y Tantalio
TTIP	Transatlantic Trade and Investment Partnership
U.S.	United States
UE	Unión Europea
UNE	Una Norma Española
USA	United States of America
USGS	U.S. Geological Survey
UV	Ultra Violet
VAR	Vacuum Arc Remelting
VILS	Russian Institute for Light Alloys
VIM	Vacuum Induction Melting
Zr	Zirconio
α	alfa
β	Beta
ΔG	Entalpía libre de Gibbs
ΔH	Entalpía estándar de reacción
ΔS	Entropía de formación

Prefacio

El objetivo de esta monografía es explorar los conceptos relacionados con la fabricación de aleaciones avanzadas de titanio, que permitan satisfacer los requisitos en servicio necesarios para ser empleados como prótesis.

Esta monografía contiene cinco capítulos principales, donde se abordará la problemática industrial del desarrollo de aleaciones avanzadas de titanio. En el primer capítulo se expone la situación actual de las aleaciones de titanio dentro del sector médico, donde se proporciona información de referencia de la necesidad de nuevos biomateriales y se resume brevemente el sector de biomateriales dentro de la industria médica.

Con el objetivo de alcanzar este propósito en el segundo capítulo se examinan los procesos y tecnologías empleadas para la fabricación de aleaciones de titanio. Además, se expone y discute las barreras técnicas actuales que presenta la tecnología pulvimetalúrgica como una alternativa para la fabricación avanzadas de titanio. En el tercer capítulo se abordan los conceptos de modificación superficial de aleaciones de titanio, proporcionándose información de referencia. Se exponen, de forma resumida, los diferentes procesos y el impacto que estos tienen en las características superficiales. En el cuarto capítulo, se identifican las vías y etapas para eliminar la porosidad residual e incrementar la resistencia mecánica de las aleaciones avanzadas de titanio. En él se describen los procesos avanzados de modificación de la microestructura. Se exponen algunos ejemplos del uso de estas técnicas y el efecto que tienen sobre las propiedades del material. Finalmente, se comentan futuras líneas de investigación en el área de la mejora en la resistencia a la fatiga de las aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio.

El último capítulo evalúa el efecto que tiene la composición química, la microestructura y el tratamiento superficial en la resistencia a la corrosión de las aleaciones de titanio. La influencia de cada una de las características se describe y comenta con detalle, juntamente con los problemas derivados de una baja resistencia a la corrosión de las aleaciones de titanio. El capítulo concluye con las futuras líneas de investigación que se deben seguir desarrollando para mejorar la resistencia y la biocompatibilidad de las aleaciones avanzadas de titanio.

El titanio en la industria biomédica

Índice	
1	Introducción
2	Biocompatibilidad
2.1	Módulo elástico
2.2	Resistencia mecánica
2.3	Resistencia a la degradación
3	Evolución de las aleaciones de titanio
4	Necesidades de nuevas aleaciones de titanio
5	Situación actual de la industria ortopédica y dental
6	El futuro de la UE en la cadena de suministro de biomateriales

**Para seguir leyendo, inicie el
proceso de compra, click aquí**