



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. Esquemmatización 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. Esquemmatización 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. Esquemmatización 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

1. Introducción

Los metales son los materiales más empleados en implantes que se encuentran solicitados a carga. Entre los diferentes tipos de productos implantables fabricados con metal se pueden encontrar desde, entre otros, tornillos o placas para la fijación de fracturas, hasta articulaciones completas como las de cadera, rodilla, hombro, etc. (fig. 1). Para este tipo de aplicaciones estructurales, los implantes, que sustituyen temporal o permanentemente un tejido y/o hueso, ocupan volúmenes hasta cuatro veces menores que el hueso que remplazan. Por lo tanto, los implantes deben soportar cargas dieciséis veces o más que aquellas que el hueso humano soporta.

Los metales, o aleaciones metálicas, más empleados como implantes son los aceros inoxidables, las aleaciones de cobalto, el titanio puro y sus aleaciones. Estos materiales presentan elevadas propiedades mecánicas y físicas; y entre las principales que se tienen en cuenta a la hora de seleccionar el material, está la resistencia máxima a la rotura, el módulo elástico, el límite de resistencia a fatiga, la resistencia al desgaste y a la corrosión (Niinomi, 1998).

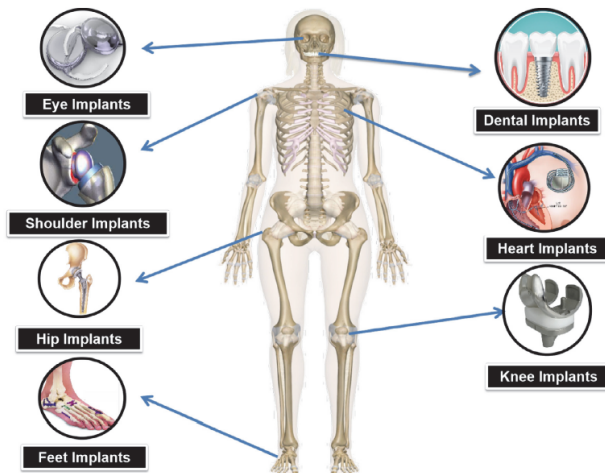


Figura 1. Productos implantables fabricados empleando aleaciones de titanio
(S. Gautam et al., 2022)

Las aleaciones deben ser capaces de soportar el ambiente del cuerpo y no degradarse hasta el punto de que dejen de realizar la función que se les había solicitado. Por lo tanto, una aleación metálica que vaya a ser utilizada como prótesis debe poseer las siguientes propiedades: estar formulada con compuestos químicos biocompatibles para evitar la respuesta adversa en el huésped, tener un módulo elástico bajo para minimizar la reabsorción ósea, tener una excelente resistencia a la degradación

(corrosión y desgaste) para evitar la liberación de partículas metálicas que interfieran con el crecimiento celular, y presentar una resistencia mecánica suficiente para soportar las cargas cíclicas a las que se ve solicitado (*Niinomi, 1998*).

Se espera que las aleaciones beta de titanio, que han sido sometidas a procesos avanzados de fabricación para mejorar sus propiedades mecánicas y biocompatibilidad, sustituyan a las convencionales aleaciones de Ti6Al4V y Ti CP para la fabricación de la siguiente generación de implantes. Esta monografía presenta una revisión de los procesos convencionales de fabricación de aleaciones de titanio, introduce los tratamientos superficiales para mejorar la biocompatibilidad de las aleaciones de titanio, presenta varios procesos metalúrgicos para modificar la microestructura y comenta varias técnicas para evaluar la resistencia a la corrosión de las aleaciones de titanio.

2. Biocompatibilidad

La aleación de titanio es un material sintético que se emplea para reemplazar o restaurar la función de un tejido y está constante o intermitentemente en contacto con los fluidos corporales. La primera característica que debe de cumplir un biomaterial es que debe ser biocompatible, es decir, no debe provocar una respuesta adversa en el cuerpo. Dentro de esta respuesta adversa no debe ser citotóxico ni cancerígeno.

Las prótesis metálicas no solo necesitan disponer de una compatibilidad mecánica con el hueso al que sustituyen, que se consigue mediante una combinación de bajo módulo elástico, alta resistencia a la rotura y elevada resistencia a fatiga, sino que también deben presentar una elevada biocompatibilidad. *Williams (1981)* definió la “Biocompatibilidad” como “La habilidad que presenta un material para desarrollar una respuesta adecuada con el tejido para producir una respuesta específica para una aplicación determinada”.

Las aleaciones de titanio presentan una alta resistencia a la corrosión, ya que al entrar la superficie del metal en contacto con el oxígeno se crea una capa de óxido nanométrica (fig. 2), protegiéndola y evitando que se siga oxidando. Lo anterior evita la liberación de iones metálicos que interfieren con el crecimiento normal de los tejidos en las cercanías del implante y merman la integridad estructural de éste.

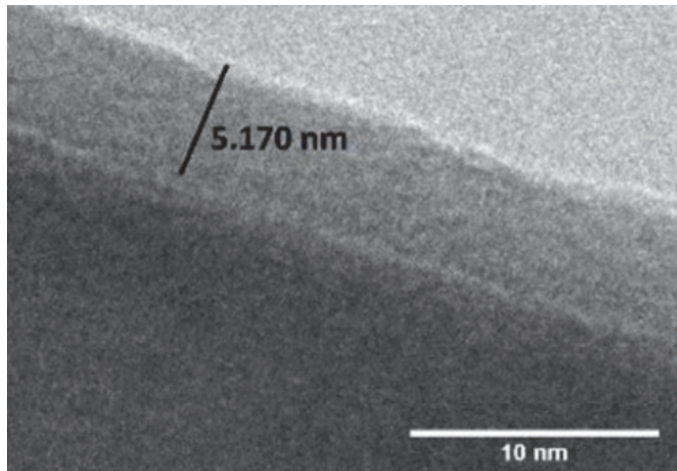


Figura 2. Capa nativa de óxido de titanio observada mediante TEM (Fernandes et al., 2018)

La composición de la capa de óxido en las aleaciones de titanio está influenciada por los elementos individuales que la conforman, los cuales debido a los procesos de rozamiento y corrosión entran en contacto con las células y fluidos del cuerpo. Por tanto, no solo se debe estudiar la biocompatibilidad de las aleaciones sino también la de los elementos individuales por separado. Eisenbarth et al. (2004) estudiaron la biocompatibilidad de los elementos estabilizantes de la fase β del titanio. En sus investigaciones demostraron la idoneidad de los elementos Nb, Ta, Zr para ser empleados como biomateriales.

El crecimiento celular está influenciado por la liberación de iones y partículas de los materiales empleados como implantes, como consecuencia de procesos de corrosión (fig. 3). Davis et al. (2003) reportaron la citotoxicidad de los metales puros y su relación entre biocompatibilidad y resistencia a la polarización de los materiales empleados como implantes, donde el titanio, niobio, tántalo y zirconio eran metales con elevada biocompatibilidad. Cremasco et al. (2008) evaluaron la citotoxicidad y la adhesión celular in vitro en aleaciones con elementos estabilizantes de la fase β del titanio. Se demostró que las aleaciones de titanio que contenían Ta, Nb, Zr, entre otros, no causaban efectos tóxicos y presentaban una elevada adhesión celular.

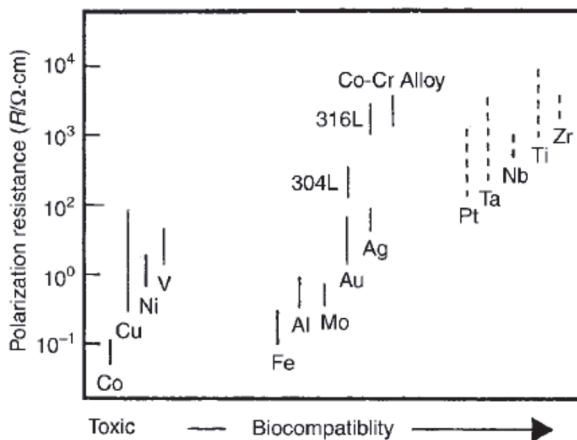


Figura 3. Relación entre la resistencia a la polarización y biocompatibilidad de los metales puros (J. R. Davis, 2003)

2.1. Módulo elástico

La Ley de Wolff define que “dada la forma, el tejido se adapta para cumplir mejor su función mecánica”, lo que sugiere que la inclusión de un implante donde previamente había una estructura ósea termina en una pérdida de hueso. Se ha demostrado que cuando se reducen las tensiones que soporta un hueso, el espesor de este disminuye e incrementa la osteoporosis (J. R. Davis, 2003). La figura 4 muestra la reducción del módulo elástico al incrementarse la cantidad de elementos aleantes en las aleaciones beta de titanio.

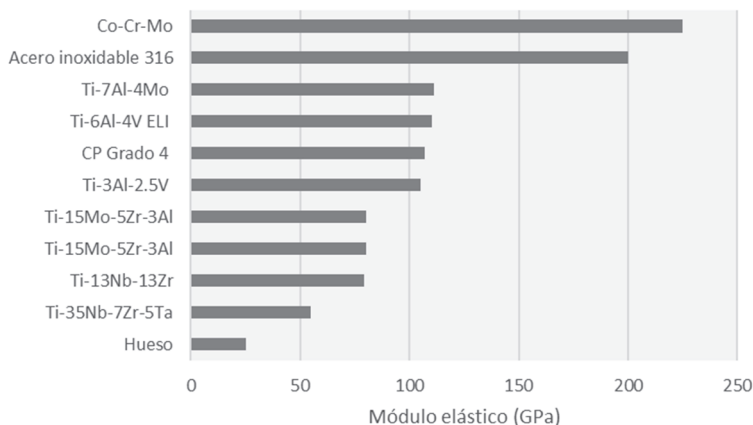


Figura 4. Módulo elástico de diferentes aleaciones metálicas (Adaptado: V. Amigó et al., 2020)

2.2. Resistencia mecánica

Se estima que una prótesis de cadera, de una persona no activa, debe soportar entre $1-2,5 \times 10^6$ ciclos de carga en un año. Por lo tanto, una persona de 30 años con una esperanza de vida hasta los 80 años deberá de soportar un total de 125 millones de ciclos de carga. La carga de estos ciclos está en función del peso y de la actividad de cada persona, pero los datos expuestos hacen evidente que la prótesis (material y diseño) deberá presentar una elevada carga a fatiga (ASM Handbook Vol.23).

Las principales ventajas del titanio, sobre otros metales, radican en la alta calidad de sus propiedades mecánicas, físicas y químicas que hacen útiles sus aleaciones para aplicaciones biomédicas. Uno de los requisitos de las prótesis metálicas es que sean biocompatibles, es decir, no deben provocar una respuesta adversa en el huésped y deben poseer unas propiedades físico-mecánicas que les permitan reemplazar o restaurar la función de un tejido del cuerpo, ya que están en contacto de manera continua o intermitente con fluidos corporales (Niinomi, 1998).

Las aleaciones de titanio presentan una alta resistencia a la corrosión, gracias a la capa de óxido que se forma al entrar la aleación en contacto con el oxígeno, protegiéndola y evitando que se siga oxidando. Además, estas aleaciones presentan un módulo elástico y una densidad menor que los aceros inoxidable o las aleaciones de Co-Cr utilizados como biomateriales. Se disminuye así un posible efecto de atrofia (fig. 5) o reabsorción ósea en el hueso cercano al biomaterial implantado (Kuroda *et al.* 1998). Nakada *et al.* (2008) propone el empleo de las aleaciones de titanio de la familia TNTZ para ser empleadas en implantes ortopédicos. Esta familia de aleaciones presenta un bajo módulo elástico, excelente resistencia mecánica, elevada resistencia a la corrosión y están compuestas por elementos biocompatibles.

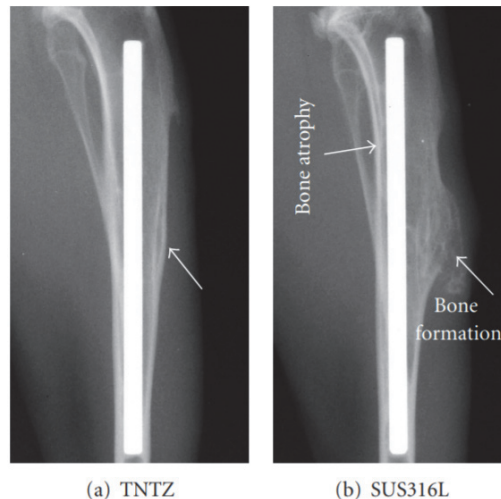


Figura 5. Remodelación ósea en función del módulo elástico del material (M. Niinomi *et al.* 2011)

2.3. Resistencia a la degradación

Los productos liberados por los fenómenos de corrosión o desgaste son, en gran parte, responsables de la baja biocompatibilidad de algunos metales o aleaciones, ya que pueden llegar a producir reacciones indeseables en los tejidos adyacentes a los implantes o acumularse en órganos, afectando a los procesos de diferenciación y crecimiento celular. Por ello, la resistencia a la corrosión juega un papel decisivo en la determinación del uso de una aleación metálica como biomaterial.

El biomaterial debe poseer las suficientes propiedades mecánicas y físicas para poder reemplazar el tejido al que sustituye. Desde el punto de vista de su uso, el biomaterial debe poder adoptar diferentes formas, empleando para ello diferentes tecnologías de fabricación (colada, mecanizado, compactación y sinterizado, técnicas aditivas, etc.), a bajo coste y debe ser capaz de esterilizarse. Por lo tanto, un material debe de presentar las siguientes características:

- Debe estar compuesto por elementos biocompatibles para evitar la respuesta adversa en el cuerpo.
- Debe presentar una elevada resistencia a la corrosión para evitar su degradación durante su vida en servicio.
- Debe presentar una elevada resistencia a fatiga para soportar las cargas cíclicas.
- Debe presentar un bajo módulo elástico para reducir el fenómeno de reabsorción ósea.
- Debe presentar una elevada resistencia al desgaste para minimizar la liberación de partículas.

3. Evolución de las aleaciones de titanio

Desde comienzos de 1950 se empezaron a desarrollar aleaciones de titanio para hacer frente a las necesidades de nuevos materiales con elevada resistencia, bajo peso, alta temperatura de fusión y elevada resistencia a la corrosión necesarias para fabricar partes de los aviones a reacción.

El desarrollo del proceso Kroll en 1936 permitió extraer el titanio y producir titanio esponja en cantidades comerciales, pero fue a partir de 1948 cuando comenzó a estar disponible en Estados Unidos. El proceso Kroll se produce por cloración de titanio a 800 °C, con presencia de carbono, generándose tetracloruro de titanio. Dicho compuesto se reduce mediante molienda en un reactor sellado en una atmósfera inerte de argón y trabajando a una temperatura cercana a los 1000 °C. El titanio esponja se purifica mediante lixiviación con ácido clorhídrico. Finalmente, el tetracloruro de titanio es reducido en sodio para obtener una esponja granular que facilita su compactación en posteriores etapas. Si se sigue la línea de fusión y colada, la esponja se funde en un horno con una atmósfera inerte para formar lingotes (*F.H. Froes, 2015*).

Estas aleaciones no se emplearon como materiales para fabricar prótesis hasta entrada la década de los sesenta. El uso de las aleaciones de titanio ha ido creciendo constantemente década a década, hasta convertirse en el material de referencia para la fabricación de implantes.

El titanio y sus aleaciones presentan un precio que suele ser 20 veces superior a los aceros y entre 4 y 5 veces el de los aceros inoxidables (Fang *et al.*, 2012). La diferencia de precio entre el titanio y el acero inoxidable se produce por el elevado coste de fabricación del titanio (Froes *et al.*, 2004), debido principalmente al mayor consumo de energía necesario para reducir el titanio; también por las condiciones especiales para mecanizarlo que implican procesados previos para eliminar las zonas enriquecidas con oxígeno presentes en la superficie del material. Su alto grado de biocompatibilidad que le proporciona su bajo módulo elástico, baja citotoxicidad y elevada resistencia a la corrosión lo convierte en el material idóneo para la fabricación de implantes.

4. Necesidades de nuevas aleaciones de titanio

La importancia de la investigación sobre nuevas aleaciones de titanio y de sus tratamientos superficiales se justifica en dos aspectos. Por una parte, la Unión Europea está promoviendo una estrategia centrada en reducir el gasto sanitario en una población con una elevada esperanza de vida. Y por otra parte la necesidad de prótesis adecuadas, en cuanto a propiedades mecánicas y acabado superficial, para su uso en pacientes de distinta edad y condición física.

El envejecimiento de la población junto con el incremento de la esperanza de vida, obligan al desarrollo de aleaciones de titanio y tratamientos superficiales que presenten mayor compatibilidad mecánica y elevadas tasas de osteointegración (Lario *et al.*, 2016). Con ello se incrementará el periodo de vida útil de los implantes y se reducirá el tiempo de recuperación del paciente, reduciéndose así el gasto sanitario dedicado a esta área.

En función de la patología y de la edad del paciente pueden emplearse distintas aleaciones de titanio o tratamientos superficiales en el diseño de las prótesis. La principal problemática en la sustitución de una prótesis es que el hueso receptor se encuentra más deteriorado, presentando menores tasas de osteointegración. Por ello, es importante desarrollar nuevos materiales y tratamientos superficiales que aumenten la vida útil, mejoren la biocompatibilidad y pospongan las revisiones. La adecuación de las prótesis a las necesidades del paciente puede mejorar el ciclo de vida de los implantes y por consiguiente reducir el gasto sanitario.

En octubre de 2007, la Unión Europea (UE) adoptó una estrategia basada en promover la salud en una población que envejece gradualmente. El enfoque estratégico de la UE se basa en reconocer los vínculos entre la salud, la promoción

de los sistemas sanitarios dinámicos, la prosperidad económica y la integración de la salud en todas sus políticas. El envejecimiento de la población tiene unas consecuencias sociales y económicas importantes. Las mayores necesidades de tratamientos médicos se deben a que cada vez más se alcanzan edades más elevadas ligadas a un aumento de la esperanza de vida y con ello al del gasto sanitario.

En la figura 6 aparecen representadas las pirámides demográficas de España en el año 1995 y 2015 (Eurostat, www.ec.europa.eu/eurostat). Se observa que la parte inferior se está cerrando debido a la baja tasa de natalidad, mientras que la parte superior se está expandiendo por un incremento de la esperanza de vida y una baja tasa de mortalidad.

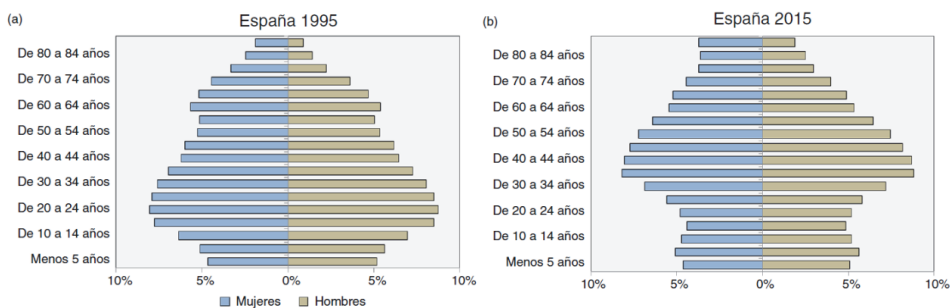


Figura 6. Pirámides demográficas española: a) Año 1995 y b) Año 2015 (adaptado del Eurostat, www.ec.europa.eu/eurostat)

La problemática del envejecimiento de la población no se trata de un hecho aislado que únicamente suceda en España, sino que se trata de un fenómeno global que afecta a los países occidentales. En la figura 7 se constata el fenómeno de envejecimiento de la población en la Unión Europea.

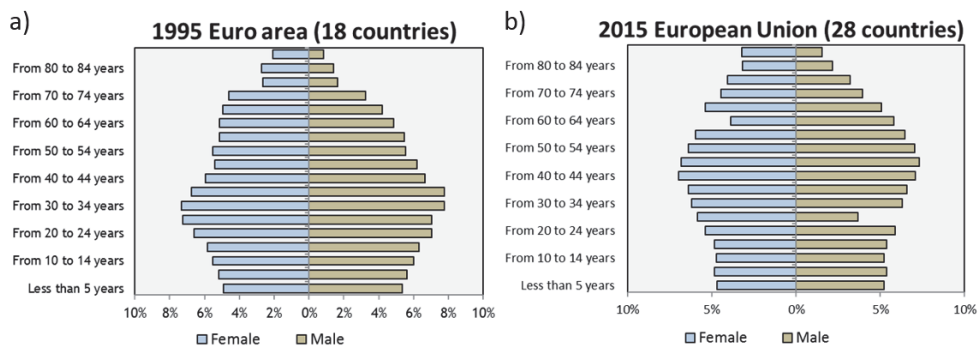


Figura 7. Pirámides demográficas Unión Europea: a) Año 1995 y b) Año 2015 (adaptado del Eurostat, www.ec.europa.eu/eurostat)

De los datos publicados por el “National Center for Health Statistics” del gobierno de Estados Unidos, la figura 8 muestra la cantidad de intervenciones médicas realizadas para atender fracturas. En este gráfico se observa un crecimiento exponencial de la probabilidad de sufrir una fractura a medida que se incrementa la edad del paciente. Esto se traduce en 18 fracturas cada 10.000 habitantes para edades comprendidas entre 18-44 años, 30 fracturas para edades entre 45-64 años, y finalmente 166 fracturas entre 75-84 años. De la información recopilada en este gráfico se puede extraer que los países occidentales, con un envejecimiento de su población presentarán un mayor gasto sanitario.

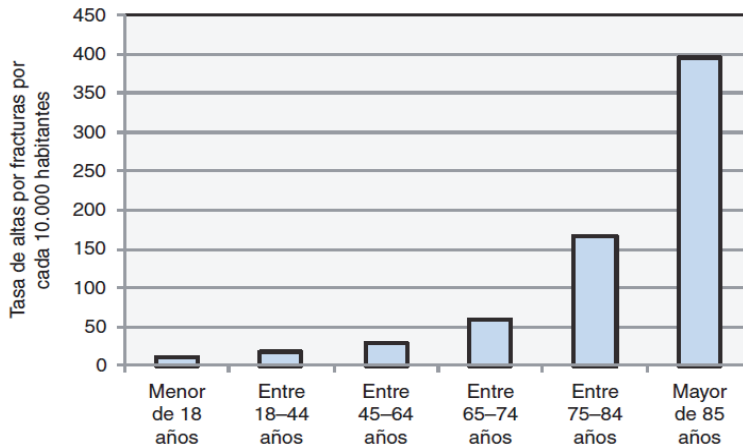


Figura 8. Tasa de altas por fracturas por cada 10.000 habitantes
(adaptado de National Center for Health Statistics (2015))

En la figura 9 se puede observar que en España existe, durante el periodo 2004 a 2012, una relación entre el aumento del gasto sanitario y el aumento de la esperanza de vida (Eurostat, www.ec.europa.eu/eurostat). Si se compara la esperanza de vida en España en el año 2004 con respecto al año 2012 se observa un incremento cercano a los 5 años, pasándose de una esperanza de vida de 69 años en 2004 a los 74 años en 2012. En este mismo periodo de tiempo se ha producido un incremento del 10% en el gasto sanitario dentro del producto interior bruto (PIB).

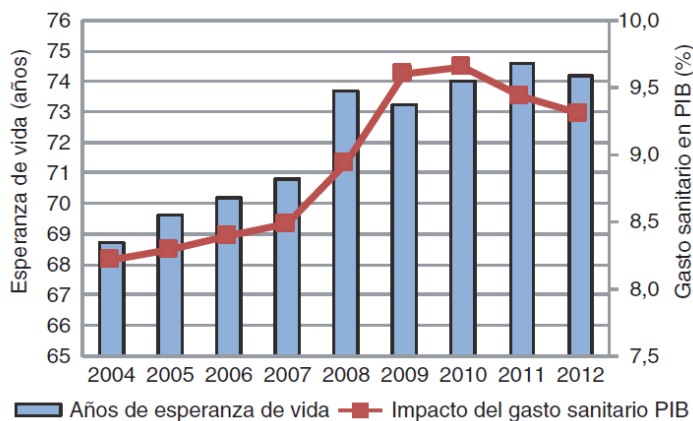


Figura 9. Evolución de la esperanza de vida y gasto sanitario en España en periodo comprendido entre 2004–2012 (adaptado del Eurostat, www.ec.europa.eu/eurostat)

Otro dato importante para tener en cuenta es el número de cirugías de cadera y rodilla realizadas en España (fig. 10), igual que sucede con la esperanza de vida, éstas se han ido incrementando año a año. Los últimos datos proporcionados por el Eurostat muestran como el volumen de ambas cirugías superaban la cifra de 100.000 intervenciones anuales en 2013. Esto tiene un coste aproximado para la Sanidad Pública Española superior a los 1.800 millones de euros anuales.

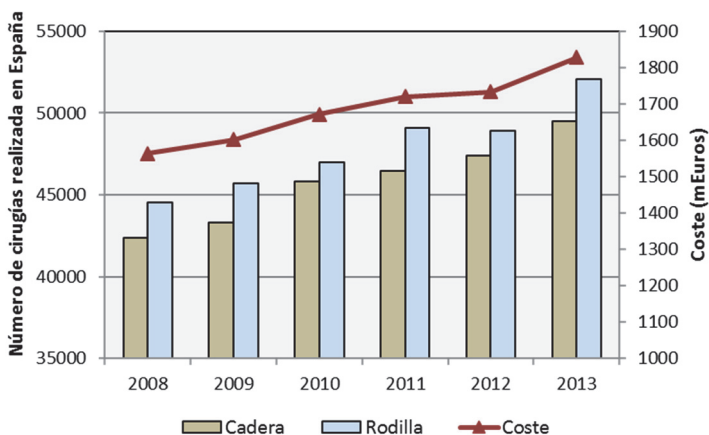


Figura 10. Cirugías de cadera y rodilla realizadas en España (adaptado del Eurostat, www.ec.europa.eu/eurostat)

El envejecimiento de la población junto con el incremento de la esperanza de vida, obligan al desarrollo de implantes quirúrgicos y materiales que presenten un periodo de vida útil cada vez mayor. El aumento de la productividad y la reducción de costes

en la sanidad dependen de la mejora de los métodos de diagnóstico y quirúrgicos, entre los que se englobarían las mejoras en las prótesis y la innovación en fármacos. Así pues, es importante desarrollar nuevas prótesis con mayores tasas de osteointegración, que presenten un periodo de vida útil superior, reduciendo el tiempo de recuperación y de hospitalización, así como el de revisión quirúrgica. Lo anterior podrá prevenir, retrasar y minimizar la dependencia de la población de edad avanzada y reducir, así, los costes de protección social.

5. Situación actual de la industria ortopédica y dental

Branemark et al. (1986) fue un pionero en la introducción de titanio como material para la implantología dental, realizando la primera cirugía en 1965 donde utilizó un implante de titanio. Actualmente las aleaciones de titanio se emplean para la fabricación de prótesis reconstructivas.

La tabla 1 da una visión general de la industria ortopédica y dental dentro del sector médico. En ella se puede observar el volumen de ventas de estas dos ramas dentro de la industria médica, así como su tasa de crecimiento. Esta información ha sido recopilada de los informes que las multinacionales deben reportar a la Comisión de Bolsa y Valores de Estados Unidos por medio del formato “Form 10-K”.

Del análisis de estos resultados se puede observar una tasa de crecimiento anual compuesto (“CAGR” Compound Annual Growth Rate) para el sector ortopédico de 3,8% y del sector dental del 5,7%. Esto se traduce en un volumen de ventas estimado de 44 y 18 billones de dólares para el año 2022.

Tabla 1. Volumen de ventas de las diferentes áreas médicas y su tasa de crecimiento para 2022
(adaptado de *EvaluateMedTech*, 2016)

Posición	Área del sector biomédico	Previsiones de ventas 2022 (billones de dólares)
1	Diagnósticos In Vitro	71
2	Cardiología	62
3	Diagnóstico por imagen	50
4	Ortopédico	44
5	Oftalmológico	37
6	Plásticos para cirugía	28
7	Endoscopia	26
8	Suministro de medicamentos	25
9	Dental	18
10	Otros	168
Total		530

Tabla 2. Volumen de ventas de las empresas de la industria ortopédica y su tasa de crecimiento para 2022 (*adaptado de EvaluateMedTech, 2016*)

Posición	Área del sector biomédico	Previsiones de ventas 2022 (millones de dólares)
1	Johnson & Johnson	10631
2	Zimmer Biomet	9104
3	Stryker	7426
4	Medtronic	3127
5	Smith & Nephew	2404
6	Arthrex	2090
7	NuVasive	1296
8	Globus Medical	1238
Top 10		38833
	Total	44113

Dentro de la industria de las prótesis (ortopédicas/dentales) tanto Johnson & Johnson como ZimmerBiomet, se estima que alcancen un volumen de ventas anuales superiores a los 8.000 millones de dólares (tabla 2). Ambas compañías presentan una inversión anual en Investigación y Desarrollo de 620 y 269 millones de dólares, y unas tasas de crecimiento anual compuesto superiores al 5%.

6. El futuro de la UE en la cadena de suministro de biomateriales

Los miembros de la Unión Europea dependen 100% en productos intermedios (titanio esponja) y productos finales (barras, planchas, lingotes, etc.) de los suministrados por terceros países (figura 11). Las fuentes de suministro de minerales y óxidos de titanio están compuestas por más de 20 países. El titanio esponja es un producto semielaborado necesario para la fabricación de piezas mecanizadas de titanio, ya que es la materia prima para la consolidación mediante fundición y colada de lingotes, planchas o barras empleados en los procesos de arranque de viruta.

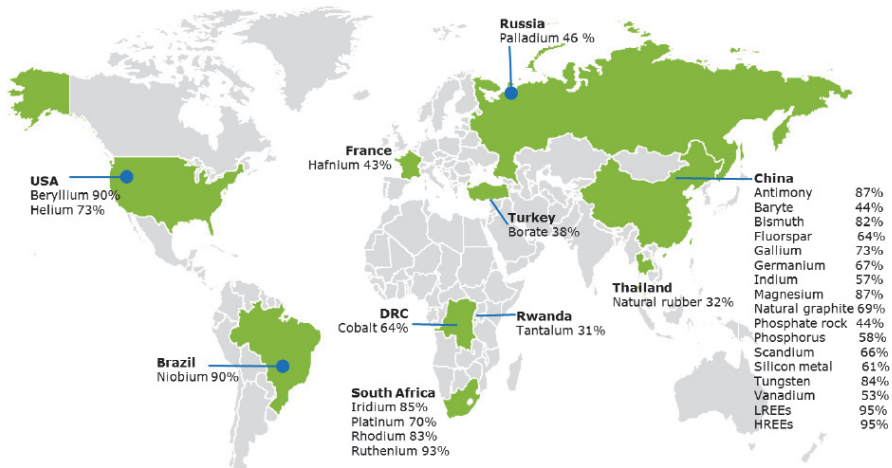


Figura 11. Países que suministran el mayor porcentaje de CRMs (European Commission 2017a)

La mayoría de las importaciones de titanio esponja realizado por los países de la UE proviene de Noruega (25%), Sud África (18%) y Canada (16%) (European Commission, 2017a). Según la encuesta realizada por el gobierno de Estados Unidos en 2019 las mayores reservas de titanio se encuentran en Australia, China, India y Sudafrica (USGS, 2011). El titanio esponja y sus derivados están categorizados por la UE cómo materiales críticos desde el punto de vista de su importancia económica (EI 2020: 4.66), y con un elevado riesgo en su aprovisionamiento (SR 2020: 1.26) al emplearse cómo materiales en la industria militar, energética, aeroespacial y médica (European Comission, 2011). La clasificación de los productos por importancia económica (EI) o riesgo de aprovisionamiento (SR) aparece esquematizada en la figura 12. La mayoría del consumo de productos de titanio se emplea para fabricar partes de los motores de aviación comercial, partes de automóviles y equipos médicos (Eurostat, 2019). El precio del titanio ha tenido una tendencia alcista después de la crisis económica de 2010; este aumento está provocado, principalmente, por el aumento de la demanda en la industria militar y aeroespacial (DERA, 2019).

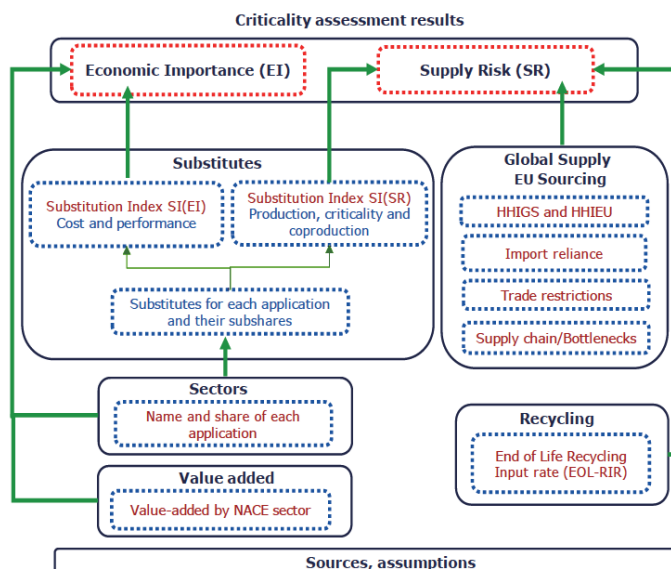


Figura 12. Estructura para la clasificación de importancia económica y riesgo de suministro (European Commission 2017a)

La siguiente generación de implantes va a necesitar de aleaciones avanzadas de titanio, en las que nuevas composiciones químicas, así como tecnologías de fabricación (procesos de deformación termomecánicos y tratamientos superficiales) van a ser necesarias (Lario *et al.*, 2016). Estos nuevos materiales proporcionaran una mejora en las propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y biocompatibilidad de las actuales aleaciones de titanio empleadas en el sector biomédico (Ti CP, Ti-6Al-4V ELI, etc.).

La Unión Europea está incrementando su interés en asegurar la cadena de suministro del titanio esponja y el titanio consolidado (lingote, barras, planchas, etc.), así como el suministro de otros minerales (niobio, tántalo, vanadio, etc.) empleados en aleaciones avanzadas utilizadas en la industria aeroespacial, energética o biomédica. La Unión Europea importa 13 de las 39 materias primas empleadas en las industrias estratégicas, donde 22 de ellas están consideradas como críticas (CRM, Critically Rate Materials). Por lo tanto, la UE necesita asegurar la cadena de suministro que proviene de fuentes externas, así como el desarrollo y el aumento de la capacidad productiva para mejorar la competitividad en la fabricación de materiales avanzados dentro de los miembros de la Unión Europea.

La industria europea de titanio está representada por empresas que mecanizan lingotes, barras o planchas para conformar los productos finales. De todos modos, la Unión Europea carece de fabricantes de aleaciones de titanio, este hecho se ha visto acrecentado tras el Brexit. En la actualidad estos materiales son importados desde China, Rusia, Japón y USA (figura 13). Esta situación genera un cuello de botella potencial para los materiales empleados en la industria estratégica dentro de la UE, este hecho debe estudiarse y abordarse en los próximos años.

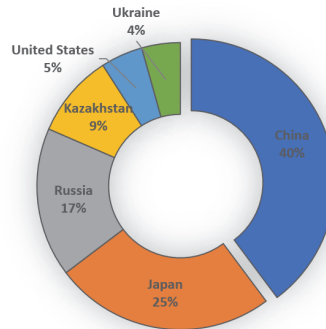


Figura 13. Producción mundial de titanio esponja (U.S. Geological Survey 2018)

Actualmente la industria manufacturera representa el 15% del producto interior bruto, el 80% de las exportaciones y un cuarto de los puestos de trabajo (European Economic and Social Committee, 2018). La figura 14 muestra las fuentes de aprovisionamiento de titanio o sus derivados en los países miembros de la UE, así como el consumo en diferentes productos acabados.

La industria europea debe mejorar su competitividad, mediante inversiones en proyectos de investigación y desarrollo, con el objetivo de crear nuevos materiales con mayor valor añadido. Empleando esta estrategia se puede reducir la dependencia de los materiales considerados como críticos, empleados en sectores estratégicos, y que provienen de terceros países. Con el objetivo de impulsar la competitividad de la industria manufacturera de titanio en la UE es necesario fomentar la investigación público-privada, creando las condiciones idóneas para atraer y fomentar inversiones que permitan mejorar la colaboración entre todos los eslabones de la cadena de suministro. La inversión en I+D+i, así como las infraestructuras, presentan un elevado riesgo financiero y requieren largos plazos para obtener beneficios, por lo que el sector privado y público son reacios para asumir esos riesgos.

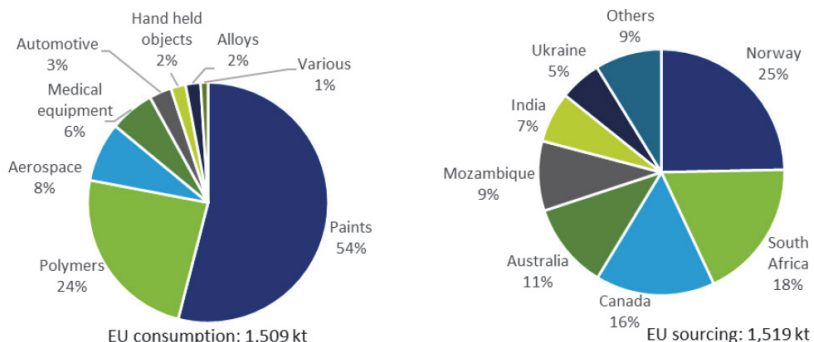


Figura 14. Fuentes de suministro y consumo de titanio o derivados en productos terminados (European Commission 2017a)

Con el objetivo de promover la innovación la Comisión Europea debe apoyar tanto a los organismos públicos como privados, así como establecer las condiciones idóneas para fomentar la colaboración entre las universidades y las empresas. Las inversiones en investigación, desarrollo e innovación son etapas necesarias e importantes para determinar la competitividad de una empresa en el mercado de la industria manufacturera. Estos gastos en investigación ya están financiados por organismos públicos o por la industria privada, normalmente suele concluir en nuevos o mejorados materiales o productos, así como tecnologías de fabricación más eficientes y creación de propiedad intelectual. Durante un periodo de cuatro años, comprendido entre 2010 a 2013, los gastos en inversión realizados en la industria del titanio se han incrementado en un 85% en Estados Unidos, pasando de 792M \$ a 1,5B \$ (U.S. Department of Commerce Bureau of Industry and Security Office of Technology Evaluation, 2016). Para crear valor económico en la industria biomédica las innovaciones en aleaciones beta titanio, fabricadas con tecnologías avanzadas, deben de introducirse en el mercado. Para poder alcanzar este hito, es necesario emplear una estrategia donde la industria privada y la Unión Europea trabajen en un marco de colaboración.

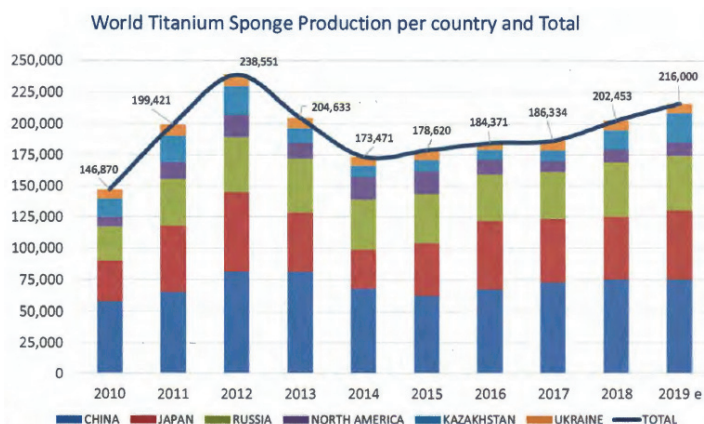


Figura 15. Fabricantes mundiales de titanio esponja
(United States Department of Commerce, 2019)

La pérdida de confianza y el deterioro de las relaciones con China y Rusia impactará negativamente en la industria aeroespacial y médica de la Unión Europea, ya que la materia prima (lingotes o barras) proviene principalmente de estos dos países (figura 15). La crisis de la Covid-19 y la guerra de Ucrania ha mostrado la dependencia de los países de UE de terceros países, así como la vulnerabilidad de la cadena de suministro global cuando esta se ve interrumpida por confinamientos. La Unión Europea ha identificado 137 productos o materiales como vulnerables, pues algunos países concentran gran cantidad de los recursos, donde la mitad de ellos proviene de China (EU Economic, E., & Committee, 2021a). Alrededor de 30 millones de puesto de trabajo en la UE dependen de la disponibilidad de estos

materiales considerados cómo críticos, y considerados cómo esenciales para el diseño y la fabricación de productos tecnológicamente innovadores, cómo es el caso de nuevas baterías para el sector de automóvil, microchips, turbinas para la aviación comercial o para la fabricación de implantes biomédicos (EU Economic, E., & Committee, 2015).

La política de suministro de materias primas debe considerar la industria, políticas medioambientales y la diplomacia con un enfoque integrado. El impacto del suministro mundial de materias primas y minerales debe evaluarse correctamente por los países que conforman la Unión Europea, ya que importa la mayoría de las materias primas. Por lo tanto, el acceso a las materias primas debe de estar garantizado por los organismos de la UE, y debe de reducirse la dependencia estratégica de terceros países (EU Economic, E., & Committee, 2021b). La competencia geopolítica en términos de materia prima y combustibles, acelerado por la pandemia de la COVID y el conflicto de Ucrania, tiene un impacto negativo en la cadena de suministros del titanio la cual soporta sectores estratégicos como el energético, militar, aeroespacial y médico. Las fuentes de suministro de países no aliados han resultado poco fiables debidos al estado geopolítico actual (fig. 15).

Cómo ejemplo, las importaciones de titanio esponja desde China han caído de 63 millones en 2011 a 200 mil euros en 2018 en Estados Unidos. La compra de titanio esponja fabricado ha caído de 11 millones de dólares en 2012 a menos de 100 mil dólares en 2018.

Del mismo modo las exportaciones de titanio desde Ucrania hacia EE. UU. han caído de 20 millones en 2011 a 300 mil euros en 2018 (U.S. Dep. of Commerce, 2019). El acuerdo de libre comercio entre EE. UU. y la Unión Europea (TTIP) representa una buena oportunidad para los países miembro de UE para adquirir titanio esponja de un país aliado, necesario para seguir el desarrollo de las aleaciones avanzadas de titanio obtenidas por vía pulvimetalúrgica (fig. 16). Durante el periodo comprendido entre 2010 a 2013 las exportaciones de productos de titanio desde Estados Unidos se incrementaron en un 55%, desde los 975 millones de dólares hasta los 1,5 billones (U.S. Dep. of Commerce, 2019). La Unión Europea necesita incrementar sus competitividad y tejido industrial, invirtiendo en tecnologías de fabricación que sienten las bases de futuros procesos productivos, haciendo que sea un motor clave para el crecimiento económico y el empleo (EU Economic, E., & Committee, 2012).

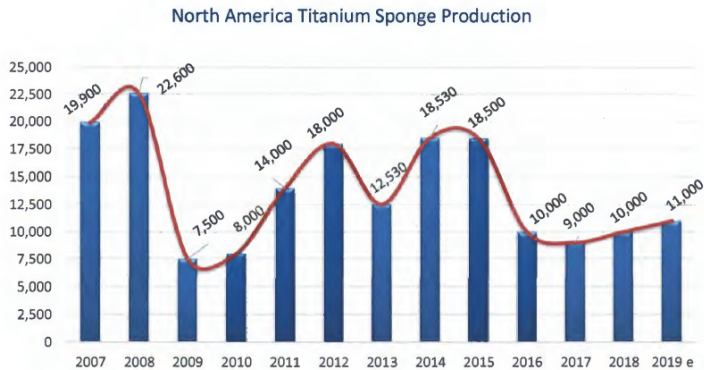


Figura 16. Producción anual de titanio esponja en Estados Unidos
(United States Department of Commerce 2019)

La resiliencia de la cadena de suministro de titanio, desde los polvos de partida hasta las barras, debe convertirse en una prioridad de los países que conforman la Unión Europea. El titanio, así como la industria de los materiales avanzados, es un pilar del ecosistema industrial de la UE. Este debe ser capaz de soportar las injerencias y presiones extranjeras, que pongan en peligro la economía, el desarrollo y el estado del bienestar de los miembros de la UE. Las aleaciones avanzadas de titanio juegan un papel esencial en la fabricación de la siguiente generación de implantes, donde la innovación y la resiliencia de la cadena de suministro juegan un papel importante para su éxito.

Métodos de fabricación de aleaciones de titanio

Índice

1	Introducción
2	Colada y conformado
2.1	Fundición por inducción en vacío
2.2	Fundición por arco en vacío
2.3	Fundición mediante haz de electrones
3	Puvmetalurgia
3.1	Polvos de partida
3.1.1	Reducción química
3.1.2	Hidrogenación/deshidrogenación
3.1.3	Atomización por gas
3.1.4	Atomización centrífuga
3.1.5	Atomización mediante plasma
3.2	Métodos de compactación
3.3	Sinterizado

4	Fabricación aditiva
4.1	Sinterizado selectivo por láser
4.2	Fundición por haz de electrones

1. Introducción

En este segundo capítulo se exponen las tecnologías empleadas para la fundición de las aleaciones de titanio, comenzando por la tecnología de fundición y colada, seguido de la pulvimetalúrgica por sinterizado y finalmente la aditiva. Las aleaciones de titanio, debido a sus elevados puntos de fusión y reactividad con los gases atmosféricos, requieren de técnicas de conformado especializadas (fig. 17). Estos procesos de fundición o sinterizado, a partir de los polvos de partida, requieren de una atmósfera inerte o en vacío para prevenir las contaminaciones de oxígeno y/o nitrógeno del ambiente que merman las propiedades del material.

Con el objetivo de conocer con mayor profundidad los procesos de fundición y/o consolidación de las aleaciones de titanio, es necesario familiarizarse con las aleaciones de titanio y los procesos de fundición empleados en la actualidad en la industria aeroespacial o biomédica. Por lo tanto, esta monografía intenta proporcionar una visión general del estado del arte en la fundición/consolidación de las aleaciones de titanio y los futuros enfoques de investigación en los procesos avanzados de fabricación para incrementar las propiedades en servicio e incrementar su biocompatibilidad.

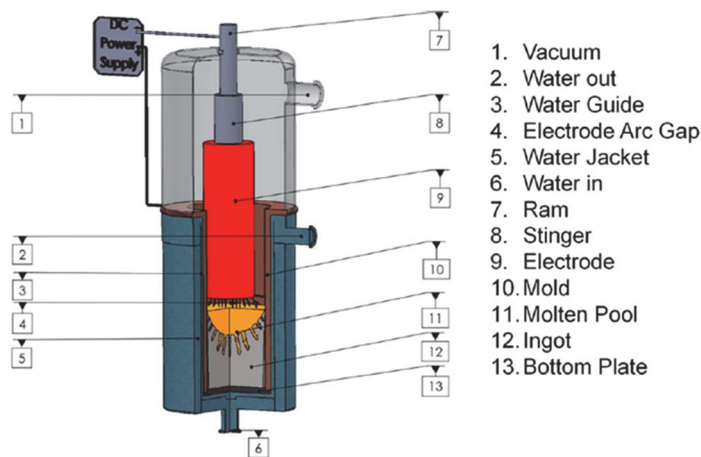


Figura 17. VAR Vacuum Arc Remelting Furnace (VAR) (E. Karimi-sibaki et al, 2019)

Las propiedades mecánicas de las aleaciones de titanio están determinadas principalmente por su composición química y su correspondiente microestructura (M. Peters, 2003). Ambas características son función directa del procesado térmico y mecánico que han sufrido durante los procesos de conformado. A continuación, se expone la clasificación de las aleaciones de titanio en función de sus fases.

Las aleaciones de titanio sufren una transformación alotrópica aproximadamente a los 885 °C, cambiando su estructura cristalina de hexagonal compacta (fase α) a cúbica centrada en el cuerpo (fase β) (fig. 18). La temperatura a la cual se produce esa transformación se llama “ β transus” y está influenciada por los elementos intersticiales (oxígeno, nitrógeno y carbono) y los elementos de aleación (aluminio, vanadio, molibdeno, niobio, etc.) que dependiendo de su naturaleza incrementan o disminuyen la temperatura de transformación de fase.

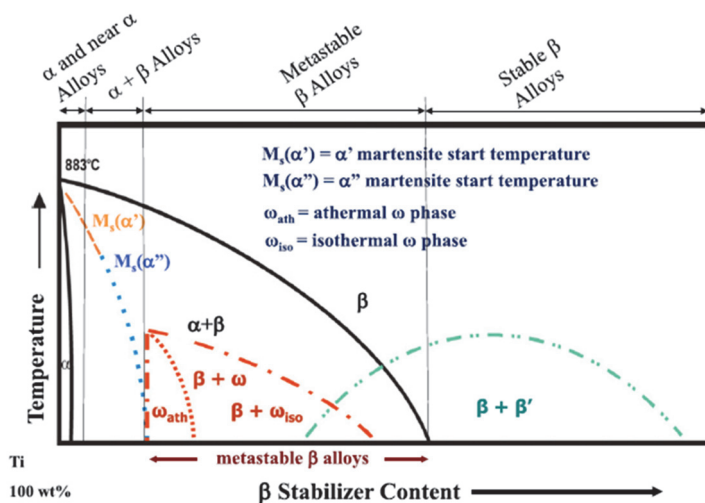


Figura 18. Diagrama de fases del titanio (V. Amigó, 2022)

Tántalo, vanadio, molibdeno y niobio son considerados elementos “ β isomórfos”, ya que presentan la misma estructura cúbica centrada en el cuerpo que el titanio. Por lo tanto, el titanio no forma compuestos intermetálicos con los elementos β isomórfos.

Los sistemas eutéctoides se forman con cromo, hierro, cobre, níquel, paladio, cobalto, magnesio y otros elementos de transición. Estos elementos presentan baja solubilidad en la fase α del titanio y disminuyen la temperatura de transformación. Normalmente estos elementos son añadidos juntamente con elementos β isomorfos para estabilizar la fase β del titanio y minimizar la formación de compuestos intermetálicos, que se pueden formar durante el procesamiento termomecánico, los tratamientos térmicos o durante el servicio a elevada temperatura, y que pueden mermar las propiedades mecánicas del material. El aluminio y el circonio presentan elevada solubilidad en el titanio y se emplean para estabilizar la fase α del titanio.

Existen diferentes grados de pureza en el titanio no aleado, la principal diferencia entre grados es el contenido de elementos intersticiales como el oxígeno, hierro, hidrógeno y nitrógeno. Los grados más puros presentan menor contenido de estos elementos intersticiales, que reducen la resistencia, el endurecimiento y la temperatura de cambio de estructura cristalina, principalmente del oxígeno.

La elevada solubilidad de estos elementos intersticiales en las aleaciones de titanio presenta la problemática de endurecimiento por solución sólida de la superficie. Este endurecimiento se produce por la formación de una capa de óxido llamada “ α -case”, la cual se produce normalmente en los procesos de deformación mecánica a alta temperatura y en aire (forja en caliente). Esta capa de α -case debe eliminarse de la superficie del material, por medio de procesos mecánicos o químicos, ya que esta capa reduce la ductilidad y la resistencia a fatiga de la pieza en servicio.

Debido a la gran afinidad que tiene el titanio con los elementos intersticiales, el proceso de fundición debe realizarse en vacío o atmósfera inerte, con varios ciclos de homogeneización para evitar impurezas y la falta de homogeneidad química.

La baja conductividad térmica del titanio incrementa el coste de mecanizado para obtener la pieza final, que normalmente es 10 veces mayor al mecanizado del aluminio. La etapa de mecanizado representa aproximadamente el 50% del coste total de la pieza, en las piezas de titanio obtenidas por forja y colada. Por lo tanto, el elevado coste de fabricación de las piezas de titanio las limita al uso de aplicaciones donde el coste no es crítico, como son los sectores aeroespacial y biomédico.

2. Colada y conformado

Tradicionalmente la producción de las aleaciones de titanio sigue los mismos procesos que los empleados para la fabricación del acero inoxidable. Es decir, la producción del metal mediante fundición y colada para la obtención del lingote, forjado y laminación para obtener las barras o láminas, y por último el proceso de mecanizado para obtener los productos finales (ASM Handbook, Volume 15: Casting). Pero debido a la gran afinidad que presenta el titanio por el oxígeno, los procesos de fundición y colada se deben de realizar en alto vacío para evitar su oxidación, aumentándose considerablemente el consumo de energía y el coste de estas etapas.

En la actualidad existen tres tipos de hornos de fundición empleados para la fabricación de las aleaciones de titanio, el horno de Fundición por Inducción en Vacío (Vacuum Induction Melting, VIM), Electroslag Remelting (ESR) y Vacuum Arc Remelting (VAR). Los hornos de fundición por inducción en vacío son el punto de partida habitual para la obtención de las aleaciones de titanio. Tras esta primera consolidación el lingote de titanio pasa a posteriores etapas de fundición/refinado en otros hornos. La figura 19 esquematiza la ruta de procesado para la fabricación de barras de titanio que se emplean para la fabricación de implantes.

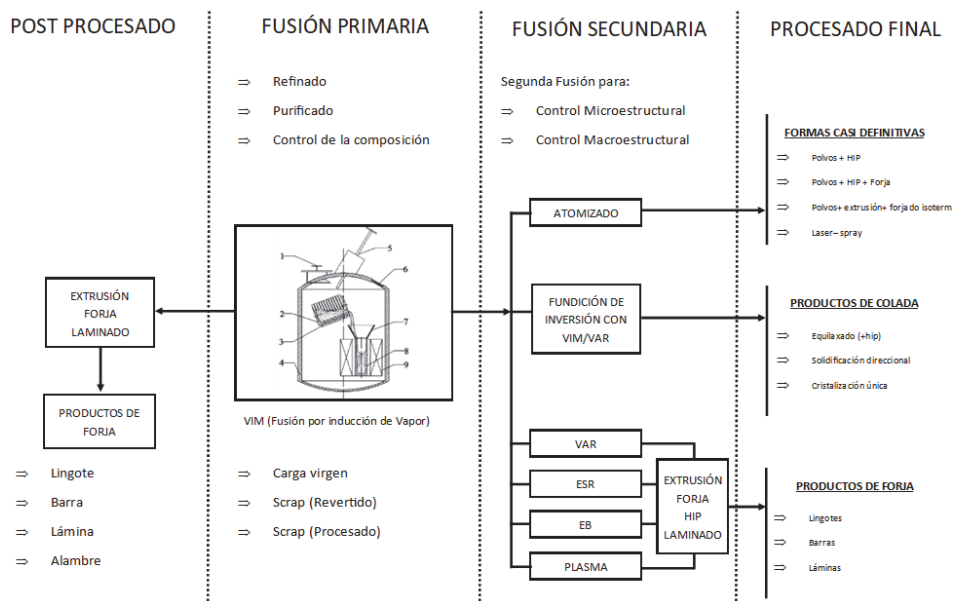


Figura 19. Rutas de procesamiento para las aleaciones de colada (elaboración propia)

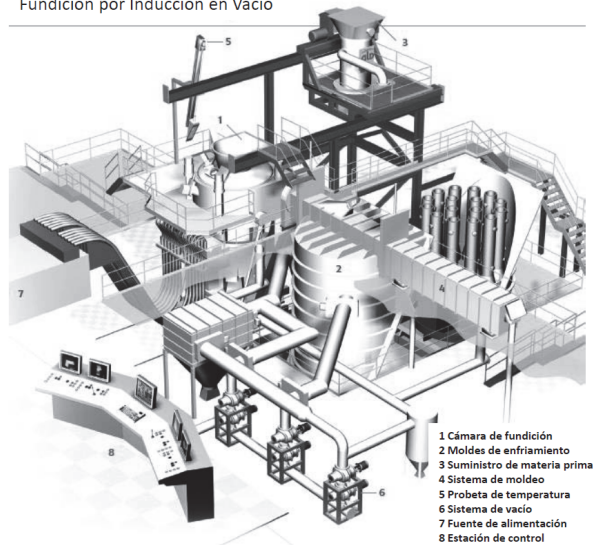
Se estima que los plazos de entrega para un proceso de producción tradicional de aleaciones titanio (VIM + VAR), estándar durante más de 50 años, requiere de 25 días para fabricar un lote de entre 3-7 toneladas. Mientras el empleo del sistema de fusión múltiples por haz de electrones (EBM) es capaz de reducir los plazos de entrega a 15 días, aumentado la capacidad de producción hasta las 14 toneladas (Chunxiang et al., 2011).

2.1. Fundición por inducción en vacío

Los hornos de fusión por inducción en vacío (VIM) fueron desarrollados a comienzos de 1950 por la necesidad de producir superaleaciones compuestas por elementos altamente reactivos a los gases atmosféricos (ASM Handbook, Volume 15).

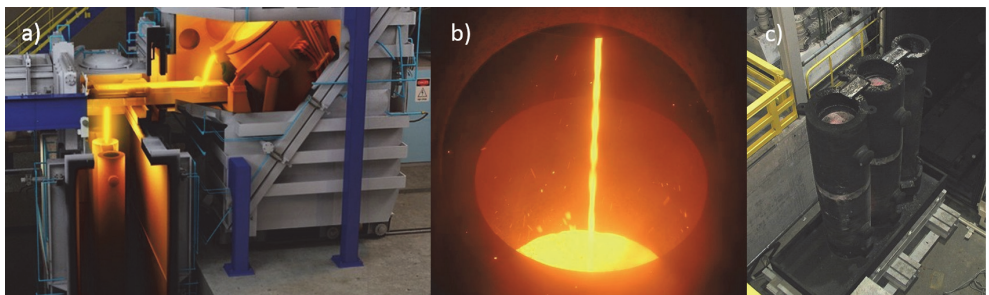
Los hornos de fusión por inducción en vacío se componen de ocho módulos principales, la cámara de fusión, el suministro de materia prima, la cámara de los moldes, el sistema de vacío por bombeo, las sondas de control, el sistema de moldeo, suministro de energía eléctrica a la bobina de inducción y la estación de control (fig. 20).

Fundición por Inducción en Vacío

**Figura 20.** Esquematización de un horno de inducción en vacío (*adaptado de ALD-VT*)

La fundición del titanio esponja, con sus respectivos elementos aleantes e incluso chatarra de titanio, se produce cuando una vez alcanzada la presión de trabajo (10^{-4} bares) circula una corriente alterna a través de la bobina de inducción. Esta circulación de corriente eléctrica crea un campo magnético que calienta el crisol y el material en su interior, hasta alcanzarse la temperatura de fusión. Las bombas mecánicas de vacío son los sistemas más comunes para eliminar el aire en las diferentes cámaras del horno de inducción.

Durante la fusión del titanio la presión de trabajo varía, aumentando y disminuyendo a medida que se funden los elementos aleantes. Un método comúnmente empleado para evitar la ebullición durante el proceso de fusión es suministrar argón a la cámara de fusión.

**Figura 21.** Horno de Inducción en Vacío. a) Esquematización de la descarga, b) Llenado del molde, c) Moldes enfriándose (*adaptado de www.consarceng.com*)

Tras un periodo de tiempo predeterminado, en función de la aleación de titanio, el material presente en el crisol se ha fundido por completo y el bombeo continúa hasta alcanzar la presión de 100 Pa. Durante este periodo se alcanza una tasa de fugas casi constante donde el objetivo es eliminar los gases indeseables que pueden reaccionar con el titanio, así como eliminar los elementos volátiles potencialmente dañinos que pueden generar precipitados, como es el caso de los carburos, y merman las propiedades mecánicas de la aleación. En esta etapa de proceso se procede a la adición de las aleaciones reactivas, alcanzándose pequeños incrementos de presión por desgasificación y fundición. Cuando el material está completamente fundido, refinando, alcanzándose la composición deseada, el crisol se inclina permitiendo que el material fundido se vierta en los moldes de enfriamiento (fig. 21). El metal fluye hasta la cámara secundaria donde mediante vertederos y canales de colada se dirige el metal a los moldes

Finalizada la colada el crisol es drenado y devuelto a la cámara principal de fundición. Tras el cierre de la esclusa de la cámara principal se vuelve a realizar el vacío y puede iniciarse el siguiente ciclo de fundición. Las principales ventajas de este tipo de hornos son:

- Baja pérdida de material por oxidación.
- La composición química cercana a tolerancias, pero para el sector biomédico o aeroespacial es necesario procesos de refusión.
- Eliminación de trazas de elementos indeseados por las elevadas presiones de vapor.
- Eliminación de los gases disueltos, como es el caso del hidrógeno o nitrógeno.

2.2. Fundición por arco en vacío

Los hornos de fundición por arco en vacío (Vacuum Arc Remelting, VAR) se emplean en las etapas de refinado de la aleación de titanio. La materia prima de partida en este tipo de hornos son los lingotes de titanio obtenidos mediante fundición por inducción en vacío, que a su vez actúan como electrodos consumibles en la fundición por arco.

El lingote de titanio actúa como polo negativo y la piscina fundida actúa como polo positivo (fig. 22). Durante el proceso de refusión se alcanzan corrientes eléctricas de hasta los 50 kA. Durante el proceso de refusión se trabaja con rangos de vacío que van desde los 0.1 Pa hasta los 1.000 Pa, según la etapa del proceso. El arco eléctrico funde la punta del lingote de titanio, que por gravedad cae en el molde de cobre refrigerado por agua, formándose un nuevo lingote progresivamente (fig. 22).

El arco eléctrico que se produce es similar al producido por una soldadura por arco, lo que permite que el electrodo se funda por el elevado calor producido. Esta operación se realiza en una cámara de vacío para evitar la contaminación de gases u oxidación del titanio, igual que sucedía en los hornos de fundición por inducción. Dado que el crisol

donde se está fundiendo el titanio está encamisado, con un sistema de refrigeración de tuberías de cobre por agua, es posible solidificarlo rápidamente, lo que mejora las propiedades del material. En los procesos VAR el electrodo de titanio se funde por el paso de una elevada corriente eléctrica, del orden de los 400-800 A/cm², lo que provoca unas tasas de fundición del orden de los 5-15 kg/min. El sistema de crisol refrigerado por agua permite la formación de una pequeña capa de escoria entre el crisol y el lingote, que previene la contaminación del material fundido. Alrededor del 1,5% del titanio es retenido como costra/escoria (Saha et al., 1986).

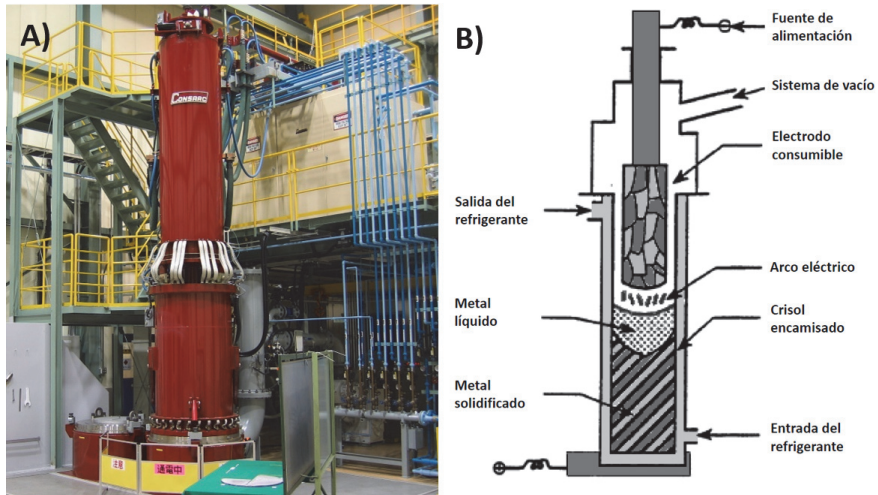


Figura 22. A) Horno de arco en vacío. B) Esquematación horno de arco en vacío (adaptado de www.consarceng.com)

Este control de la solidificación durante el proceso de fusión por arco eléctrico permite eliminar las macrosegregaciones químicas y reduce significativamente las microsegregaciones. Las bajas presiones y las altas temperaturas obtenidas con esta tecnología de fusión favorecen la disociación de óxidos, la fusión de carburos, la desoxidación y la desgasificación. El proceso VAR da como resultado aleaciones de titanio con una microestructura con bajos contenidos de elementos no deseados (contaminaciones) y de elevada homogeneidad. Posteriores tratamientos térmicos y deformación plástica eliminan la segregación química residual y permiten obtener una elevada homogeneidad microestructural.

2.3. Fundición mediante haz de electrones

El método EBM fue introducido en 1907 para fundir metales con elevados puntos de fusión, como son el tántalo o volframio. En las últimas décadas del siglo XX este método fue reconocido para su aplicación en procesos de purificación de metales. El proceso de EBM permite que la energía pueda ser controlada independientemente de

la tasa de fusión, por medio de los cátodos de wolframio o tántalo por medio de los voltajes de trabajo del rango de los 10-40 KV. Esto supone una ventaja con respecto a los procesos de refusión por arco en vacío (*Saha et al.*, 1986).

En la actualidad existen dos procesos para fundir metales mediante la técnica EBM, el denominado “Drip melting” y la fundición mediante haz de electrones y refinado mediante enfriamiento central (EBCHR). El primero funde el metal en un molde enfriado mediante sistema de agua, lo que permite la eliminación de los gases disueltos y la eliminación de impurezas por diferencias de presiones de vapor con respecto al material a fundir (fig. 23).

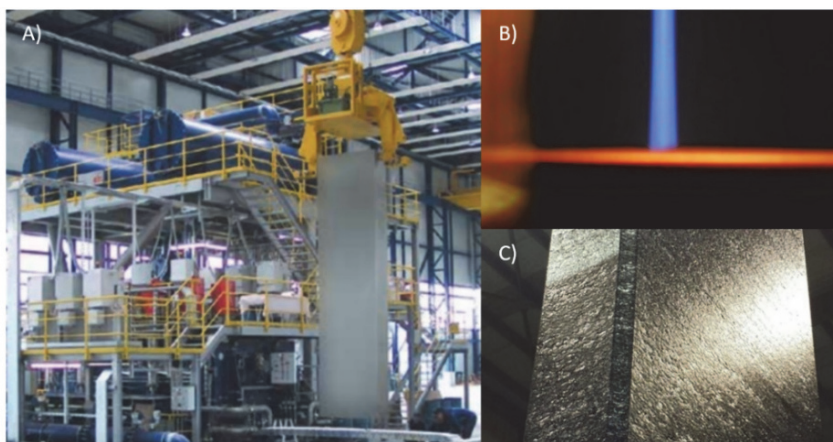


Figura 23. A) Esquemización horno de haz de electrones. B) Haz de electrones incidiendo sobre baño de metal fundido. C) Lingote obtenido mediante EBM (adaptado de <http://www.kvtitan.com>; <http://www.retechsystemsllc.com>)

En cambio, en el sistema EBCHR el metal fundido fluye a través de un sistema de refrigeración, enfriado por agua, antes de depositarse en un molde también enfriado por agua. A medida que el material fundido circula por el sistema de refrigeración, se eliminan las inclusiones de baja y elevada densidad y se eliminan los gases disueltos. Las inclusiones con elevada densidad se depositan en el fondo de la piscina (fig. 24), que posteriormente se eliminará con la escoria. Mientras, las inclusiones de menor densidad se disuelven en el metal o se retienen en la presa antes de fluir hacia el lingote.

El cañón de haz de electrones representa fuentes de calor de alta temperatura que son capaces de superar la temperatura de fusión, incluso la de evaporación, de todos los materiales en su haz puntual (*Shuster*, 2013). Por la deflexión magnética y el rápido escaneo a altas frecuencias el haz de electrones se puede dirigir de manera efectiva a objetivos de múltiples formas y es, por tanto, la fuente de calor más flexible en la tecnología de la refusión. El haz de electrones incide sobre el objetivo con densidades de potencia típica de 100 kW/cm^2 . Dependiendo de la masa fundida de material, el rango de eficiencia de la transferencia de potencia va desde

aproximadamente el 50 al 80%. La fusión EB es un método de calentamiento superficial, produce un charco poco profundo a una tasa de fusión la cual afecta positivamente la estructura del lingote en relación con la porosidad, la segregación, etc. La exposición del charco superficial metálico a un ambiente con alto vacío a niveles de $1 - 0.001$ Pa da como resultado una excelente desgasificación del material fundido. Los constituyentes metálicos y no metálicos en contacto con altas presiones de vapor hacen que el material base se evapore de forma selectiva generando así una gran pureza del lingote.

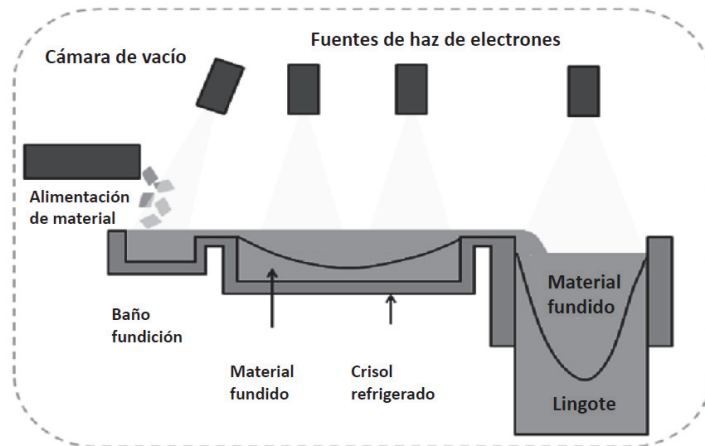


Figura 24. Esquematización horno de haz de electrones (*elaboración propia*)

3. Pulvimetalurgia

Las primeras aplicaciones comerciales de la tecnología pulvimetalúrgica se produjo a partir de 1878 para realizar filamentos de carbono, seguidos de filamentos de circonio, vanadio, tantalio y tungsteno (fig. 25), empleados para la fabricación de los filamentos incandescentes utilizados en las bombillas. Dichos filamentos estaban fabricados mediante extrusión y sinterizado.

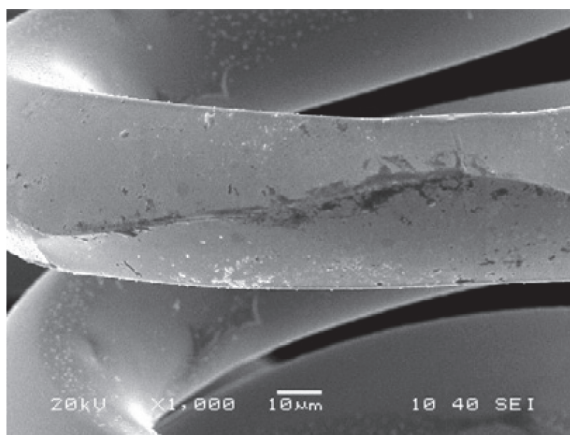


Figura 25. Filamento de tungsteno para una bombilla incandescente (S. Nasimul et al., 2009)

El siguiente desarrollo fue la producción de compuestos metálicos, formados por materiales refractarios y un material de cementación con un menor punto de fusión, utilizados para contactos de alta resistencia y electrodos. La producción en masa en el sector del automóvil permitió el desarrollo de la tecnología pulvimetalúrgica. La primera aplicación comercial, en 1927, de esta tecnología en el automóvil fue en un rodamiento autolubricante. Dicho rodamiento estaba fabricado a partir de una combinación de polvos de estaño y cobre, que tras el proceso de sinterizado generaba un rodamiento de bronce poroso capaz de retener aceite por capilaridad.

Posteriormente en la década de 1980 se reconoció la pulvimetalurgia como una tecnología de fabricación capaz de obtener aleaciones sin segregación, homogéneas, sin poros y de grano fino. Esta penetración en el ámbito industrial permitió el perfeccionamiento de los polvos metálicos con purezas extremadamente elevadas, así como las mejoras de las técnicas de consolidación. En esta misma década también se desarrolló la tecnología de moldeo por inyección (PIM, Powder Injection Moulding) y prensado isostático en caliente (HIP, Hot isostatic pressing).

Los primeros estudios para obtener piezas finales de titanio mediante pulvimetalúrgica aparecieron en la década de 1970, donde se empleaba titanio esponja obtenido mediante el proceso de Kroll. En dichos estudios, la presencia residual de sales de cloro en los polvos de titanio generaba gas durante el sinterizado, provocando porosidad interna que mermaba drásticamente las propiedades mecánicas. A partir de la década del 2000 y gracias al empleo del polvo de titanio hidruado/deshidruado (HDH) y postprocesos de HIP, fue posible emplear la pulvimetalurgia como un proceso viable para la obtención y comercialización de piezas de titanio (Romero et al., 2018).

Uno de los hitos en la pulvimetalurgia del titanio lo obtuvo Dynamet Technologies al conseguir la aprobación por parte de Boeing para la distribución de piezas pulvimetalúrgicas de titanio para la industria aeroespacial. Otro hito

conseguido por Dynamet Technology fue la reducción del coste de producción en un 70 % de las carcasas de los cohetes balísticos, al sustituir el titanio de colada, forja y mecanizado, por únicamente procesos pulvimetalúrgicos *Abkowitz et al.*, 2011).

En la actualidad la fabricación pulvimetalúrgica abarca una gran gama de productos, desde materiales porosos para cojinetes autolubricantes hasta materiales pulvimetalúrgicos forjados completamente densos con elevados requerimientos durante el servicio. La industria de piezas y productos P/M en América del Norte ha estimado ventas de más de 3 mil millones de dólares. Comprende 150 empresas que fabrican piezas y productos convencionales de P/M a partir de polvos a base de hierro y cobre y unas 50 empresas que fabrican productos especiales de P/M como superaleaciones, aceros para herramientas, productos porosos, materiales de fricción, tiras para aplicaciones electrónicas, imanes permanentes de alta resistencia, núcleos de polvo magnético y ferritas, herramientas de corte de carburo de wolframio y piezas de desgaste, productos de velocidad de solidificación rápida (RSR) y piezas moldeadas por inyección de metal y aceros para herramientas. La metalurgia de polvos tiene un alcance internacional con industrias en crecimiento en todos los principales países industrializados. El valor de los envíos de polvo de metal desde EEUU fue de 1,854 mil millones de dólares en 1995. La producción anual mundial de polvo de metal supera el millón de toneladas.

Las aleaciones de titanio avanzadas, con elevada biocompatibilidad y propiedades mecánicas, serán difíciles de producir con métodos convencionales de colada. Debido en parte a la problemática asociada al elevado contenido de elementos refractarios, pues se incrementan las temperaturas de trabajo haciendo más costoso mantener la atmósfera inerte y aumentado los costes de fabricación; además estos métodos presentan las limitaciones derivadas de que las fases de titanio dependen de los diagramas de solubilidad.

El alto coste que representan los procesos tradicionales de fundición y colada es uno de los motivos para la investigación y el desarrollo de la pulvimetalurgia. En la figura 26 se compara el proceso de colada y forja con el camino que se debería seguir para obtener aleaciones de titanio pulvimetalúrgicas. La metalurgia de polvos incluye la producción de polvos, la compactación y conformación de polvos y su sinterización, así como los procesos posteriores a la sinterización para fabricar componentes listos para usar (fig. 26). Para poder emplear los procesos pulvimetalúrgicos para la fabricación de aleaciones avanzadas de titanio es necesario seguir investigando en las tecnologías de fabricación y en la ciencia de materiales que permitan obtener las propiedades necesarias para cumplir los requerimientos de la industria biomédica.

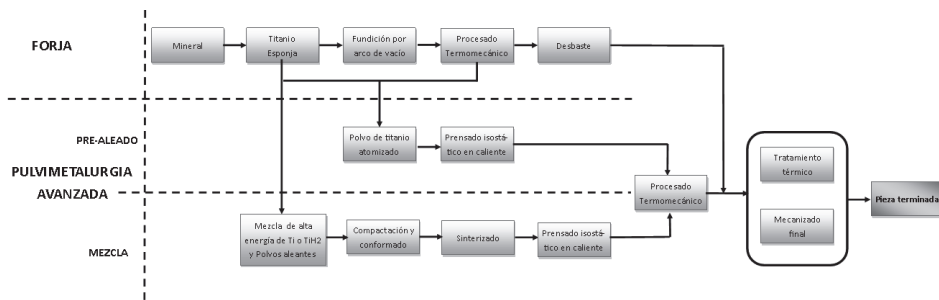


Figura 26. Piezas producidas por técnicas colada y forja comparada con pulvimetalúrgicas (*elaboración propia*)

Los procesos tradicionales de fabricación de colada, forja y laminado presentan la problemática asociada de la segregación de fases cuando se trabajan con aleaciones completamente beta, elevados costes por las altas temperaturas durante su fusión debido a la incorporación de un elevado porcentaje de elementos refractarios, así como plazos de entrega más largos provocados por el tamaño de lote a producir. Con el fin de superar las deficiencias de los métodos de producción convencionales, la pulvimetalurgia y sus procesos avanzados de producción en estado sólido han atraído un gran interés. Además, las futuras líneas de investigación para avanzar en la obtención de aleaciones tecnológicamente avanzadas en el sector biomédico del titanio deben de ir encaminadas a la aplicación de subprocesos de fabricación que puedan eliminar por completo la porosidad residual y dotar las aleaciones de un tamaño de grano submicrométrico con elevadas propiedades mecánicas, factores cruciales en la toma de decisiones para la industria biomédica.

3.1. Polvos de partida

La pulvimetalurgia se ha empleado para reducir el coste de las piezas de titanio desde 1970. Recientemente se han producido avances en la fabricación de los polvos de titanio que han permitido reducir el coste y aumentar la calidad. El alto coste de las piezas de aleación de titanio proviene tanto de los materiales de aleación como del de transformación de ésta por procesos de arranque de viruta. El rendimiento de las piezas de titanio fabricadas a partir de polvos tiene una gran dependencia de la calidad del polvo de partida, es por ello que en este apartado del segundo capítulo se exponen los diferentes métodos de producción de polvos de titanio (*Sun et al., 2017*).

Actualmente los procesos empleados para la fabricación de polvo de titanio son la reducción química, hidrogenación/deshidrogenación, atomización con gas, plasma de electrodo rotativo y la atomización mediante plasma (*Neikow et al., 2019*). En función de la tecnología de fabricación se empleará un polvo de partida u otro, tal y como aparece representado en la figura 27.

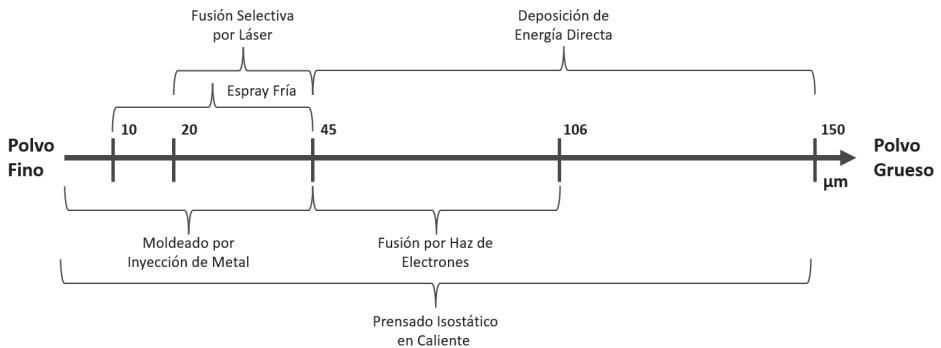


Figura 27. Tamaño de polvo de titanio en función de la tecnología de fabricación (*elaboración propia*)

Según Sun y colaboradores (2017) los métodos comerciales de obtención de polvos esféricos de titanio son la atomización con gas, la atomización mediante plasma y la atomización centrífuga. Los fundamentos principales que gobiernan el proceso de atomización de polvos son la dinámica de fluidos, los procesos de transferencia de masa y calor y la metalurgia.

El proceso de atomización permite la obtención de polvos metálicos con una elevada velocidad de solidificación (fig. 28). Esta alta velocidad de solidificación permite producir nuevos materiales que no sería posible obtener con métodos tradicionales metalúrgicos.

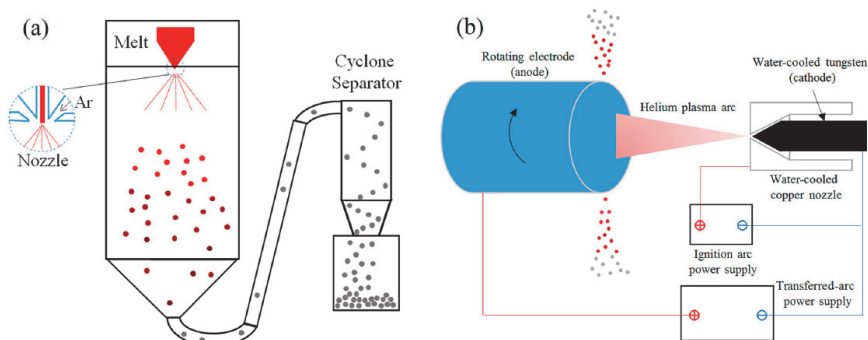


Figura 28. Esquematización del proceso de atomizado. A) Atomizado por inyección de argón. B) Atomizado mediante antorcha de plasma (Z. Fang et al. 2018)

La figura 29 presenta la morfología del polvo de Ti6Al4V, en función del método de fabricación empleado (G. Chen et al., 2018). La fluidez de los polvos depende de varios factores como son la forma y tamaño de la partícula, el tipo de material, las condiciones ambientales y los lubricantes. En general, la mejor fluidez se obtiene en los polvos esféricos y con un tamaño de partícula grande. La fluidez del polvo se reduce a medida que decrece el tamaño promedio del polvo.

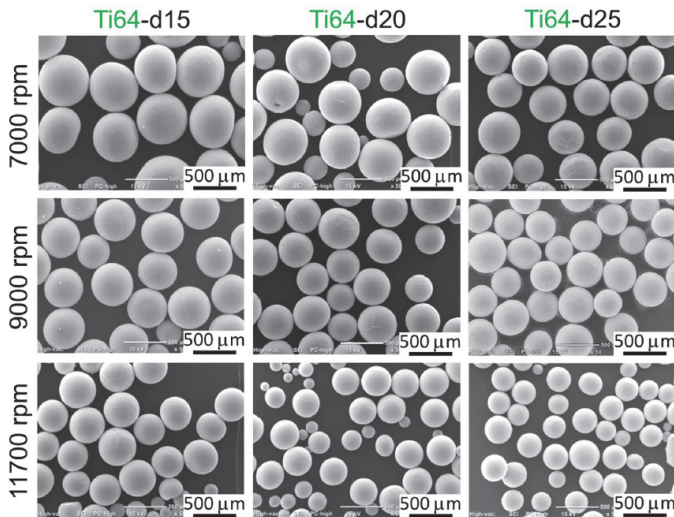
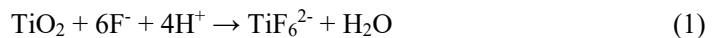


Figura 29. Distribución de tamaño de partícula en función de la velocidad de rotación del electrodo mediante atomizado por antorcha de plasma (Y. Zhao et al. 2018)

De forma general, el contenido de oxígeno en los polvos de titanio es inversamente proporcional al tamaño de partícula. Es decir, cuanto menor sea el tamaño de partícula mayor será el contenido de oxígeno.

3.1.1 Reducción química

El método de reducción de titanio mediante el empleo de sodio fue inventado en 1910 por Matthew A. Hunter y fue el primero capaz de producir titanio puro. En el proceso de Hunter el tetracloruro de titanio es reducido con sodio para formar titanio puro, trabajando a unas temperaturas de entre 973-1073 K; tal y como se muestra en la ecuación 1.



El proceso de Hunter fue remplazado por el proceso de Kroll, este último más económico. En el proceso de Kroll el tetracloruro de titanio es reducido con magnesio para formar titanio puro, trabajando a unas temperaturas de entre 1073-1123 K; tal y como se muestra en la figura 30.

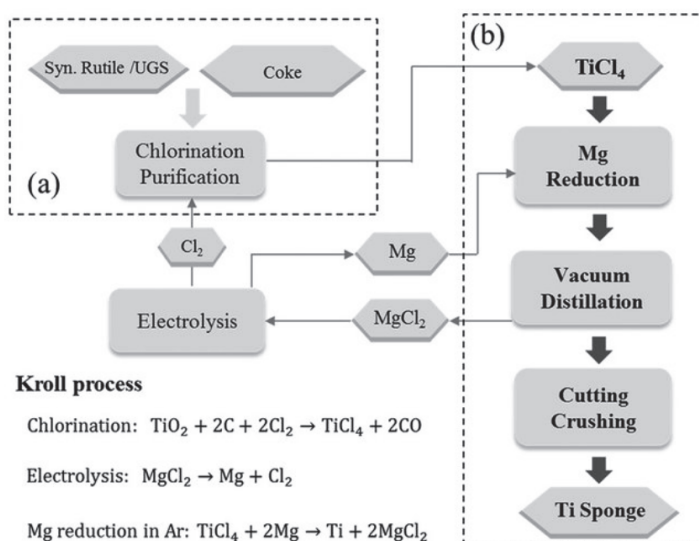


Figura 30. Proceso Kroll para la obtención del titanio esponja (Z. Fang et al. 2018)

La reducción del tetracloruro de titanio mediante procesos químicos deja trazas de cloro entre 0.12-0.15 % en el titanio esponja. Eliminar las impurezas del titanio esponja se realiza mediante el destilado. La esponja resultante es bastante dura para romperse en trozos más pequeños mediante molienda y de esta forma eliminar de forma más eficiente el cloruro de magnesio (MgCl_2) atrapado. Si se intentase eliminar el cloro atrapado en el bloque de titanio esponja mediante destilación en vacío este proceso duraría entre 4-5 días, en función del tamaño del bloque.

3.1.2 Hidrogenación/deshidrogenación

El proceso de hidrogenación/deshidrogenación se fundamenta en la reacción del titanio con hidrógeno a temperaturas entre 623-973 K, lo que produce hidruros frágiles; estos pueden ser molidos en trozos más pequeños que posteriormente se deshidrogenarán durante 1-2 horas a 973-1073 K y facilitan la eliminación del cloro. Los polvos de titanio resultantes presentan una morfología angular y su tamaño dependerá del proceso de molienda (fig. 31).

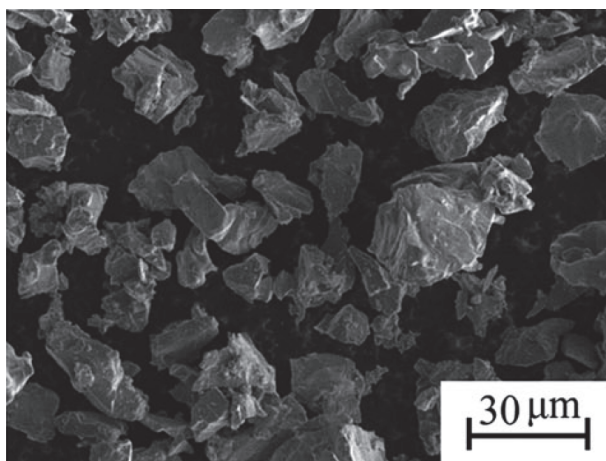


Figura 31. Microscopía electrónica de titanio esponja HDH mediante reducción de magnesio (Fang et al. 2018)

En sus inicios, la fabricación de aleaciones de titanio por técnicas pulvimetalúrgicas presentaba la problemática de bajas propiedades mecánicas, provocadas por los altos contenidos de cloro en los polvos de partida obtenidos por los procesos de Hunter o Kroll. Cuando se introdujeron los polvos HDH se mejoró el comportamiento a la fatiga de estos materiales, logrando propiedades similares a las de colada y forja (Romero et al., 2018).

Los polvos obtenidos a partir de titanio esponja, donde se realiza el proceso de hidruración-deshidruración (Hydride-Dehydride, HDH), son los más empleados hoy en día, debido principalmente a su bajo coste (15-40 \$/kg), bajo contenido en cloro y forma irregular que favorece su compactibilidad. Mientras que el precio de los polvos prealeados de titanio (PreAlloyed powders, PA) normalmente está comprendido en el rango de los 90 a los 400 \$/kg, dependiendo de la composición química y granulometría, que dependen de su proceso de fabricación por atomización (Romero et al., 2018).

3.1.3 Atomización por gas

El proceso de atomización por gas se emplea comercialmente para la fabricación de polvos esféricos de aleaciones de cobre, aluminio, magnesio, zinc, níquel, cobalto y titanio, entre otras. El proceso de atomización de polvos es el método dominante para producir polvos prealeados de titanio.

La atomización de titanio fue desarrollada por Crucible Materials Corporation en la década de 1980. En dicho proceso el titanio, o su aleación, se fundía mediante inducción en un crisol refrigerado por agua y en una atmósfera inerte. Una vez el material fundición alcanzaba la composición deseada, este se vertía por una boquilla fabricada con material refractario y se atomizaba por acción del gas inerte (argón) a

alta presión (figura 32). Durante la caída libre del material fundido, éste se iba enfriando y solidificando, produciéndose el polvo esférico (Sun et al., 2017). Las gotas de titanio fundido se enfrían durante su caída en una cámara con una atmósfera de argón, con unas velocidades de enfriamiento entre 102-103 K/s, formándose partículas de polvo esférico. En la figura 32 se observan dos diseños de las boquillas de inyección del gas para un flujo libre o confinado. El tamaño de partícula varía entre 25-180 μm y el contenido en oxígeno depende de su tamaño y toma valores entre 0.1-0.3%, con una densidad aparente entre 2.52-2.75 kg/cm^3 (Neikow et al., 2019).

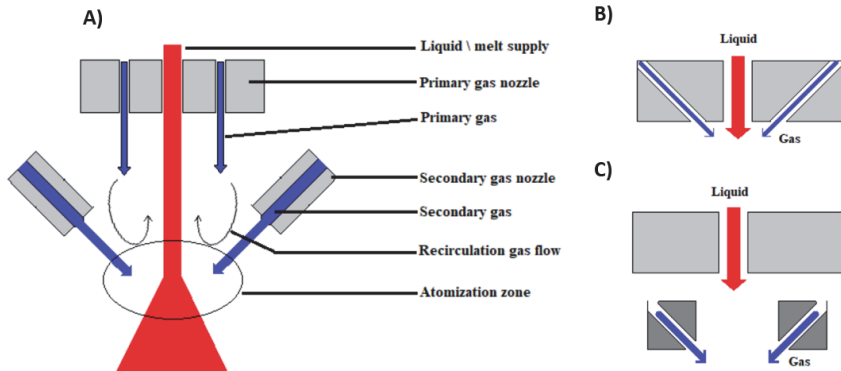


Figura 32. Diseño de dos sistemas de atomización por gas. A) Sistema completo. B) Caída por gravedad. C) Caída confinada (Smirnov et al., 2018)

El flujo de gas a través de la boquilla genera un efecto de succión en la punta de la boquilla que expulsa el material fundido hacia el exterior. El caudal de metal fundido y el tamaño de partícula dependerán de las dimensiones del orificio de la boquilla y la presión del argón suministrado. El ratio entre el volumen de metal fundido y la presión del gas es el factor dominante a la hora de controlar el tamaño de partícula. Las presiones empleadas durante el proceso de atomizado se encuentran en el rango de los 0.5-4.0 MPa y las velocidades del gas en la boquilla entre 350 y los 1000 m/s. La producción anual de polvos esféricos atomizados con gas es superior a las 50.000 toneladas anuales (Neikow et al., 2019).

El control de los elementos intersticiales (carbono, oxígeno, nitrógeno e hidrógeno, etc.) en las aleaciones de titanio es muy importante porque tiene un gran efecto en la ductilidad del material. Se emplea argón con elevada pureza para evitar el incremento de oxígeno por la elevada reactividad del titanio.



Figura 33. Atomizador por gas (adaptado de Arcast Inc.)

Debido a que el titanio es un material reactivo que reaccionaba con el crisol y la boquilla contaminando el polvo, ALD Vacuum Technologies desarrolló un proceso por el cual el titanio se fundía, mediante inducción, figura 33, sin estar en contacto con ningún material refractario lo que reducía considerablemente el nivel de contaminación en el polvo. Proceso que posteriormente fue adoptado por otros fabricantes (Sun *et al.*, 2017).

Otra de las problemáticas asociada a la utilización de los polvos atomizados es que el empleo de gas a alta presión provoca que parte de éste quede atrapado, en forma de burbujas, en el interior de los polvos. Estos poros no pueden eliminarse por completo mediante HIP, lo que conlleva una reducción de propiedades mecánicas (especialmente a fatiga).

3.1.4 Atomización centrífuga

En la atomización centrífuga se emplea la aleación de titanio a fundir como electrodo, con un diámetro entre 65-1524 mm, el cual gira a una velocidad de unas 15.000 rpm y donde la punta de dicho electrodo (ánodo) se funde mediante arco eléctrico. El metal fundido sale despedido por acción de la fuerza centrífuga en forma de gotas (fig. 34). Se suele emplear Helio como gas inerte porque mejora la estabilidad del arco eléctrico y mejora la eficiencia convectiva de enfriamiento (Parker, 2004).

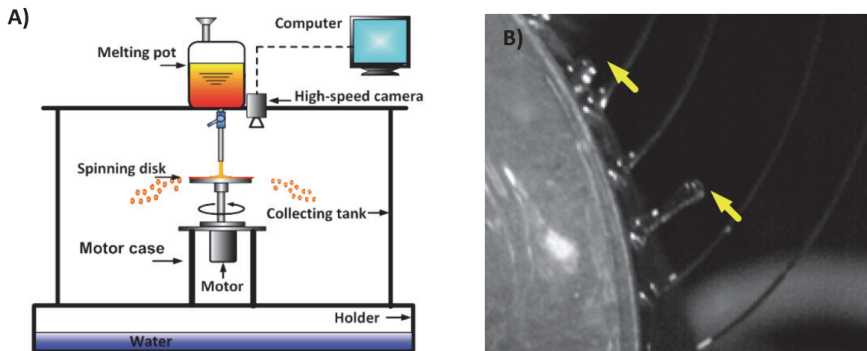


Figura 34. a) Atomizador centrífugo. b) Esquema de formación de las gotas (Wang et al., 2017)

Una ventaja de este proceso de fabricación de polvos es el bajo grado de contaminación, ya que éste no se ve contaminado por el crisol de fundición. Los polvos obtenidos son esféricos, libres de satélites y con tamaño de partícula entre 50-400 μm , donde el tamaño medio está cercano a las 200 μm . Las velocidades de enfriamiento de esta técnica son inferiores a la atomización con gas.

De acuerdo con los estudios realizados por Hinze, Tanasawa y Halada (2018) existen tres modos básicos en la formación de las gotas en la atomización centrífuga (Pan et al., 2014). El primer modo de formación de la gota es el “*Direct Drop Formation, DDP*” el cual sucede a bajas revoluciones y bajos caudales de material fundido (fig. 35). En este modo, existen muchas protuberancias en la gota porque éstas se forman entre la fuerza centrífuga y la tensión superficial. Cuando la tensión superficial es inferior a la fuerza centrífuga, las gotas se separan y son eyectadas de la protuberancia (Minagawa et al., 2003).

El segundo modo es el “*Ligament Formation, LF*”, este sucede cuando la tasa de suministro de la aleación de titanio fundido en el electrodo se incrementa. Esto tiene como consecuencia que las protuberancias se hagan más largas que en el modo DDP, antes que la inestabilidad de Rayleigh las rompa en formas más elongadas y aumentando la tasa de suministro.

Cuando la cantidad de metal fundido se incrementa, los ligamentos se vuelven inestables y el modo de formación de la gota cambia gradualmente de LF a “*Formation Disintegration, FD*”. Los polvos obtenidos por atomización centrífuga produce polvos con una distribución de partículas más estrecha que los polvos atomizados con gas.

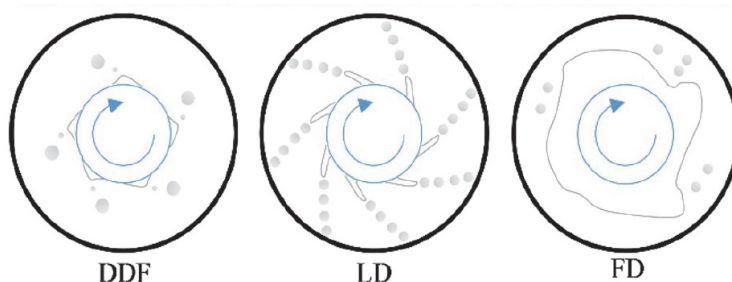


Figura 35. Modos de desintegración en la atomización centrífuga, modo Direct Drop Formation, Ligament Formation, y Formation Disintegration (Liu et al., 2020)

3.1.5 Atomización mediante plasma

Otro método de obtención de polvos esféricos de titanio es el atomizado mediante electrodo rotativo de plasma (Plasma Rotating Electrode Process, PREP), desarrollado por Nuclear Metals Inc en la década de los 60 (Sun et al., 2017). En este proceso la barra de titanio es fundida mediante el uso de un arco producido por una punta de un cátodo de wolframio (método REP).

Posteriormente el cátodo de wolframio fue remplazado por una antorcha de plasma para reducir las contaminaciones del polvo (fig. 36). Se recomienda el uso de helio como gas inerte, ya que estabiliza el arco eléctrico. Este calienta rápidamente (10.000 K) el material y lo rompe en gotas que se enfrían rápidamente 10–1.000 K/s. La barra de titanio, de entre 60-90 mm, gira a una velocidad entre 3000 -15000 rpm, lo que provoca que el material fundido salga despedido por acción de la fuerza centrífuga (Neikow et al., 2019).

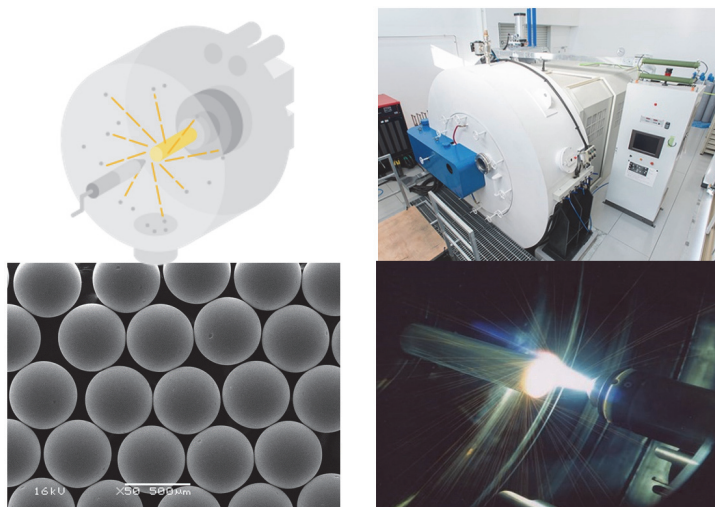


Figura 36. Esquematización de la atomización centrífuga mediante antorcha de plasma.
Modos de desintegración en la atomización centrífuga
(adaptado de <https://www.fukuda-kyoto.co.jp/>; <https://www.jampt.jp>)

Una de las principales ventajas de esta técnica es la baja porosidad interna de los polvos. Debido a que la atomización se produce por la fuerza centrífuga en vez de por la inyección de gas inerte a alta presión, la cantidad de gas ocluido en el interior del polvo es muy baja.

3.2. Métodos de compactación

En los procesos pulvimetalúrgicos se preparan las aleaciones mezclando homogéneamente los polvos metálicos secos, prensándolos a alta presión y calentándolos después a temperaturas justo por debajo del punto de fusión del metal principal, durante el tiempo suficiente para que se enlacen las partículas de los diferentes polvos. El resultado es una aleación sólida y homogénea con propiedades específicas. Las fases principales que componen el proceso de sinterizado son:

- La elaboración de la materia prima: los polvos o partículas elementales.
- Mezcla de elementos para obtener la aleación deseada.
- Conformado, mediante compactación de la materia prima para adoptar la forma de la pieza, y con la resistencia mínima que permite su manipulación.
- Sinterizado de la pieza conformada, obteniendo la resistencia prevista en el diseño.

El molde es el negativo volumétrico de la pieza a obtener y por medio de una fuerte presión se obtiene la forma deseada de la pieza, con dimensiones muy aproximadas a las finales. La densidad en verde, que es la obtenida tras la compactación, es de gran importancia para predecir las características de la pieza acabada. El aumento de presión durante la compactación tiene como efecto el aumento de la densidad y la disminución de la porosidad.

El molde es el negativo volumétrico de la pieza a obtener y por medio de una fuerte presión se obtiene la forma deseada de la pieza, con dimensiones muy aproximadas a la final. La densidad en verde, que es la obtenida tras la compactación, es de gran importancia para predecir las características de la pieza acabada. El aumento de presión durante la compactación tiene como efecto el aumento de la densidad y la disminución de la porosidad.

La cohesión de los polvos en verde, tras la compactación, puede considerarse como una verdadera soldadura en frío de los puntos de contacto debido a:

- Ensamblaje de las partículas debido a las irregularidades de la superficie del polvo.
- Soldadura en caliente provocada por los calentamientos locales producidos por la elevada presión.
- Rotura de la película gaseosa que envuelve a la partícula de polvo.
- Soldadura en frío debida a la captura de electrones libres de la superficie y a las fuerzas de Van der Waals.

La compresibilidad y la compactabilidad son dos términos que definen la habilidad para formar piezas en verde (compactadas sin sinterizar) a partir del prensado de los polvos en el molde. Se puede definir la “compresibilidad” como la cantidad de presión de compactación necesaria para alcanzar la densidad en verde de una pieza. La compactabilidad está relacionada con la resistencia del polvo compactado, la complejidad de la pieza y su capacidad para ser expulsada del molde (*Lampman, 2018*).

De forma general, la compresibilidad se reduce cuando se produce una mezcla de polvos con distinta geometría. Las partículas con formas geométricas presentan una compresibilidad superior a los polvos de titanio irregular HDH. En cambio, la resistencia en verde de la pieza aumenta al aumentar el área superficial de la partícula. Las impurezas intersticiales en los polvos de titanio reducen la compresibilidad y la resistencia en verde de los polvos. El aumento de la temperatura durante el proceso de compactación promueve el movimiento de las partículas y su deformación, mejorándose el anclaje mecánico durante el proceso de compactación (fig. 37).

La compresibilidad de los polvos de titanio, y de sus elementos aleantes, está determinada por varios factores donde cabe destacar la geometría de la partícula, composición química, dureza, densidad y distribución del tamaño de partícula. Además, las condiciones de prensado y los elementos lubricantes también juegan un papel importante en la compresibilidad del polvo. *Gronostajski et al., (2009)* estudiaron la influencia que tiene la presión de compactación en la densidad en verde de las aleaciones de Ti6Al4V ELI obtenidas con polvos HDH. La porosidad decrece rápidamente del 25% al 16% al incrementar la presión de compactación de 500 a 700 MPa, manteniéndose la porosidad constante a presiones superiores (fig. 37).

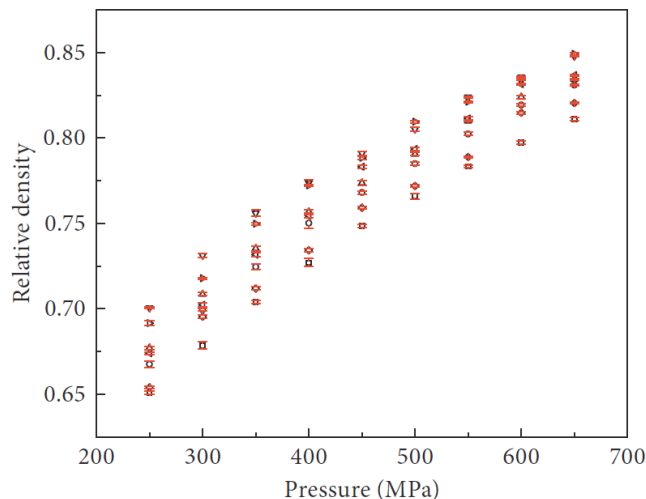


Figura 37. Densidad relativa en función de la presión de compactación en una aleación de Ti6Al4V fabricada con HDH (*Dong et al, 2021*)

La resistencia en verde de las piezas compactadas resulta principalmente del anclaje mecánico entre las irregularidades de las partículas. Es por ello, que la geometría de polvo, que depende del proceso de obtención tal y como se comentó en el apartado anterior, es uno de los factores que mayor influencia tiene en la resistencia en verde de la pieza. Es necesario alcanzar una resistencia mínima en las piezas en verde, ya que debe evitarse que ésta se deteriore durante la etapa de eyección del molde y durante el transporte hasta el horno de sinterizado. Se suele solicitar una resistencia mínima de 5.5 MPa para el manejo de la pieza en verde.

En cualquier proceso pulvimetalúrgico la densidad alcanzada tras el proceso de compactación tiene una influencia directa en la resistencia en verde de la pieza, así como en sus propiedades mecánicas tras el sinterizado (Fig. 38). Trabajar con elevadas presiones durante la etapa de compactación conlleva la problemática asociada del desgaste prematuro de los moldes. *J. Gerdemann y D. Jablonski (2010)* estudiaron el proceso de compactación de los polvos de titanio, donde definieron que durante el proceso de compactación entraban en juego tres mecanismos: la densidad inicial, la reagrupación “rearrangement” y el endurecimiento por acritud “work hardening”. La reagrupación es un término dependiente de la presión y considera el deslizamiento y fractura de las partículas durante la compactación. Mientras que el endurecimiento por acritud también depende de la presión, incluyendo los fenómenos de deformación plástica y elástica de las partículas. En este estudio, llevado a cabo con polvo HDH Ti Cp, se observa como el fenómeno de reagrupación se incrementa exponencialmente hasta alcanzar un valor asintótico cercano a los 200 MPa. Mientras que el fenómeno de endurecimiento por acritud no alcanza un valor asintótico hasta que la presión no alcanza un valor de 1200 MPa, cercano a tres veces la resistencia máxima del titanio puro.

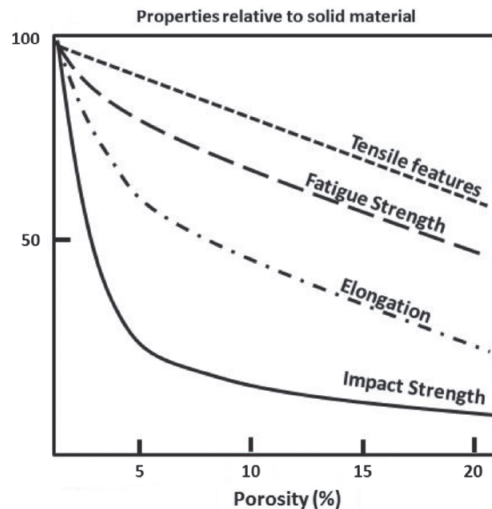


Figura 38. Efecto de la porosidad en las propiedades mecánicas de una pieza pulvimetalúrgica (*Torralba et al, 2014*)

Ellos definieron la ecuación 2 para modelizar el fenómeno de densificación de los polvos de titanio durante el proceso de compactación. El primer término “ D_0 ” representa la densidad inicial tras el llenado del molde o densidad aparente. Los términos A y B representan la contribución de la reagrupación del polvo y el endurecimiento por acritud durante la compactación. Finalmente, los términos a y b reflejan cuanta presión es necesaria para que cada uno de los mecanismos alcance su máximo (Gerdemann y Jablonski, 2011).

$$D = D_0 + A(1 - e^{-at}) + B(1 - e^{-bt}) \quad (2)$$

El prensado del polvo se realiza en la matriz con el negativo de la pieza a obtener, siendo ésta de una elevada dureza para evitar desgastes y deformaciones. Cuanto mayor es la presión aplicada durante la compactación, mayor es la densidad en verde obtenida, y por lo tanto afecta la densidad final alcanzada después del sinterizado. El prensado uniaxial o convencional es el método más utilizado por ser el más simple. El polvo se somete a presiones que van de 8 a 200 kN/cm² en función de que la prensa sea mecánica (40-800 kN) o hidráulica (800-12500 kN). La máxima longitud de pieza o profundidad de llenado de las presas mecánicas es de 180 mm y para las presas hidráulicas ese valor puede incrementarse hasta 380 mm (ASM Handbook, Volume 7).



Figura 39. Prensa hidráulica para pulvimetalurgia, DORST TPA 120 HS (adaptado de Dorst, 2020)

La capacidad de producción de las prensas hidráulicas se estima en unas 650 piezas por hora. La velocidad de trabajo de estas prensas, inferior a las mecánicas, con mayores tiempos de prensado permite que el aire ocluido en el polvo pueda escaparse a través de huecos del utillaje (fig. 39). En la mayoría de las prensas hidráulicas el pistón, y por lo tanto la fuerza aplicada, se sitúa en la parte superior de la prensa. Las prensas mecánicas presentan una tasa de producción de entre dos a cinco veces superior a las prensas hidráulicas. Además, el coste operativo de mantenimiento de las prensas hidráulicas es un 50% superior que el de las prensas mecánicas, debido principalmente al mantenimiento del sistema hidráulico (ASM Handbook, Volume 7).

La compactación uniaxial puede realizarse en frío o en caliente. Cuando se realiza en caliente, también llamada sinterización bajo presión o *Hot Press*, se mejora la porosidad y se obtienen mejores propiedades mecánicas. Además, para mejorar la vida de las matrices y mejorar la compactación se aplica vibración a la matriz.

3.3. Sinterizado

El sinterizado es un proceso por el cual las partículas de polvo se unen entre ellas, sin llegar a fundirse por completo (Rahaman, 2015). Este ocurre a elevadas temperaturas, entre la mitad de la temperatura de fusión del metal principal y hasta la temperatura de fusión. La fuerza impulsora para el sinterizado en estado sólido es la minimización de la energía libre total entre las partículas. La difusión entre las partículas es el mecanismo principal en el proceso de sinterizado (fig. 40). La Energía Superficial (E_S) es función del área superficial de las partículas (S_A), mediante la ecuación:

$$E_S = \gamma_S \cdot S_A \quad (3)$$

Donde γ_S es la energía superficial por unidad de área de la partícula, siendo función del material, temperatura y atmósfera. La fuerza motriz del proceso de sinterizado es la reducción de la energía libre de Gibbs, por reducción de la porosidad. La elevada área superficial asociada a los polvos de partida permite una reducción drástica de energía libre durante el proceso de sinterizado. Los procesos de sinterizado se pueden acelerar utilizando polvos de menor tamaño de partícula, así como obtener densidades más elevadas con temperaturas más bajas (fig. 41).

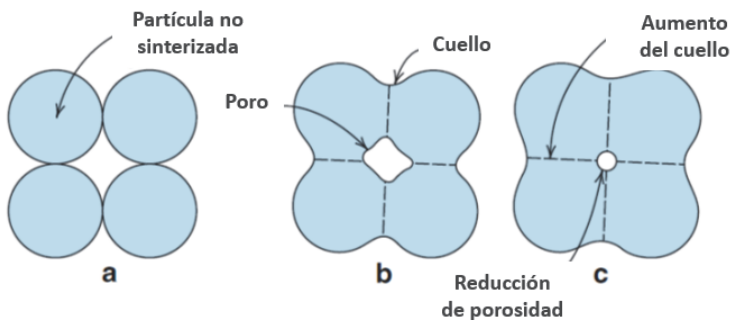


Figura 40. Sinterizado en estado sólido. a) Pieza en verde. b) Partículas aglomeradas a mitad de la temperatura fusión. c) Poro interno generado en la etapa final de sinterizado (adaptado de Gibson et al., 2010)

Para poder conseguir baja porosidad durante el sinterizado se debe aumentar el tiempo o la temperatura de sinterizado. Cuando mayor es el área superficial por unidad volumétrica, mayor es la fuerza impulsora (fig. 25). Por lo tanto, partículas con menor tamaño sinterizarán a mayor velocidad y el sinterizado empezará a menor temperatura con las partículas de mayor tamaño. La difusión aumenta

exponencialmente al incrementarse la temperatura de sinterizado, este fenómeno se ve aumentado cuando la temperatura se acerca a la temperatura de fusión.

En el procesado mediante mezcla elemental de polvos para la fabricación de Ti-6Al-4V, se suele emplear temperaturas de 1200 °C o incluso superiores para facilitar la densificación y homogeneización de los elementos aleantes. El alto vacío (100 Pa) se ha considerado la atmósfera para el sinterizado de aleaciones de titanio. Las bajas velocidades de enfriamiento durante el sinterizado producen la nucleación preferencial de granos α dentro de la matriz β , formándose como resultado unos límites de grano α .

Los contenidos en oxígeno para las aleaciones de titanio fabricadas por técnicas pulvimetalúrgicas suelen ser superiores al 0,2 % en peso, y dependen de las atmosferas de procesado durante la mezcla, compactación y sinterizado, así como el tamaño de polvo empleado.

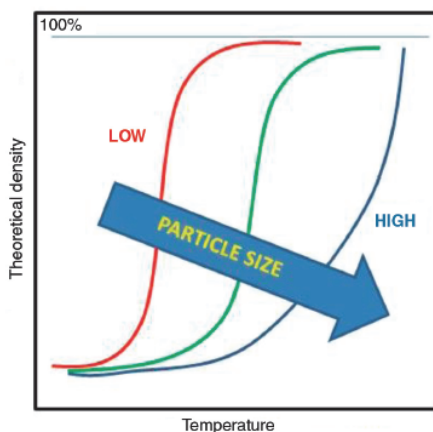


Figura 41. Influencia en el tamaño de partícula y la densificación durante el proceso de sinterizado (Torralba et al., 2014)

4. Fabricación aditiva

La fabricación de prototipos funcionales mediante técnicas tradicionales de fabricación, como es el caso del mecanizado, requiere de varias etapas de fabricación, incrementando los plazos de entrega. La necesidad de innovar e introducir nuevos productos en el mercado ha promovido el desarrollo de la fabricación aditiva. La principal ventaja competitiva de esta tecnología de fabricación es que permite reducir los plazos de entrega en la etapa de diseño conceptual (T. Mangano et al., 2008).

Mediante fabricación aditiva es posible crear objetos en tres dimensiones, con libertad de forma que sería difícil o imposible de fabricar con tecnologías tradicionales. Las piezas fabricadas mediante fabricación aditiva tienen mejor

rendimiento ya que no presentan discontinuidades o partes soldadas, mejorando el ajuste y función (*Fit and Function*) de la pieza acabada.

Las tecnologías de fabricación aditiva han evolucionado hasta el punto de poder imprimir metales. Debido a la elevada conductividad térmica, la tendencia a oxidarse a elevadas temperaturas y la baja absorbancia de los polvos metálicos hace más complicado el proceso que en el caso de los polímeros.

El uso de láseres modificados con una longitud de onda específica para los polvos metálicos fue la clave para desarrollar esta tecnología para metales, se sustituyó el láser de CO₂ por el de Nd-YAG, el cual posee una absorbancia para los polvos metálicos. A su vez estos últimos se han visto sustituidos por los láseres de fibra, los cuales presentan un menor coste, mantenimiento, son más compactos, más energéticamente eficientes y más potentes. Por último, se ha incluido las lentes f-theta para minimizar la distorsión del haz durante el escaneo (*Mur et al., 2012*).

Una práctica común entre los fabricantes de esta tecnología es producir las piezas sobre una base rígida, para poder evitarse los posibles problemas de tensiones residuales que puedan distorsionar la pieza. Actualmente, existen como mínimo cinco situaciones donde la fabricación aditiva es económicamente viable en la industria:

- ***Series cortas de producción.*** Esta tecnología es viable para volúmenes de producción inferiores a 300 piezas al año, ya que no es necesario la utilización de herramientas o moldes para la fabricación de las piezas.
- ***Piezas de elevada complejidad.*** Piezas con geometría interna, como serpentines de refrigeración, se pueden fabricar fácilmente mediante fabricación aditiva.
- ***Piezas de gran valor añadido.*** Mediante esta tecnología se pueden fabricar prótesis con un elevado grado de personalización.
- ***Piezas con nuevas aleaciones.*** Esta tecnología de fabricación permite obtener aleaciones que por otras tecnologías (ejemplo: colada) no es posible obtener.
- ***Consolidación de piezas.*** Es posible fabricar piezas de una única parte, eliminando procesos de montaje y mejorando las propiedades mecánicas de la pieza al aumentar su continuidad.

Los objetivos a largo plazo de estas tecnologías de fabricación son conocer si son capaces de producir piezas con la misma calidad técnica que las fabricadas con tecnologías tradicionales como pueden ser la colada o la pulvimetalurgia. Así como, estudiar la viabilidad económica del proceso de fabricación de piezas, centrándose en la mejora de los tiempos de ciclo de producción de las piezas y las capacidades de producción de estas máquinas.

4.1. Sinterizado selectivo por láser

La terminología más utilizada para nombrar estas tecnologías de fabricación aditiva mediante láser es “Selective Laser Melting (SLM)” y “Direct Metal Laser Sintering (DMLS)”. Actualmente existen varias compañías que comercializan sistemas de fabricación de piezas metálicas, por fusión directa o sinterizado de polvos metálicos, basados en láser:

- EOS GmbH (Germany), <https://www.eos.info>
- Trumpf Laser- Und Systemtechnik GmbH, <https://www.trumpf.com>
- General Electric Company, <https://www.ge.com/additive/direct-metal-laser-melting>
- 3D Systems Corporation (DDD), <https://es.3dsystems.com>
- Desktop Metal, Inc., <https://www.desktopmetal.com>

El primer proceso de fabricación aditiva para fabricar metales de forma directa fue el “Selective Laser Sintering (SLS)”. En este se funde una pequeña capa de metal, de aproximadamente 0,01 mm de espesor, la cual ha sido repartida a lo largo de la superficie de trabajo con la ayuda de un rodillo nivelador (fig. 42). La fabricación de la pieza se realiza en una cámara cerrada, con una atmósfera protectora de nitrógeno para reducir la oxidación de los polvos metálicos empleados.

El polvo utilizado como materia prima se encuentra a una elevada temperatura, por debajo de la temperatura de fusión o de transición cristalina. Se emplea unas resistencias de infrarrojos (fig. 25 IR Heater) para mantener una elevada temperatura sobre la capa de material a trabajar, además el depósito de materia prima se encuentra precalentado. El precalentamiento de los polvos y el acondicionamiento de la cámara a elevada temperatura es necesario para reducir los requisitos de potencia del láser (cuando el material está precalentado el láser necesita menos energía para fundirlo). Con ello se previene la deformación de la pieza debida a la uniformidad de contracción y expansión térmica.

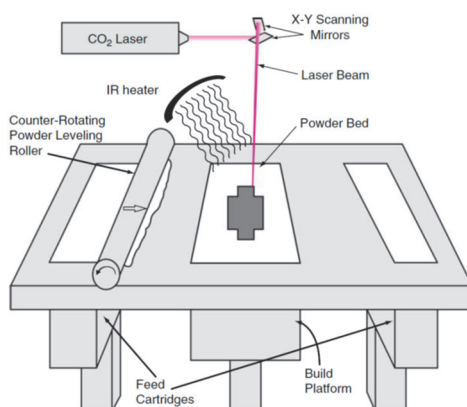


Figura 42. Esquematación del proceso de sinterizado selectivo por láser (Gibson et al., 2010)

Cuando la capa de polvo ha sido distribuida en el área de trabajo y precalentada, un láser de CO₂ / Nd-YAG / fibra recorre el lecho de polvo y funde las zonas por las que pasa (fig. 42). El resto de polvo no fundido sirve de soporte para la próxima capa de polvo, eliminándose la necesidad de un soporte secundario. Este proceso se repite hasta que la pieza se ha completado.

Normalmente es necesario un tiempo de enfriamiento, en el que se consigue que las piezas puedan ser expuestas a condiciones ambientales y evitándose los problemas ocasionados por la corrosión y contracción de las piezas. Finalmente, se retira la pieza del lecho de polvo limpiándola para eliminar el exceso de polvo, y en el caso de que sea necesario se realizarán operaciones de acabado.

Las técnicas de fabricación aditiva más económicas y por lo tanto los procesos más competitivos son aquellas que posean el menor tiempo de formación de capa. Existe tres factores secundarios donde el sinterizado afectada a la pieza final. Se comentan a continuación estos factores:

- Antes de ser sinterizadas, las partículas de polvo a sinterizar se mantienen a elevadas temperaturas en el lecho, empezarán a sinterizarse unas con otras. Esto tendrá un efecto adverso sobre el proceso de sinterizado de la pieza, ya que se producirá una aglomeración de las partículas. Por lo tanto, cada vez que se recicle el polvo se producirá un incremento del tamaño medio de las partículas. Modificándose la dispersión y la fusión del polvo cada vez que se sinterice una capa.
- Las partículas que se encuentran cercanas a las partículas sinterizadas se verán sobrecalentadas por el paso del haz del láser, debido a la conducción de calor. Existe suficiente tiempo y energía para que las partículas cercanas al material se unan entre ellas y con la pieza fabricada, formándose una piel alrededor de la pieza que aumenta de espesor a medida que ésta se ve sometida a elevada temperatura. Este proceso puede ser compensado configurando las pasadas del láser al fabricar la pieza. Además, la pieza puede someterse a procesos de acabado para eliminar la piel de material creado.
- Es difícil alcanzar una densidad de un 100% de la pieza utilizando el láser u otra fuente de calor (*Petzoldt et al.*, 2003). Esta falta de continuidad de la pieza provoca una pérdida de propiedades mecánicas del material fabricado. A medida que se crea una capa nueva la capa anterior se ve sometida a una elevada temperatura, provocando una densificación de las capas anteriormente fabricadas. Este efecto se puede controlar variando la temperatura de la capa de polvo, la tasa de enfriamiento y otros parámetros. O incluyendo post-procesos de compactación isostática que mejoran la consolidación y aumentan la densidad final de la pieza (referenciar nuestro trabajo).

4.2. Fundición por haz de electrones

Esta tecnología aditiva de fabricación utiliza la elevada energía de un haz de electrones para inducir la fusión entre partículas de metal. Este proceso, igual que el DMLS, se fundamenta en fundir una zona específica de una capa de polvo metálico (Gibson *et al.*, 2010). A continuación, en la tabla 3, se resumen las diferencias entre la tecnología de EBM y DMLS.

Tabla 3. Características de las tecnologías EBM y DMLS (*elaboración propia*)

Características	Electron Beam Melting	Direct Laser Metal Sintering
Fuente de calor	Haz de electrones	Laser
Atmosfera	Alto vacío	Gas inerte
Escaneo	Bobinas de deflexión	Galvanómetros
Absorción de energía	Conductividad (limitada)	Absorbancia
Pre calentamiento de polvos	Haz de electrones	Resistencias infrarrojas
Velocidad de escaneo	Muy rápida (magnética)	Limitada (inercia galvanómetros)
Coste energético	Moderado	Alto
Acabado superficial	Moderado a pobre	Excelente a moderado
Resolución	Moderada	Excelente
Materiales	Metales (conductores)	Metales, cerámicos y polímeros

La fabricación aditiva mediante el procesamiento EBM es un nuevo concepto para la fabricación de metales a partir de polvos precursores atomizados prealeados (Ti6Al4V, Ti6Al7Nb, ...) que ha surgido desde la introducción de los sistemas comerciales hace menos de una década (Murr *et al.*, 2012).

Los equipos de fabricación aditiva mediante EBM constan de un cañón de haz de electrones estacionario, por lo que no necesitan partes móviles (espejos) para desviar el haz. Estos electrones fluyen a través del cañón de haz de electrones aproximadamente a la mitad de la velocidad de la luz. Dos campos magnéticos organizan y dirigen los electrones que se mueven rápidamente.

El primero actúa como una lente magnética, que enfoca el haz al diámetro correcto. El segundo campo magnético desvía el haz enfocado hacia el punto objetivo en el lecho de polvo. Esto permite trabajar con velocidades de escaneo muy altas, hasta 1000 m/s y velocidades de construcción rápidas, hasta 60 cm³/hora. El proceso es de tres a cinco veces más rápido que otras tecnologías aditivas (DMLS). La cámara de trabajo se mantiene en alto vacío para evitar la pérdida de energía que sería causada por los electrones que se mueven rápidamente al chocar con las moléculas de aire o gas.

Trabajar en estas condiciones presenta las siguientes ventajas:

- El proceso tiene una eficiencia energética del 95%, que es de cinco a diez veces mayor que la tecnología láser.
- El vacío admite el procesamiento de aleaciones de metales reactivos como el titanio.

Tratamientos superficiales para aplicaciones biomédicas

Índice	
1	Introducción
2	Arenado
3	Grabado ácido
4	Anodizado
4.1	Influencia de los parámetros del anodizado
4.1.1	Densidad de corriente
4.1.2	Composición del electrolito
4.1.3	Voltaje
4.1.4	Relación de superficie de ánodo a cátodo
4.2	Recubrimiento nanotubular mediante oxidación anódica
4.2.1	Control de las dimensiones de los nanotubos
4.2.2	Modificación de la capa de óxido de titanio
4.3	Modificación de la mojabilidad de las superficies de TiO ₂
4.4	Implicaciones en la osteointegración

5	Deposición de hidroxiapatita
5.1	Plasma espray
5.2	Sol-gel
5.3	Anodizado pulsado
6	Desarrollo de recubrimientos bioactivos para incrementar la tasa de osteointegración

1. Introducción

Los metales presentan elevadas propiedades mecánicas y físicas. Entre las principales a considerar en la selección del material, están la resistencia máxima a la rotura, el módulo elástico, el límite de resistencia a fatiga y las resistencias al desgaste y a la corrosión (Long y Rack, 1998; Okazaki y Gotoh, 2005; Niinomi, 2008). Las prótesis metálicas no solo necesitan disponer de una compatibilidad mecánica con el hueso que sustituyen, que se consigue mediante una combinación de bajo módulo elástico, una alta resistencia a la rotura y una elevada resistencia a la fatiga, sino que también deben presentar una elevada biocompatibilidad. En la figura 43 se resumen los requisitos que deben cumplir los materiales para poder ser empleados como implantes.



Figura 43. Requisitos de los implantes para aplicaciones ortopédicas (*elaboración propia*)

El éxito clínico de los implantes está basado en la consecución de la osteointegración, es decir, la conexión directa estructural y funcional entre el hueso vivo y su superficie. La mejora a corto y largo plazo de la osteointegración es función de múltiples factores, de entre los cuales son de gran importancia su diseño macroscópico y dimensional, el material y la topografía superficial del implante.

El término “fallo del implante” se emplea cuando un implante no realiza la función por la cual había sido diseñado. Este fallo puede implicar la rotura del implante por fatiga, la infección masiva del implante que no puede ser tratada con antibióticos, la pérdida de unión entre el hueso y el implante por delaminación, la

pérdida de masa ósea por apantallamiento de cargas que provoca una nueva fractura o la inflamación o las alergias por elevada tasa de liberación por corrosión.

Los recubrimientos y tratamientos superficiales se aplican en las prótesis por varias razones: reducir la tasa de liberación de iones, mejorar el anclaje mecánico, aportar un material con mayor bioactividad, y aumentar la resistencia al desgaste. En definitiva, el objetivo que persiguen es mejorar el rendimiento de las prótesis. Asegurar la unión entre el implante y el hueso es un requisito para el éxito clínico de los implantes.

La modificación de la rugosidad y del área superficial pueden proporcionar un medio más adecuado para la adsorción de proteínas y el crecimiento celular, acelerando el proceso de regeneración del hueso y mejorando a corto y largo plazo la osteointegración de los implantes. Por lo tanto, la superficie de éstos necesita de un tratamiento superficial para optimizar sus propiedades y mejorar su biocompatibilidad.

La regeneración de un nuevo hueso es un proceso lento, donde una condición importante es la inmovilización del hueso durante el proceso de recuperación. El tejido óseo tolera un nivel muy bajo de movimiento elástico durante su regeneración (*Davis et al.*, 2003). Esto queda patente en la fijación del hueso en los tratamientos de las fracturas. Los biomateriales empleados como implantes han evolucionado a través de tres generaciones. En la primera generación, los implantes estaban mecanizados para coincidir con las propiedades físicas del tejido al que sustituían, con baja toxicidad y siendo biológicamente inertes. En la segunda generación, se desarrollaron para presentar carácter bioactivo, a través de tratamientos superficiales. Entre estos tratamientos destacan el arenado, grabado ácido y los recubrimientos cerámicos, los cuales mejoraban la naturaleza bioactiva de las superficies de los biomateriales. La tercera generación, la más reciente, intenta promover la respuesta celular a nivel molecular y mejorar el rendimiento del implante a largo plazo (anodizados, deposición de hidroxiapatita y nanotubos) (*Lario et al.*, 2016). Esta última se centra en nuevos tratamientos superficiales con morfología a escala nanométrica, así como en el estudio de aleaciones de titanio con menor módulo elástico.

Branemark et al. (1981) fue el primer investigador en reportar que las superficies de óxido de titanio son las responsables de la osteointegración in vivo de los implantes de titanio, permitiendo que el hueso crezca y se ancle al implante sin inflamación crónica o encapsulamiento fibroso. Sin embargo, son necesarios varios meses para llegar a alcanzar una integración del tejido óseo en el implante. Hoy en día, a los implantes fabricados con Ti CP o Ti6Al4V ELI se les realiza un tratamiento superficial para acelerar el proceso de osteointegración y reducir la tasa de fallo.

Una de las desventajas de las superficies mecanizadas de titanio es que son consideradas no bioactivas, no facilitando la rápida osteointegración y en ocasiones provocando el encapsulado de tejido fibroso alrededor del implante. El tejido fibroso puede llegar a causar el aflojamiento del implante, el cual puede terminar en el fallo del implante. Los resultados del estudio de *Herrero et al.* (2013) muestran como los

implantes mecanizados presentan un torque menor que los implantes que presentan un tratamiento superficial, lo que significa que el mecanismo de osteointegración es más lento. Por ello, los implantes sin acabado superficial, o mecanizados, han sido eliminados del mercado. Por tanto, actualmente existe un elevado interés en acortar el proceso de osteointegración, con el objetivo de reducir el tiempo de recuperación del paciente.

Estudios recientes han mostrado que dicho proceso está influenciado por la geometría y topografía de la superficie del implante. La modificación de la rugosidad y área superficial pueden proporcionar un medio más adecuado para la adsorción de proteínas y el crecimiento celular, acelerando el proceso de regeneración del hueso y mejorando a corto y largo plazo la osteointegración de los implantes (*Aparicio et al.*, 2011). Por lo tanto, la superficie de los implantes necesita de un tratamiento superficial para optimizar sus propiedades y mejorar su biocompatibilidad.

Los recubrimientos y tratamientos superficiales se aplican en las prótesis por varias razones: reducir la tasa de liberación de iones, mejorar el anclaje mecánico, aportar un material con mayor bioactividad y aumentar la resistencia al desgaste. En definitiva, el objetivo que persiguen es mejorar el rendimiento de las prótesis.

La rugosidad de los implantes de titanio a escala micrométrica es un factor importante para establecer una fijación estable en el hueso, por ello existen en el mercado varios acabados superficiales que consiguen esta topografía. La fijación biológica se considera un prerrequisito para que el implante soporte largos periodos de implantación. La velocidad y la calidad de la osteointegración de los implantes de titanio está relacionada con las propiedades de su superficie. La composición, hidrofobia, y rugosidad son parámetros que juegan un papel en la interacción entre el implante y los tejidos, influenciando su osteointegración.

Rugosidad de los implantes

La rugosidad de los implantes puede dividirse en tres grupos, dependiendo de su escala, entre los que se encuentran las macro, micro y nano topografías. El grupo macro se define como aquella topografía que se encuentra definida en el rango, de milímetros, hasta 10 μm . Esta escala o grupo está directamente relacionado con la geometría de los implantes, entre los que podemos encontrar el roscado y cavidades, así como tratamientos superficiales que producen rugosidades de más de 10 μm . Varias publicaciones (*Seiji Ban et al.*, 2006; *Aparicio et al.*, 2011; *Herrero et al.*, 2013; *Duraccio et al.*, 2015) han mostrado que la implantación y la estabilidad mecánica a largo plazo de las prótesis puede mejorar en superficies rugosas comparadas con superficies pulidas. La elevada rugosidad resulta en un anclaje mecánico entre el implante y la superficie del hueso. El grupo micro presenta una rugosidad superficial comprendida entre 1 y 10 μm . Este tipo de rugosidades normalmente se consigue mediante grabado ácido y este grado de rugosidad mejora la unión entre el hueso y la superficie del implante. La topografía de este tipo de acabados superficiales se describe como unas picadas de morfología semiesférica, de

aproximadamente una profundidad de 1,5 μm y 4 μm de diámetro (Lario *et al.*, 2016). El grupo nano presenta perfiles en su topografía por debajo de 1 μm ; este tipo de escala juega un papel importante en la adsorción de proteínas, adhesión y crecimiento de osteoblastos. Con el tiempo los implantes con mayor rugosidad en su superficie se fijan mejor en el hueso, debido al crecimiento del hueso en las irregularidades superficiales, que incrementan el anclaje mecánico.

2. Arenado

Las aleaciones de titanio se pueden arenar con óxido de silicio (SiO_2), alúmina (Al_2O_3), titania (TiO_2) o hidroxiapatita. Donde se proyectan partículas abrasivas, a alta presión, sobre la superficie del implante a tratar. La rugosidad alcanzada tras el arenado es superior a las superficies grabadas con ácido, del rango 5-15 μm .

Esta técnica presenta el inconveniente de que las partículas proyectadas se incrustan en la superficie del implante, dejando un residuo que permanece incluso después de la limpieza con ultrasonidos, la pasivación ácida y la esterilización. Las partículas de Al_2O_3 embebidas en la superficie de la aleación tras el arenado, afectan a la composición de la superficie y su energía superficial, e inducen una respuesta celular adversa (Duraccio *et al.*, 2015). La eliminación de las partículas embebidas de Al_2O_3 requieren elevados tiempos de grabado ácido, con la consiguiente problemática de cambio dimensional de los implantes.

Los implantes arenados o arenados-grabados con ácido presentan una rugosidad a escala micrométrica, que aumenta el área superficial del implante e incrementa la tasa de osteointegración si se compara con los implantes mecanizados o grabados con ácido (Herrero *et al.*, 2013).

La principal problemática de los tratamientos superficiales con elevada microrugosidad en los implantes que soportan cargas cíclicas es la reducción de su resistencia a fatiga introducida por los poros que actúan como defectos de entalla.

3. Grabado ácido

Los tratamientos ácidos permiten obtener superficies con microrrugosidades, de alrededor de 0.5 a 4 μm de tamaño de poro (fig. 44). Este tipo de rugosidades mejoran la unión entre el hueso y la superficie del implante, donde los implantes de titanio se ven atacados químicamente por ácidos fuertes durante periodos cortos de tiempo y a temperaturas inferiores a los 100 $^\circ\text{C}$. Entre los ácidos más empleados se encuentran los ácidos clorhídrico, sulfúrico, nítrico o fluorhídrico (Duraccio *et al.*, 2015). El ácido clorhídrico se emplea para eliminar el TiH_2 formado durante el proceso de grabado ácido cuando el titanio reacciona con H_2SO_4 y HF.

Mediante el proceso de grabado ácido es posible controlar la rugosidad, creando una superficie con microporos. La rugosidad alcanzada depende de la microestructura de partida de la aleación de titanio, del tipo y concentración de los ácidos empleados y del tiempo/temperatura a la cual se ha realizado el tratamiento ácido. Ban *et al.* (2006) demostraron que la rugosidad y la pérdida de peso de los implantes de titanio aumenta al incrementar la temperatura y tiempo del ataque ácido, figura 45. El grabado ácido conduce a la incorporación de iones de hidrogeno en las aleaciones de titanio. La incorporación de hidrogeno más allá de la superficie puede conducir a la fragilización por hidrogeno, lo que deteriora las propiedades mecánicas del material.

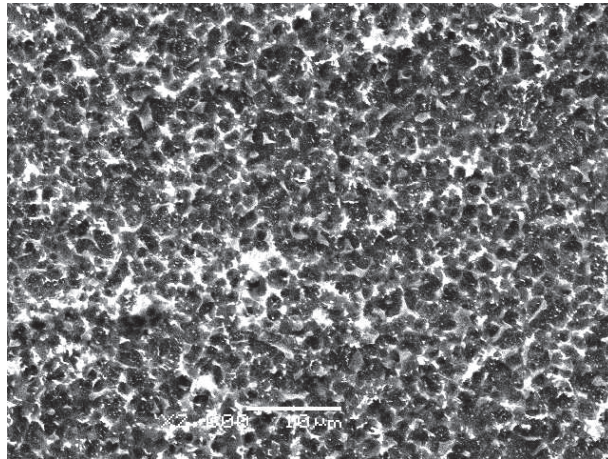
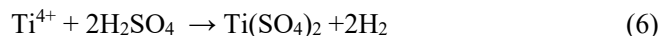
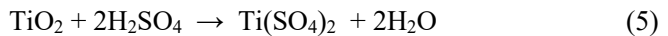


Figura 44. Superficie de Ti6Al4V ELI grabada con ácido (*elaboración propia*)

Según -Moncler *et al.* (1998) la solubilidad del hidrógeno en las aleaciones β de titanio es superior que en las aleaciones α de titanio, debida principalmente a la estructura cúbica centrada en el cuerpo que presentan este tipo de aleaciones. Sin embargo, Matthias *et al.* (2013) demostró, en el titanio de grado 2, que el efecto de la pérdida de propiedades mecánicas por fragilización por hidrogeno tiene poco efecto. El motivo principal se debe a la formación de una capa densa de hidruro de titanio, en la superficie del material, que evita la difusión de hidrogeno hacia el interior. Ban *et al.* (2006) demostraron que el grabado ácido, en ácido sulfúrico, es un método adecuado para incrementar la rugosidad de las superficies de Ti CP en su aplicación como biomateriales. Las reacciones químicas de grabado ácido presentan las siguientes etapas:



La superficie que se consigue en la aleación tras el grabado ácido es más isotrópica que en el caso de una superficie mecanizada, con microporos que facilitan el crecimiento celular. El torque necesario para separar el implante del hueso, en la superficie de los implantes, con un tratamiento ácido es superior al del mecanizado, lo que implica que la tasa de osteointegración ha sido mayor.

La importancia de una topografía a escala micrométrica fue remarcada por *Buser et al.*, (2002) donde una rugosidad superficial de escala micrométrica, preparada por arenado y atacada con ácido, fue capaz de un rápido crecimiento óseo y aumentó el contacto entre hueso e implante. *Le Guehennec et al.*, (2008) estudiaron el ángulo de contacto para diferentes acabados superficiales en las aleaciones de titanio. Estos acabados superficiales presentaban diferente grado de rugosidad, en función del tipo de tratamiento superficial empleado.

Las superficies menos rugosas eran las muestras con un acabado pulido, se incrementó la rugosidad mediante el arenado con dos tipos de material (alumina y fosfato de calcio bifásico) y por último se empleó el acabado comercial SLA, el cual consiste en una superficie arenada y posteriormente grabada con ácido, que presenta una rugosidad de 10-30 μm proporcionada por el arenado y unas microcavidades de 1-3 μm gracias al grabado ácido. Gracias a este estudio se pudo conocer que la superficie más hidrofóbica era la del acabado comercial SLA, mientras que las muestras arenadas con alumina eran las más hidrofílicas.

Los recubrimientos anteriores mejoran el crecimiento del hueso y afianzan el implante, si se compara con un implante sin tratamiento (fig. 45). La importancia de una topografía a escala micrométrica fue remarcada por *Li et al.*, (2002) donde una rugosidad superficial de escala micrométrica en aleaciones Ti CP, preparada por arenado y atacada con ácido, fue capaz de permitir un rápido crecimiento óseo y aumentó el contacto entre hueso e implante.

El tratamiento ácido en aleaciones de Ti CP ha demostrado mejorar la osteointegración al compararlo con los implantes tratados por plasma spray o arenados (*Ban et al.*, 2006). Los resultados del estudio realizado por *Herrero et al.*, (2013) demuestran que la combinación de un tratamiento de arenado seguido de un grabado ácido, incrementan la regeneración de hueso si se compara con superficies mecanizadas o únicamente con uno de los dos tratamientos.

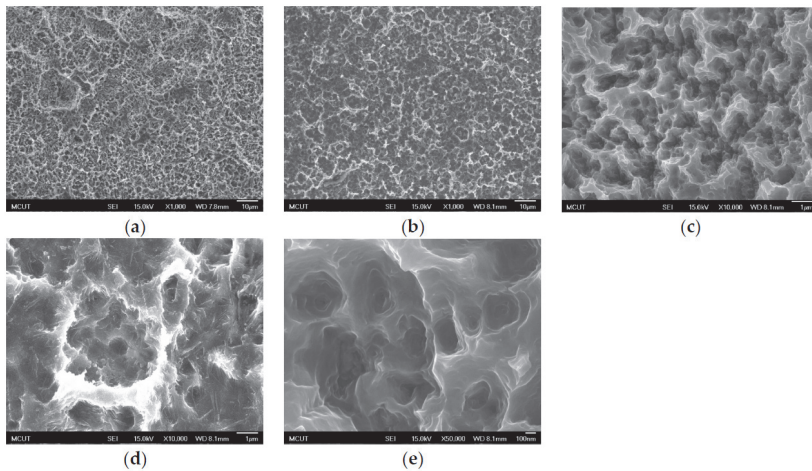


Figura 45. Superficie de Ti Cp en función del grabado ácido. a) H_2SO_4 (120°C) + HCl (80°C) a 1000x, b) HCl (80 °C) + H_2SO_4 (120°C) a 1000x, c) H_2SO_4 (120°C) + HCl (80°C) a 10.000x, d) HCl (80 °C) + H_2SO_4 (120°C) a 10.000x, e) H_2SO_4 (120°C) + HCl (80°C) a 50.000x (Hung, 2017).

4. Anodizado

Dentro de los tratamientos superficiales se encuentran aquellas técnicas que permiten producir una capa de óxido, siendo ampliamente utilizadas en las aleaciones de titanio. Entre las que se pueden emplear destacan las gaseosas, microarco, deposición química en fase vapor CVD, químicas y electroquímicas. Sin embargo, algunos de estos métodos son complejos o requieren de un elevado tiempo, por lo que se han descartado para su aplicación en el campo de la biomedicina (Huang *et al.*, 2013).

El titanio, igual que el resto de los metales de transición, es capaz de formar una capa de óxido en su superficie por lo que los implantes pueden someterse a tratamientos electroquímicos para la modificación de su superficie. Este tratamiento se puede realizar a través de una reacción de oxidación-reducción, que se produce por una diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo (Minagar *et al.*, 2012).

Gracias a la capa de óxido que se forma en la superficie de la aleación al entrar en contacto con el oxígeno, presentan una alta resistencia a la corrosión, protegiéndola y evitando que se siga oxidando. Esta capa de óxido, asimismo, actúa como barrera protectora para evitar la cesión de cualquier tipo de ion desde el interior del metal hacia el medio fisiológico.

El proceso electroquímico de oxidación anódica de metales permite la obtención de una capa de óxido mucho más gruesa y densa que la formada naturalmente en la atmósfera. En particular, el óxido generado tendrá determinadas características, como

espesor, color, densidad, homogeneidad y propiedades aislantes, en función de los parámetros del proceso impuestos (Diamanti *et al.*, 2007).

Los parámetros que más afectan a las características del óxido son la solución electrolítica (concentración de reactivos, pH y temperatura), la diferencia de potencial impuesto entre cátodo y ánodo y la densidad de corriente máxima de la fuente de alimentación necesaria para alcanzar ese valor de diferencia de potencial.

4.1. Influencia de los parámetros del anodizado

El proceso de anodizado electroquímico se produce al aplicar una corriente entre el cátodo y el ánodo. La corriente se produce por dos vías de conducción, por la conducción iónica por el desplazamiento de los iones O_2^- hacia la interfase óxido/metal, tal y como aparece representado en la fig. 46. Así como, por la conducción electrónica correspondiente a la evolución del oxígeno en la interfase óxido/electrolito (Vicenzo, 2012). Este proceso ocurre hasta que el espesor de la capa de óxido genere una resistencia tan elevada, que el flujo de iones y electrones sea casi nulo, o se haya alcanzado el potencial impuesto en el sistema.

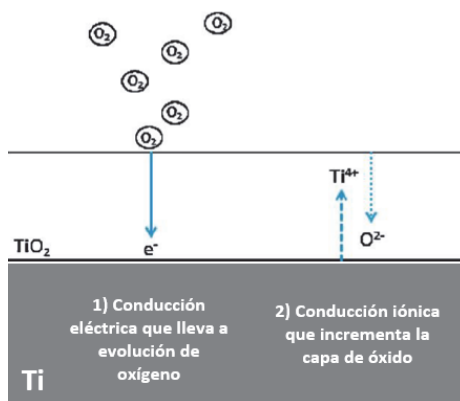


Figura 46. Mecanismo de conducción iónica y electrónica (*elaboración propia*)

La alta afinidad que tiene el Ti por el oxígeno da como resultado varios óxidos de diversas estructuras cristalinas. En una atmósfera natural, el óxido termodinámicamente estable es el TiO₂, que puede existir en tres estructuras cristalinas: anatasa (tetragonal), rutilo (tetragonal) y brookita (ortorrómbica). En general, la estructura de anatasa se obtiene por oxidación anódica y la estructura de rutilo se obtiene por oxidación anódica seguida de un tratamiento térmico (Kuromoto *et al.*, 2007).

Los parámetros electroquímicos influyen críticamente en las propiedades del óxido / comportamientos de crecimiento del metal titanio. El óxido generado por el proceso de anodizado electroquímico tendrá determinadas características (espesor, fase cristalina, porosidad, resistencia a la corrosión, etc.) en función de los parámetros del

proceso seleccionados. Entre los parámetros que se puede ajustar durante el proceso están la naturaleza química del electrolito, la temperatura, la densidad de corriente impuesta, el voltaje, el tiempo y las relaciones entre el área del ánodo y cátodo (fig. 47). El crecimiento de óxido galvanostático, la velocidad de formación de óxido (nm/s) y la eficiencia de la corriente ($\text{nm}\cdot\text{cm}^2/\text{°C}$) aumenta con el aumento de la densidad de corriente y la relación de área de superficie del ánodo al cátodo, y disminuye con el aumento de la concentración de electrolitos y la temperatura (Sul *et al.*, 2001).

Parámetros electroquímicos	Parámetros de proceso	Sustrato	Características del acabado superficial
<p>Base del electrolito</p> <ul style="list-style-type: none"> - Acuosa (agua) - Orgánica (glicerol) <p>Composición del electrolito</p> <ul style="list-style-type: none"> - Ácidos empleados (H_2SO_4, H_2PO_3, HF) - Concentración de los ácidos - pH 	<ul style="list-style-type: none"> - Potencial de anodizado - Tiempo de anodizado - Rampa de anodizado - Tipo de contraelectrodo - Dimensión del contraelectrodo - Distancia entre ánodo y cátodo - Temperatura de trabajo - Agitación 	<ul style="list-style-type: none"> - Composición química - Microestructura - Fases presentes - Acabado superficial - Dimensiones 	<ul style="list-style-type: none"> - Longitud de los nanotubos - Diámetro de los nanotubos - Espesor de pared de los nanotubos - Morfología

Figura 47. Parámetros de proceso para el anodizado electroquímico de las aleaciones de titanio (elaboración propia)

El espesor de la capa de óxido producida durante el anodizado es proporcional al potencial aplicado, cuando el electrolito no presenta iones de flúor (fig. 48). Existe un valor límite de potencial, el cual depende de la composición química de la aleación de titanio y del electrolito empleado, donde el sistema llega a saturación (en torno a los 100V), produciéndose chispas y microporos en la capa de óxido. La figura 48 muestra el espesor de capa de óxido en función del voltaje empleado (Van Gilsa *et al.*, 2004).

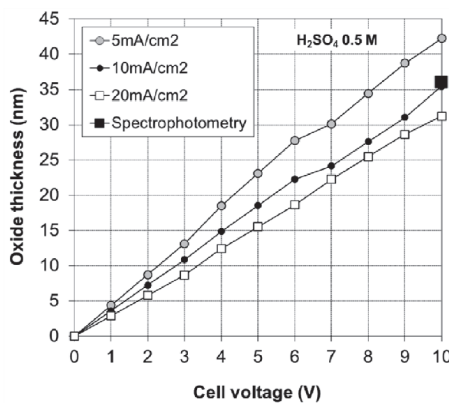


Figura 48. Espesor de la capa de óxido en función del voltaje y la intensidad de corriente impuesta (Diamanti *et al.*, 2013)

4.1.1 Densidad de corriente

La formación de la capa de óxido durante el proceso de anodizado electroquímico está influenciada por la densidad de corriente impuesta (A/m^2). Cuando por motivos de la fuente de alimentación o relación superficial entre cátodo y ánodo, las densidades de corrientes son bajas el proceso de oxidación es lento y los voltajes alcanzados, en periodos cortos de tiempo (10-600 segundos) son bajos. Esta relación fue estudiada por V. Diamanti et al. (2007) donde observo que imponiendo densidades de corrientes de $100 A/m^2$ podía obtener voltajes de 70 V, mientras que si lo incrementaba hasta $1000 A/m^2$ el voltaje aumentaba hasta 150 V, como puede observarse en la tabla 4.

Tabla 4. Densidad de corriente comparada con el potencial máximo alcanzado (adaptada de Diamanti et al., 2007)

Máximo potencial alcanzado	
100 A/cm^2	70
200 A/cm^2	110
400 A/cm^2	120
800 A/cm^2	140
1080 A/cm^2	150

La densidad de corriente depende del tipo de electrolito empleado (ácido o básico), si las piezas han sido sometidas a un tratamiento previo de decapado, la relación de superficies de ánodo a cátodo y la potencia de la fuente de alimentación utilizada. Además, la densidad de corriente que circula por el sistema durante el proceso de anodizado electroquímico es indicativo del estado de crecimiento de la capa de óxido, ya que éste crece hasta que su resistencia eléctrica es tan elevada que impide la circulación de corriente.

4.1.2 Composición del electrolito

El proceso de anodizado electroquímico se debe realizar en un medio que permita la circulación de corriente, no se sobrecargue y que no sea agresivo con el óxido de titanio formado, para evitar la disolución de éste durante el ciclo de anodizado. Por ello, se debe de asegurar que la tasa de crecimiento del óxido sea mayor que la de disolución; por lo que tanto el tipo de electrolito como su concentración influye en el proceso de anodizado.

Entre los electrolitos más utilizados para el proceso de anodizado del titanio destacan los ácidos fosfórico y sulfúrico, en diferentes grados de dilución, soluciones de sulfato de amonio o bicarbonato de sodio (1-15% en peso) y soluciones que contienen iones fluoruro. A concentraciones altas de ácido, se ralentiza el tiempo requerido para alcanzar un determinado potencial, y a su vez, también lo hace el potencial promedio de polarización. En la tabla 5 se muestran el potencial promedio y el tiempo para alcanzar 70 V para distintas concentraciones de ácido sulfúrico.

Tabla 5. Potencial promedio y tiempo a distintas concentraciones de H₂SO₄ (adaptada de Diamanti et al. 2007)

	H ₂ SO ₄ 0.25 M	H ₂ SO ₄ 0.5 M	H ₂ SO ₄ 0.7 M	H ₂ SO ₄ 1 M	H ₂ SO ₄ 2 M
dV/dt [V/s] (primeros 10")	3.37	3.54	2.97	2.90	1.58
T _{70 v} [s]	58	45	44	60	510

La naturaleza química del electrolito empleado tiene una influencia importante en el espesor máximo alcanzado de la capa de óxido durante el proceso de anodizado. La estabilidad de las películas pasivas formadas en Ti-6Al-4V en soluciones ácidas es notablemente superior a las películas pasivas naturales formadas por aire (Lewandowska et al., 2007). En medios no muy agresivos (ácidos diluidos o medios básicos a bajas temperaturas), donde la capa no se disuelve parcialmente, el flujo de corriente se bloquea generándose un espesor finito de aproximadamente 100 nm (Diamanti, 2007; Narayan et al., 2007). Sin embargo, aquellos electrolitos donde el óxido si se disuelve, se pueden ir formando recubrimientos unos sobre otros con mayor facilidad, alcanzando espesores de hasta 800 nm y de hasta 2 μm cuando el medio presenta iones de flúor.

En el estudio realizado por Sul et al. (2001) se observó que los electrolitos alcalinos producen un voltaje de formación anódico, constante de crecimiento de óxido (nm/V), eficiencia de corriente (nm·cm²/°C) y velocidad de formación de óxido anódico (nm/s) menor en comparación a los electrolitos ácidos. Además, durante la oxidación anódica se observó una mayor formación de gas (O₂ y H₂) en los electrodos, lo que contribuye a reducir la eficiencia del crecimiento de óxido anódico (Sul et al., 2001). Es por ello por lo que, en los procesos de producción en masa sea recomendable el uso de un sistema de agitación para la eliminación de las burbujas de gas atrapada en la superficie del ánodo. Con ello se evita que se reduzca la superficie del ánodo que participa en la reacción electroquímica, lo que a su vez tendrá efectos en forma de aumento de densidad de corriente y favoreciendo la cinética de reacción.

4.1.3 Voltaje

En el proceso de anodizado, el voltaje tiene una tendencia lineal con respecto al espesor de la capa de óxido formado para un mismo electrolito. De hecho, los potenciales bajos (1-130V) permiten la obtención de un óxido amorfo suave, cuyo color cambia en función del grosor y, en consecuencia, del voltaje aplicado (fig. 49). Esta relación entre el color y el espesor del óxido depende en gran medida del proceso de anodización y de la naturaleza del electrolito (A. Karambaksh et al., 2012; Kuromoto et al., 2007; S. Van. Gilsa et al., 2004).

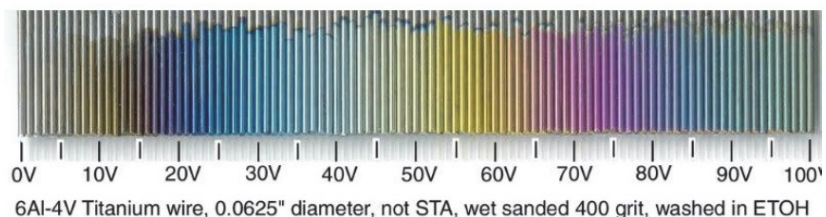


Figura 49. Aspecto de la superficie anodizada en función del voltaje (Dennis et al., 2003)

Para potenciales superiores a 100 V y densidades de corriente superiores a 400 A/m², hay evidencias de apariciones de arcos eléctricos locales que pueden formar cráteres sobre la superficie, lo que se conoce como fenómeno *Anodic Spark Desposition* (ASD) (fig. 50).

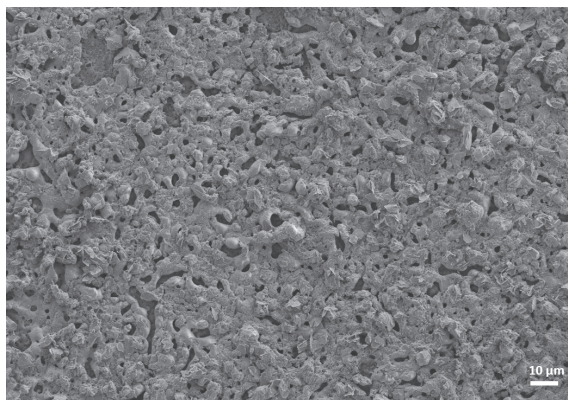


Figura 50. Cráteres formados por arcos eléctricos (elaboración propia)

4.1.4 Relación de superficie de ánodo a cátodo

La relación de superficie entre ánodo y cátodo es directamente proporcional al voltaje de formación anódico y a la velocidad de formación del óxido anódico, independientemente del electrolito utilizado. El estudio llevado a cabo por Sul (2001) demuestra que el aumento del 200% de área de superficie de ánodo a cátodo pueden hacer aumentar la eficiencia de corriente (nm.cm²/C) y la tasa de formación anódica (nm/s) hasta aproximadamente un 540%, además de la constante de crecimiento de óxido (nm/V).

La baja relación superficial entre cátodo y ánodo reduce la cinética de reacción. Con el aumento de los tiempos de oxidación electrolítica, se forman más defectos en el recubrimiento de óxido, que conduce a la evolución de oxígeno y, por lo tanto, a la oxidación química en los poros generando defectos cosméticos en las piezas (R. Narayanan et al., 2007).

4.2. Recubrimiento nanotubular mediante oxidación anódica

Masuda y Fukuda (1995) fueron pioneros en la obtención de recubrimientos porosos con morfología nanotubular. Demostraron que bajo ciertas condiciones de anodizado (electrolito, voltaje y tiempo) eran capaces de obtener estructuras hexagonales a escala nanométrica en un sustrato de aluminio. Zwillling *et al.*, (1999) observaron por primera vez que era posible obtener estructuras nanotubulares en un sustrato de titanio, empleando un electrolito compuesto por HF y ácido crómico. En los años siguientes, Macak *et al.*, (2007) estudiaron la influencia del pH del electrolito y el empleo de electrolitos orgánicos en la formación de nanotubos con elevadas longitudes.

La oxidación electroquímica, entre estas técnicas, ha centrado el interés de los investigadores, dado que permite obtener una capa superficial de óxido de titanio con estructura nanotubular, de forma rápida y con reducido coste (Bauer *et al.*, 2011; Berger *et al.*, 2011; Ferreira *et al.*, 2013; Minagar *et al.*, 2012).

El mecanismo básico para la formación de los nanotubos está compuesto por dos procesos, el primero es el ataque químico y el segundo es la disolución química. El mecanismo comienza con la formación de una capa inicial de óxido en la superficie de la aleación de titanio, debida a la interacción de Ti^{4+} y los iones O^{2-} . Sigue con la aparición del fenómeno de corrosión por picadura; éste se produce por la disolución localizada de los iones F^- . Las picaduras en la superficie del implante se convierten en poros de mayor tamaño, este crecimiento ocurre por el desplazamiento de la capa de óxido hacia el interior (fig. 51). El avance de esta oxidación selectiva, que separa unas picaduras de otras, permite la formación de los nanotubos (Minagar *et al.*, 2012).

Los electrolitos que presentan iones flúor permiten disolver el óxido de titanio, formándose el complejo de hexafluoruro de titanio (TiF_6^{2-}), estable en agua. El campo eléctrico aplicado reduce la unión entre el titanio y el oxígeno, facilitando la disolución del óxido y la formación del hexafluoruro de titanio.

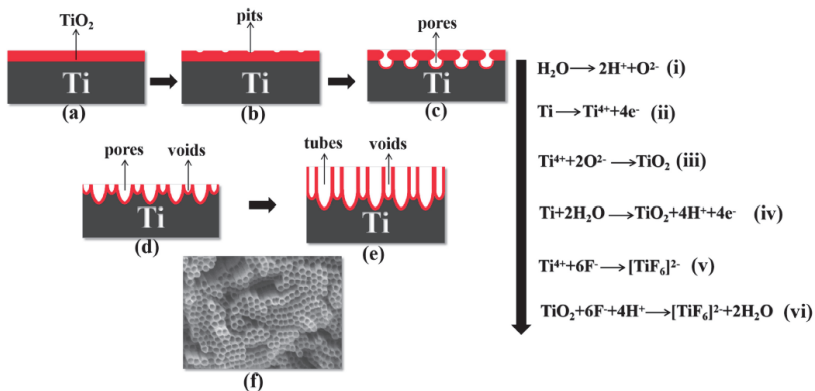


Figura 51. Formación de nanotubos de TiO_2 . A) Formación del óxido de titanio compacto. B) Formación de picaduras en la capa compacta. C) Formación de poros. D) Formación vacíos. E) Formación de los tubos. F) Superficie nanotubular (Cao *et al.*, 2021)

Las reacciones de las ecuaciones siguientes, representan el proceso de oxidación del titanio cuando se aplica un campo eléctrico. La diferencia de potencial aplicado controla la tasa de migración de iones de titanio entre la interfase metal y su correspondiente óxido.

La reacción global de oxidación del titanio aparece resumida en la ecuación 8:



La aplicación del campo eléctrico permite incrementar la tasa de liberación de cationes de titanio desde el sustrato hacia el electrolito, estos cationes reaccionan con los aniones de flúor y forman el complejo de hexafluoruro de titanio. Los aniones de oxígeno e hidróxido formados por la disociación del agua, así como los iones de flúor, migran hacia el ánodo (la muestra de titanio). Mientras que en la superficie del cátodo se forman burbujas de hidrógeno. La disociación del agua en iones está provocada por el campo eléctrico generado por la diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo (fig. 51).

La introducción de iones de flúor en el electrolito presenta la capacidad de disolver la capa hidratada de titanio ($\text{Ti}(\text{OH})_4$) y su correspondiente óxido (TiO_2), así como la de reaccionar con los cationes de titanio liberados por acción del campo eléctrico, formándose el complejo de hexafluoruro de titanio (TiF_6^{2-}) (fig. 52).

El crecimiento del espesor de la capa de óxido está gobernado por el transporte de iones a través de la capa de óxido. Donde en un sistema al que se le esté aplicando un voltaje constante, se produce una reducción de la transmisión de iones a medida que crece la capa de óxido, hasta llegar a producir un estado en que este fenómeno es limitante. La disminución de la transferencia de iones lleva a una caída exponencial de la densidad de corriente, alcanzándose un espesor de capa de óxido finito.

En presencia de iones de flúor el proceso de anodizado presenta varias reacciones adicionales. Los iones de flúor tienen la capacidad de formar complejos de $[\text{MeF}_6]^{2-}$, de acuerdo con la figura 52, solubles en agua.

Además, estos iones presentan un radio menor que el de O^- siendo capaces de transportarse a través de la capa de óxido, cuando es aplicado un campo eléctrico, reaccionando con los cationes del metal, tal y como se muestra en la figura 52. Ambos fenómenos descritos, provocan un ataque químico continuo o disolución de la capa de óxido, modificando y reduciendo el crecimiento de la capa de óxido.

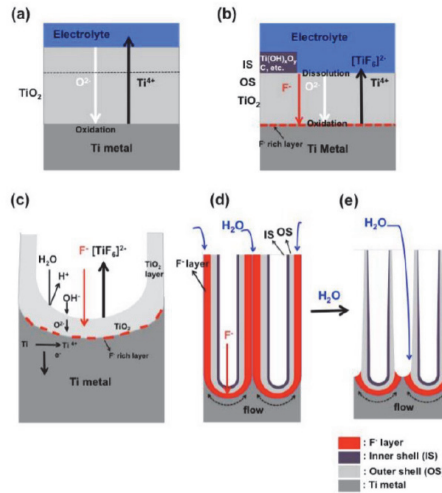
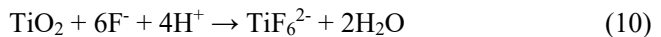


Figura 52. Esquematación del anodizado de titanio (*H. Yoo et al., 2018*).

El hecho que el espesor de la capa de óxido y la densidad de corriente alcancen un valor límite, tras un cierto tiempo de exposición, se puede explicar porque el sistema, donde compite la formación de la capa de óxido y la disolución de esta por iones de flúor, ha alcanzado un estado estacionario (fig. 51a). Alcanzado este estado, la capa de óxido con morfología de nanotubos sigue creciendo a través del sustrato del metal sin aumentar el espesor de la capa de óxido (fig. 51b). La justificación de la formación de este complejo fluorado de titanio (ΔG_f de $TiF_6^{2-} = 2118$ kJ/mol) en vez de su correspondiente óxido (ΔG_f de $TiO_2 = 821,3$ kJ/mol), se debe a que este primer elemento presenta una energía libre de Gibbs de formación superior, lo que provoca que se forme este primer elemento de forma espontánea y estable (*Regonini et al., 2013*).

Por lo tanto, la formación de los nanotubos de titanio en un electrolito que contiene iones flúor y donde se aplica un campo eléctrico queda justificado por las siguientes reacciones:



4.2.1 Control de las dimensiones de los nanotubos

Las dimensiones, morfología y estructura de los nanotubos de óxido de titanio pueden ser controladas durante su proceso de fabricación. Estas características dependen de los parámetros electroquímicos (rampa y potencial de anodización), de la naturaleza del electrolito (composición, concentración, pH y temperatura de la solución) y de las características del sustrato (composición química, estructura) (*Kim et al., 2013; Ossowska et al., 2014*).

El diámetro de los nanotubos aumenta al incrementar el voltaje (Bauer *et al.*, 2011; Tan *et al.*, 2012). El tiempo de anodizado influye sobre el espesor de la capa de nanotubos (Kim *et al.*, 2011). El pH influye sobre la capacidad de hidrólisis del electrolito sobre la capa de óxido de titanio. La mayor tasa de disolución se produce con los valores más bajos de pH, obteniéndose nanotubos con mayor longitud y con morfología homogénea (Minagar *et al.*, 2012).

El fluoruro de sodio se disocia completamente en agua, donde los iones de flúor forman ácido fluorhídrico e iones de OH⁻. La constante de disociación (K_{a1}) del ácido fluorhídrico es de $6,8 \times 10^{-4}$, menor en comparación con la del ácido fosfórico. La presencia de este ácido, más fuerte, evita la disociación del ácido fluorhídrico y por lo tanto evita que la disolución química sea demasiado fuerte, permitiendo el crecimiento de la matriz de nanotubos (Das *et al.*, 2009). Mediante el empleo de sales fluoradas, como es el caso de NaF, se reduce la acidez del electrolito acuoso y con ello se pueden obtener nanotubos con mayores longitudes, ya que la tasa de disolución química del óxido de titanio se ha reducido.

El valor del pH tiene influencia en la solubilidad del electrolito, así como en la capacidad de hidrólisis de la capa de óxido. El tiempo necesario para la formación de los nanotubos aumenta al incrementar el valor del pH (Cai *et al.*, 2006). Cai *et al.* (2006) demostraron que a un pH ligeramente ácido se mejora la forma de los nanotubos obtenidos por oxidación anódica. Choe *et al.*, (2009) indicaron que a medida que se incrementa el contenido de Zr en las aleaciones ternarias de titanio, del sistema Ti-30Ta-xZr, la distancia entre nanotubos aumenta. La interpretación que realizaron los autores de este fenómeno es que los nanotubos se empiezan a formar en los sitios con mayor concentración de titanio de la superficie de óxido metálico, esto es debido a las diferencias de energía de unión que existe entre los óxidos de Ti, Ta y Zr. En segundo lugar, la formación de los nanotubos tiene lugar en zonas donde el contenido de Ta y Zr es más elevado. Este fenómeno puede ser explicado por las diferencias de velocidad de disolución.

Los electrolitos orgánicos poseen un contenido de oxígeno menor si se compara con los electrolitos acuosos. Estos tipos de electrolitos, como pueden ser los compuestos por NH₄F y glicerol, presentan una menor constante de difusión y este factor tiene influencia en el fenómeno de corrosión por picadura y en la velocidad de disolución de la capa de óxido. Donde la viscosidad del electrolito tiene una gran influencia es en la constante de difusión. Este tipo de electrolito presenta la problemática asociada de la eliminación del electrolito en etapas posteriores de limpieza y el mayor tiempo de anodizado para la obtención de nanotubos. El primer motivo produce que los posibles restos viscosos tengan un impacto negativo en etapas posteriores de deposición de elementos bioactivos, como pueden ser el fosfato de calcio o la hidroxiapatita. Mientras que, para el segundo motivo, mayores tiempos de anodizado, incrementan el tipo de ciclo para la obtención del tratamiento superficial y por lo tanto aumenta el coste de éste.

4.2.2 Modificación de la capa de óxido de titanio

Que la estructura cristalina de la capa de óxido pueda ser amorfa o cristalina, depende principalmente de los parámetros electroquímicos seleccionados, entre los que destacan el potencial aplicado, el tiempo y la rampa. Se ha reportado que con voltajes inferiores a 20 V la estructura obtenida es amorfa, mientras que a voltajes superiores se alcanzan estructuras cristalinas (*Jang et al.*, 2009).

La fase anatasa del óxido de titanio juega un papel muy importante en la tasa de proliferación celular. El empleo de un tratamiento térmico tras el proceso de anodizado electroquímico, permite cambiar la estructura cristalina de los nanotubos, pasando de amorfa a anatasa o rutilo en función de la temperatura empleada. Se mejora así la biocompatibilidad de la superficie del implante, ya que el cambio de estructura cristalina permite incrementar la resistencia a la corrosión de los nanotubos y evitar que estos se disuelvan fácilmente en los fluidos del cuerpo (*W. Kim et al.*, 2013).

Jang et al., (2009) indicaron que los nanotubos de titanio pueden transformarse de amorfos a estructura anatasa a temperaturas superiores a 300 °C, y en una mezcla de anatasa y rutilo a una temperatura superior a 450 °C. Los tratamientos térmicos donde se alcanzan temperaturas superiores a los 650 °C, tienen efectos adversos en la estabilidad estructural de los nanotubos. Al sobrepasar esta temperatura la elevada área superficial de los nanotubos provoca que se alcance el estado sólido de sinterizado, lo que conlleva un crecimiento de grano, densificación y un posible derrumbe o colapso de los nanotubos.

La inclusión de elementos aleantes como el niobio o tántalo en la capa de óxido de titanio incrementa la temperatura de transformación cristalina de anatasa a rutilo, e incrementa la temperatura en la que colapsan los nanotubos (*Macak et al.*, 2007).

Anatasa, rutilo y brookita son las tres estructuras cristalinas más comunes del óxido de titanio. Un elevado número de estudios han probado que este tipo de estructuras presentan un efecto positivo en el crecimiento celular, mejorando la adhesión, proliferación y diferenciación de los osteoblastos, por lo que es recomendable realizar un tratamiento térmico a los nanotubos para su empleo en materiales para implantes. *Yu et al.*, (2010) y *Bai et al.*, (2011) llevaron a cabo diferentes tratamientos térmicos para evaluar el crecimiento de los osteoblastos en nanotubos con diferentes estructuras cristalinas. Los resultados mostraron que el crecimiento celular en la superficie de los nanotubos seguía la siguiente tendencia anatasa-rutilo > anatasa puro > amorfo. El tratamiento térmico para la obtención de la estructura cristalina en los nanotubos también es útil para eliminar las toxinas, como puede ser el propio flúor, que permanecen en la superficie de la aleación y que pueden ser tóxicas para el huésped.

4.3. Modificación de la mojabilidad de las superficies de TiO₂

La mojabilidad de la superficie de un implante influye en el comportamiento celular en las primeras etapas de osteointegración. Los cambios en la interacción entre las proteínas y la superficie del implante influyen en la adhesión de los osteoblastos.

La mojabilidad de un líquido en una superficie se determina mediante la energía superficial, que depende de parámetros físicos como la rugosidad, y parámetros químicos, como la composición de la superficie del sólido. Las mediciones del ángulo de contacto permiten estudiar la influencia de la aleación de titanio de partida y de su acabado superficial (arenado, grabado ácido, anodizado, etc.) en el comportamiento de la mojabilidad. La mojabilidad de una superficie depende de la interacción entre el líquido y la superficie de titanio. El estudio de los ángulos de contacto, formados por los cuatro líquidos patrón de diferente naturaleza y polaridad, permite realizar un cálculo de la energía superficial del sustrato con diferentes acabados superficiales. Las superficies que presentan un ángulo de contacto superior a 150° son normalmente clasificadas como superhidrofóbicas, mientras que las superficies que presentan un ángulo de contacto inferior a 90° se clasifican como hidrofílicas.

La modificación de la energía superficial y la mojabilidad de los biomateriales representan un efecto clásico empleado para alterar las interacciones celulares con la superficie del implante. La tabla 6 resume los ángulos de contacto medidos por J. Lario *et al.*, (2019) en los diferentes acabados superficiales y los compara con los resultados reportados por otros autores (K. Das *et al.*, 2007; Le Guehennec *et al.*, 2008; M. Herrero *et al.*, 2013). Le Guehennec *et al.*, (2008) estudiaron el ángulo de contacto para diferentes acabados superficiales en las aleaciones de titanio. Estos acabados superficiales presentaban diferente grado de rugosidad, en función del tipo de tratamiento superficial empleado.

Las superficies menos rugosas eran las muestras con un acabado pulido, incrementándose la rugosidad con el arenado empleando dos tipos de material (alúmina y fosfato de calcio bifásico) y por arenado/grabado con ácido (SLA). De este estudio se puede conocer que la superficie más hidrofóbica era la del acabado comercial SLA, mientras que las muestras arenadas con alúmina era las más hidrofílicas.

Tabla 6. Ángulos de contacto en agua, energía superficial y rugosidad de diferentes acabados superficiales en aleaciones de titanio (*elaboración propia*)

Acabado superficial	Ángulo de contacto en agua (°)	Energía superficial (mJ/m ²)	Rugosidad Ra (µm)
Ti CP Pulido (K. Das <i>et al.</i> , 2007)	-	74 ±0.2	0,0001
Ti CP Desbastado (Le Guehennec <i>et al.</i> , 2008)	61 ±1	49 ±0.7	0.16
Ti CP Desbastado (M. Herrero <i>et al.</i> , 2013)	66 ±5	43 ±1.5	0.33
Ti6Al4V ELI Desbastado	72 ±9	40	0.69
Ti35Nb10Ta Desbastado	47 ±1	50	0.03
Ti CP Grabado con ácido H ₂ SO ₄ (K. Das <i>et al.</i> , 2007)	-	56 ±0.5	0,00145
Ti CP Grabado con ácido HF (K. Das <i>et al.</i> , 2007)	-	77 ±1.1	0,00415
Ti CP Grabado con ácido H ₃ PO ₄ (K. Das <i>et al.</i> , 2007)	-	101 ±1.1	0,00075
Ti CP Grabado con ácido (M. Herrero <i>et al.</i> , 2013)	67 ±7	66	1.69
Ti6Al4V ELI Grabado con ácido	111 ±14	42	0.39
Ti CP Arenado Alumina (Le Guehennec <i>et al.</i> , 2008)	30 ±7	63 ±0.7	1.88
Ti CP Arenado Alumina (M. Herrero <i>et al.</i> , 2013)	75 ±5	43 ±1.2	4.74
Ti CP Arenado Hidroxiapatita (Le Guehennec <i>et al.</i> , 2008)	57 ±2.2	50 ±1.9	2.50
Ti CP Arenado + Grabado Ácido (Le Guehennec <i>et al.</i> , 2008)	134 ±1	13 ±0.3	2.06
Ti CP Arenado + Grabado Ácido (M. Herrero <i>et al.</i> , 2013)	82 ±5	43 ±2.0	4.23
Ti6Al4V ELI Nanotubos 15V	139 ±5	51	0.78
Ti35Nb10Ta Nanotubos 15V	140 ±5	80	1.16

La adsorción de proteínas en la superficie de los implantes, que tiene un efecto directo sobre la adhesión celular, se ve fuertemente influenciada por la energía superficial (Mendonça *et al.*, 2008). La topografía de escala nanométrica es la forma de alterar la interacción de las proteínas con la superficie del material. Por lo tanto, es de gran interés para el campo de los biomateriales ajustar la mojabilidad de la superficie de los recubrimientos de TiO₂, con morfología nanotubular, ya que esta propiedad puede tener influencia en la tasa de osteointegración de los implantes. Los resultados reportados por Elias *et al.*, (2008) muestran como el incremento del área superficial de los implantes aumenta la adhesión de los osteoblastos y mejora la mojabilidad de las superficies.

Otras investigaciones previas se han centrado en el estudio de la mojabilidad y del crecimiento celular en la superficie de los nanotubos, sin pararse a explicar el fenómeno que produce que los nanotubos presenten un bajo ángulo de contacto (Chennell *et al.*, 2013; Çalışkan *et al.*, 2014). La reducción del ángulo de contacto en agua de las muestras irradiadas con luz ultravioleta corresponde a superficies con elevada mojabilidad o propiedades hidrofílicas. Wang *et al.*, (1998) indican, en sus trabajos, que el ángulo de contacto en agua de las superficies de TiO₂ varía tras haber sido almacenadas en la oscuridad o tras irradiarse con luz UV. Estas superficies de TiO₂ presentaron un ángulo de contacto de 15° tras haberse formado. Después de haberse almacenado durante un periodo de 2 meses el ángulo de contacto se incrementa hasta los 72°. Finalmente, tras iluminarse con luz UV se reduce hasta los 0°. La formación de una superficie hidrofílica está producida por la formación de defecto de Ti³⁺, fotoinducida al irradiar la superficie con luz UV.

Wang *et al.*, (1998) demostraron por medio del estudio de los espectros de adsorción (FTIR) que la irradiación ultravioleta incrementa la banda asignada a los grupos hidroxilos del agua disociada (3695 cm⁻¹), lo que se traduce en una mayor cantidad de agua disociada adsorbida en la superficie del material y en una reducción del ángulo de contacto. El mecanismo aceptado para la hidrofílicidad fotoinducida en las superficies de óxido de titanio comienza por la absorción de los fotones de UV que genera electrones en la banda de conducción y vacantes en la banda de valencia. Estos electrones en la banda de conducción reducen los cationes de titanio Ti⁴⁺ a Ti³⁺, las vacantes de electrones migran a la superficie de TiO₂, donde oxidan los puentes de unión a los aniones de O²⁻. Esta última reacción provoca la expulsión de un átomo de oxígeno, seguido por la absorción de una molécula de agua en lugar de la vacante de oxígeno resultante, que produce la creación de grupos de hidroxilos en la superficie y el aumento de la hidrofílicidad de la superficie (Liu *et al.*, 2012).

El ángulo de contacto en agua se incrementa significativamente al aumentar la rugosidad de la superficie. Inicialmente la superficie desbastada presenta un ángulo de 72°, tras el tratamiento ácido el ángulo se incrementa a 111° por efecto de la microrrugosidad del tratamiento ácido y finalmente en las muestras, donde se ha obtenido una topografía nanotubular mediante oxidación anódica, se obtienen valores promedio de 130° (tabla 6). El mayor grado de hidrofobicidad de las superficies anodizadas puede estar explicado por la morfología de los nanotubos. El tratamiento superficial de oxidación anódica permite obtener nanotubos con diámetros entre 60 – 160 nm en función del voltaje empleado. Esta topografía superficial incrementa la probabilidad de que el aire pueda quedarse atrapado en el interior de los nanotubos y por debajo de la gota del líquido, alcanzándose el estado de Cassie-Baxter (Giacomello *et al.*, 2012).

Es de gran interés, para el campo de los biomateriales, ajustar la mojabilidad de la superficie de los recubrimientos de TiO_2 con morfología nanotubular, ya que esta propiedad puede tener influencia en la tasa de osteointegración de los implantes. El presente estudio realizado en la aleación de titanio ha tenido en cuenta la influencia que tiene el almacenaje en la oscuridad de los recubrimientos nanotubulares sobre la hidrofiliidad de las superficies.

Los resultados reportados por *Lario et al.*, (2018) muestran que el almacenaje en la oscuridad de aleaciones de titanio con recubrimientos nanotubulares tiene efecto sobre la hidrofiliidad de las superficies. Este tipo de recubrimiento con rugosidad a escala nanométrica incrementa el ángulo de contacto en agua a valores superiores a 130° , duplicando el obtenido por *Wang et al.*, (1998). Todas las muestras fueron almacenadas en la oscuridad durante un periodo de dos semanas, con el objetivo de simular las condiciones de almacenaje de un implante comercial. Tras evaluar el ángulo de contacto de las muestras almacenadas en la oscuridad, las muestras anodizadas fueron irradiadas con luz ultravioleta y se volvió a medir el ángulo de contacto en agua. Los elevados valores de ángulo de contacto encontrados en las muestras con topografía nanotubular y almacenadas en la oscuridad pueden explicarse por la elevada hidrofobicidad debido al estado de Cassie-Baxter. Este fenómeno provoca que el líquido no penetre en el interior de los nanotubos, y por consiguiente se produce una interfase compuesta por sólido y vapor. Además, otro factor que incrementa el ángulo de contacto es la hidrofiliidad no fotoinducida por el TiO_2 .

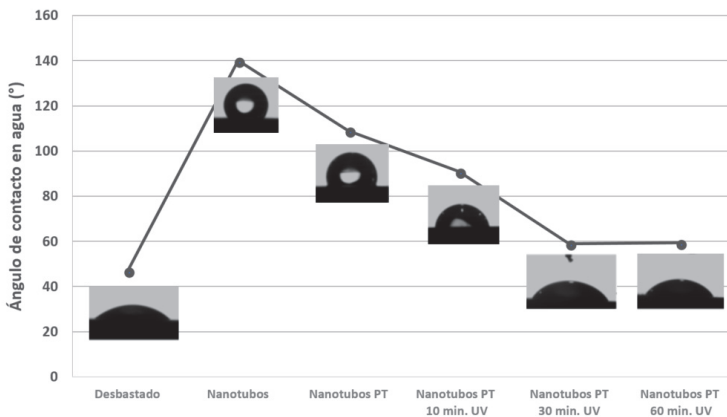


Figura 53. Evolución del ángulo de contacto en agua para tratamiento superficial de nanotubos obtenidos a 15V y 45 min en la aleación de Ti35Nb10Ta (*J. Lario et al.*, 2018)

Tras evaluar el ángulo de contacto de las muestras almacenadas en la oscuridad, las muestras con topografía nanotubular se irradiaron con luz ultravioleta, a diferentes tiempos de exposición: 10 min, 30 min y 60 min. La figura 53 recopila las mediciones del ángulo de contacto en agua en función del tratamiento superficial y el tiempo de exposición a la lámpara de mercurio.

En esta figura se observa la disminución del ángulo de contacto en las muestras nanotubulares de Ti-35Nb-10Ta tras haberse irradiado con luz ultravioleta. Inicialmente la superficie desbastada presenta un valor promedio de 47° , tras realizarse el tratamiento superficial de oxidación anódica y almacenarse en la oscuridad durante dos semanas el ángulo de contacto se incrementa a valores superiores a 100° . Cuando las muestras nanotubulares se irradian con luz ultravioleta el ángulo de contacto del agua se reduce en función del tiempo de exposición, hasta alcanzar un estado estacionario transcurridos 30 minutos de exposición, donde el ángulo disminuye hasta 60° . *Liu et al.*, (2012) demostraron que mediante la irradiación UV es posible modificar la mojabilidad de una superficie nanoestructurada, pasando de superhidrofóbica a superhidrofílica.

Por lo tanto, el cambio estructural que se produce en la superficie de TiO_2 tras haber sido iluminada con luz UV juega un papel importante en la mojabilidad de las superficies de las aleaciones de titanio con morfología nanotubular para su empleo como biomateriales. Ajustar la mojabilidad de la superficie de los recubrimientos de TiO_2 con morfología nanotubular es de gran interés para el campo de los biomateriales, ya que esta propiedad tiene una gran influencia en la tasa de osteointegración de los implantes. La irradiación con luz UV puede producir que las superficies de TiO_2 con morfología nanotubular pasen de ser hidrofóbicas/superhidrofóbicas a hidrofílicas/superhidrófilas.

4.4. Implicaciones en la osteointegración

Los materiales nanoestructurados proporcionan unos nuevos tipos de interacción entre la superficie del implante y las células, debido principalmente al incremento del área superficial y su topografía la cual permite el anclaje del nuevo hueso en el interior de los nanotubos.

Estudios *in vitro* han demostrado que las superficies con capas de óxido de titanio, que presentan geometría de nanotubos, mejoran el crecimiento celular y el crecimiento óseo. La morfología de los nanotubos de titanio, definida por una elevada nanorrugosidad, elevada energía superficial y bajo ángulo de contacto mejoran significativamente el anclaje de las células en el implante (*Das et al.*, 2009). El aumento de la rugosidad en la superficie del implante mejora la mojabilidad, favoreciendo la fijación de las células mediante la formación de contactos locales y la absorción de proteínas. Con el tiempo estos implantes con mayor rugosidad se fijan mejor en el lecho del implante, este fenómeno se produce porque el hueso crece dentro de irregularidades de la superficie.

Según la investigación llevada a cabo por *Brammer et al.*, (2009) las superficies nanoestructuradas de óxido de titanio están compuestas directamente a partir de la capa de óxido de titanio primario, pudiéndose eliminar la tendencia a delaminarse como ocurría en el caso de los recubrimientos bioactivos. *Sista et al.*, (2013) observaron un incremento de la adhesión y crecimiento celular en las superficies anodizadas con

respecto a las superficies grabadas con ácido o superficies pulidas. *Das et al.*, (2009) demostraron que las superficies de titanio CP con una morfología de nanotubos muestran una mejor adhesión y crecimiento de osteoblastos humanos, así como una excelente morfología para el anclaje de filopodios. *Brammer et al.*, (2009) demostraron que, mediante el control de la nanotopografía de las capas de óxido de titanio, obtenidas con diámetros con valores próximos a 100 nm, se induce a la adhesión de células con formas elongadas (razón 11:1), que incrementan la habilidad para la formación del hueso.

Salou et al., (2015) realizaron un estudio comparativo de osteointegración de diferentes acabados superficiales en implantes en fémures de conejos (fig. 54). Se comparaba implantes mecanizados (MA), implantes arenados con alúmina y atacados con ácido (MICRO) y nanoestructurados (NANO).

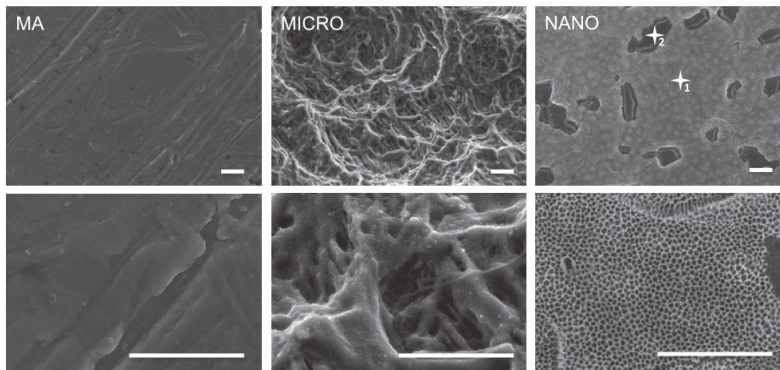


Figura 54. Superficie de aleaciones de titanio en función de su tratamiento superficial, mecanizado (MA), arenado con alúmina y grabado ácido (MICRO) y nanoestructurado (NANO) (*Salou et al.*, 2015)

La superficie de los implantes MICRO presentaban una superficie compuesta por microcavidades, con una rugosidad media de 1,5 μm (fig. 54). El grabado ácido se realizó con una mezcla de HCl (37 wt. %), H₂SO₄ (95 wt. %) y agua destilada con ratio 2:1:1 a 80°C durante 5 min. Mientras que las superficies NANO estaban compuestas por una matriz regular de nanotubos, de 37 nm de diámetro y 160 nm de longitud, donde tanto los implantes MA, como los NANO, presentaban una rugosidad media de 0,5 μm . Los resultados de los ensayos de extracción, contacto implante-hueso y crecimiento de hueso indican que las superficies con una matriz de nanotubos (105 Nw) presentan una mejor osteointegración en el hueso que los implantes con superficies arenadas y grabadas con ácido (80 Nw), y mucho mejor que los implantes simplemente mecanizados (37 Nw).

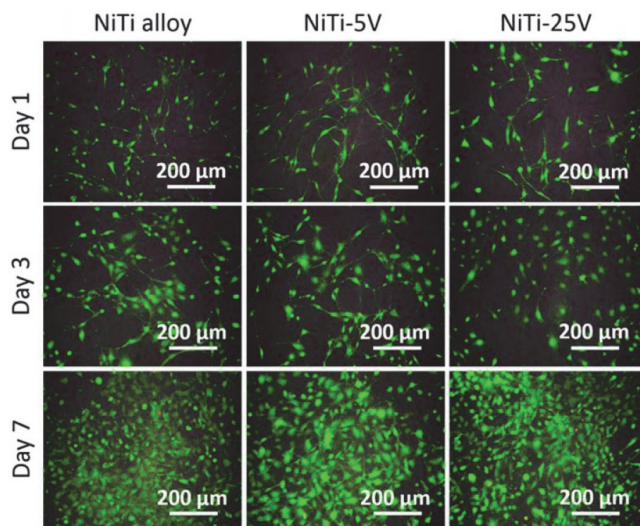


Figura 55. Ensayo de crecimiento celular MC3T3 en función del acabado superficial (R. Hang et al., 2014)

Bjursten et al., (2010) reportaron, en un estudio realizado en conejos, que la resistencia a la fractura de los implantes de Ti CP, así como la cantidad de hueso en contacto con el implante, era prácticamente cuatro veces superior en los implantes con nanotubos que en los arenados. Lo que se traduce en una mayor zona cubierta por hueso en la superficie del implante (fig. 55).

La formación de este recubrimiento de TiO_2 con morfología nanotubular puede incrementar la tasa de osteointegración por medio del aumento de la superficie específica del implante. Así, la capa nanotubular de TiO_2 puede interactuar con el agua formando grupos Ti-OH y estos sirven como puntos de anclaje de los iones de calcio y favorecen la formación del hueso. Los grupos Ti-OH reaccionan con los iones de Ca^{2+} , creando una carga positiva en la superficie, donde los grupos fosfato puede anclarse, formándose fosfato de calcio amorfo que incrementa la tasa de crecimiento óseo (Das et al., 2007).

5. Deposición de hidroxiapatita

En la actualidad existen diferentes procesos para obtener un recubrimiento de fosfato de calcio en las aleaciones de titanio. Entre ellos podemos destacar el plasma espray, las reacciones sol-gel, la deposición pulsada por láser y la deposición electroquímica.

Los recubrimientos de materiales cerámicos, como la hidroxiapatita, se emplean para acelerar el proceso de regeneración del hueso en superficies de implantes que se consideran bioinertes, ya que químicamente y cristalográficamente presentan una semejanza con el hueso. Este tipo de recubrimiento mejora la osteointegración en las fases iniciales de implantación.

En cuanto a la composición del hueso podemos decir que éste está formado por una parte inorgánica (la hidroxiapatita) y otra orgánica (colágeno), ambas partes se puede considerar dentro del rango de los materiales a escala nanométrica. Por lo tanto, la próxima generación de acabados superficiales que favorezca las interacciones entre hueso e implante tiene que presentar una escala nanométrica que genere un crecimiento acelerado del hueso (*Bjursten et al.*, 2010).

Las aleaciones de titanio con un tratamiento superficial pueden ser considerado como osteoconductor. Pero como estos acabados superficiales no promueven activamente el desarrollo de nuevo tejido, no pueden ser considerados como osteoproducidos. Es conocido que ciertas cerámicas bioactivas, entre las que se encuentra la hidroxiapatita (HA) o el fosfato de tricalcio $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (TCP), tienen la capacidad de unirse de forma fuerte y estable al hueso, comportamiento vinculado a procesos que facilitan la aposición ósea en sus superficies. Los materiales bioactivos, como HA o 45S5, promueven el anclaje y crecimiento de las células en la superficie del implante, por lo que pueden ser considerados como osteoconductivos.

5.1. Plasma spray

Paralelamente a los tratamientos superficiales (arenado, grabado ácido, etc.) se han desarrollado recubrimientos mediante plasma spray con materiales bioactivos, como la hidroxiapatita o fosfato de calcio, para mejorar la biocompatibilidad de las superficies de titanio.

Lind *et al.* (1999) investigaron las diferencias que presentan los recubrimientos TCP y HA en las primeras etapas de osteointegración (fig. 56). El sustrato de partida que utilizó fue el Ti-6Al-4V arenado, donde el recubrimiento cerámico se aplica utilizando la técnica de plasma spray. Ambos recubrimientos son comercializados, el primero de ellos por DePuy y el recubrimiento con HA es comercializado por Biomet. Los implantes con el recubrimiento HA presentaban una carga para separarlo del hueso 10 veces superior a la del recubrimiento con TCP, indicando un mayor grado de anclaje y de osteointegración. En este mismo estudio se observó cómo los implantes recubiertos con TCP se reabsorbían tras periodos superiores a 6 semanas, mientras que para el mismo periodo el recubrimiento de HA no sufría ningún cambio.

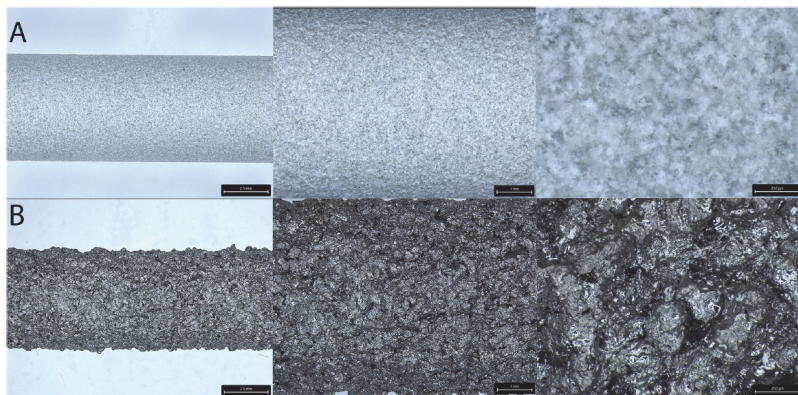


Figura 56. Micrografía implante en función del material empleado en el proceso de plasma spray. a) Implante recubierto de hidroxiapatita. b) Implante recubierto de titanio (Walsh *et al.*, 2020)

Aunque estos recubrimientos superficiales presentan una elevada área superficial y bioactividad, tienden a delaminarse en la interfase entre el implante y el hueso debido a la diferencia de espesor y propiedades entre la capa de óxido de titanio y el recubrimiento bioactivo. La adhesión del recubrimiento de CaP al sustrato de titanio es pobre por las diferencias entre el módulo elástico y el coeficiente de expansión térmica que hay entre ambos materiales. Estas diferencias generan tensiones interfaciales que pueden provocar el fallo del recubrimiento (fig. 56).

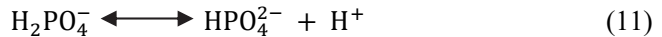
5.2. Sol-gel

Los recubrimientos superficiales de hidroxiapatita mediante las técnicas sol-gel o disolución coloidal, fueron desarrollados en la época de los años 90. La deposición de hidroxiapatita se consigue al sumergir el titanio en una o varias disoluciones de fluido biológico simulado, con el objetivo de una capa de apatítica en su superficie.

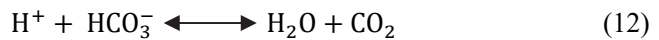
Das et al., (2007) remarcaron que el óxido de titanio al reaccionar con medios acuosos forma grupos Ti-OH, estos grupos sirven como puntos de unión y favorecen la deposición de cristales de hidroxiapatita. La reacción de los grupos de Ti-OH con el medio acuoso modifica las cargas de la superficie del implante de titanio. Las cargas negativas de los grupos OH⁻ interaccionan con las cargas positivas de los iones Ca²⁺, uniéndose y dejando las superficies cargadas positivamente. Posteriormente, esta superficie interacciona con los grupos fosfato y forma fosfato de calcio amorfo. Estos fosfatos de calcio depositado en la superficie pueden servir como precursores para la formación del hueso.

Sumergir los implantes en una solución que contiene iones de fosfato y calcio induce el proceso de precipitación de fosfatos de calcio y la formación de un recubrimiento bioactivo. *Paz et al.*, (2011) explicaron el fenómeno de precipitación y formación de un recubrimiento de hidroxiapatita sobre titanio puro mediante el

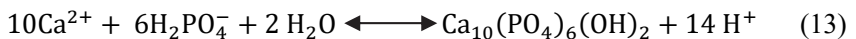
proceso sol-gel, donde el incremento de pH inicial de la disolución de fluido biológico simulado permitió reducir los tiempos de formación del recubrimiento bioactivo. Inicialmente cuando se produce la disolución de la sal de fosfato se produce una solución ácida. La condición ligeramente ácida de la disolución inicial tiene su origen en la disociación del anión dihidrógenofosfato (H_2PO_4^-), ecuación (11). Esta reacción incorpora iones H^+ al medio, disminuyendo el valor del pH.



Tras la adición de bicarbonato de sodio en la solución, este se disocia formando iones HCO_3^- que reaccionan con los iones H^+ y justifica el incremento del pH, ecuación (12), provocando el consumo de estos últimos.



El pH de la solución va disminuyendo progresivamente por la formación del precipitado de hidroxiapatita, consumiendo iones OH^- presentes en la disolución e incorporando H^+ al medio, tal y como aparece representado en la ecuación 13.



Estos precipitados de fosfato de calcio recubren la superficie de las muestras, reduciendo la liberación de iones metálicos al medio, así como activando el proceso de aposición ósea, mejorando así el comportamiento in vivo del titanio.

Castaño et al., (2017) depositaron nanopartículas de hidroxiapatita, mediante el método de deposición coloidal, en una superficie nanotubular en implantes dentales fabricados con titanio de colada con distinta composición química Ti CP grado 4, Ti-6Al-4V ELI y TNZT, figura 57.

Estas nanopartículas permiten dotar a los implantes de elementos bioactivos que incrementan el carácter osteoconductor del acabado superficial.

La deposición de nanocristales de hidroxiapatita (DCD) en la superficie de los implantes de titanio, con una morfología nanotubular, se realizó siguiendo la metodología experimental detallada en la patente US 8,486,483 B2 “Deposition of discrete nanoparticles on an implant Surface”. La deposición de DCD se realizó sumergiendo los implantes dentales anodizados en una disolución coloidal durante 60 minutos, a temperatura ambiente. La disolución coloidal estaba compuesta por 0,10% en peso de hidroxiapatita y disuelta en 2-metoxietanol. La hidroxiapatita empleada (BABI-HAP-N20-E) fue suministrada por la empresa Berkley Advanced Biomaterials. Dado que la hidroxiapatita comienza a disolverse con pH inferiores a 6, se añadió hidróxido de sodio para ajustar el pH de la disolución coloidal a 10.

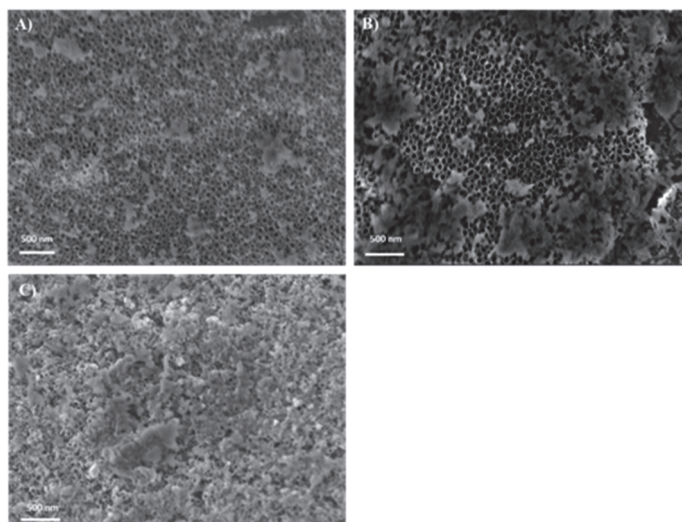


Figura 57. Deposición de nanocristales de hidroxiapatita mediante el método de deposición coloidal. A) Superficie nanotubular de un implante de Ti CP Grado 4 con nanocristales de hidroxiapatita. B) Superficie nanotubular de un implante de Ti6Al4V ELI con nanocristales de hidroxiapatita. C) Superficie nanotubular de un implante de TNZT con nanocristales de hidroxiapatita (*elaboración propia*)

La figura 57A muestra como el proceso de deposición coloidal permitió depositar nanopartículas de hidroxiapatita, de un tamaño entre 100 a 600 nm, en el recubrimiento nanotubular de óxido de titanio obtenido en la aleación de Ti CP Grado 4. La deposición de DCD en la superficie nanotubular de los implantes de Ti6Al4V ELI cubrió mayor área superficial que en el caso de los implantes de titanio CP grado 4 (figura 57B). Por último, la figura 57C muestra como la superficie cubierta por nanopartículas de hidroxiapatita es superior en el recubrimiento de nanotubos obtenido en aleaciones de titanio que presentan mayor contenido de fase β , como es el caso de la aleación TNZT. *Il-Song Park et al.*, (2014) reportaron que las aleaciones beta de titanio implantadas en ratas, con una superficie de nanotubos y donde se le ha precipitado iones de calcio y fosfato, poseen un mayor porcentaje de contacto con el hueso y un mayor grado de anclaje del implante.

La deposición de los fosfatos de calcio en la superficie de los nanotubos mediante el método de inmersión continuo (CIT), se realizó sumergiendo las muestras inicialmente en una solución 0.05M de NaH_2PO_4 a 80 °C durante 20 minutos. Tras esta primera inmersión las muestras se sumergieron en una segunda solución formada por $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado a 100 °C durante 20 minutos. Mientras en el método de inmersión alterno (AIT) se realizó sumergiendo un minuto, en las dos soluciones, durante un total de 20 ciclos.

El método de inmersión alterno permitió precipitar mayor cantidad de iones de calcio y fósforo en la superficie nanotubular. Además, la superficie en contacto con el hueso se incrementó desde el 30% para la superficie de titanio no tratada hasta un 50% para la superficie con el tratamiento de AIT.

Esto se tradujo en un incremento en la fuerza de unión de 10 N para la no tratada hasta los 94 N para la superficie nanotubular donde se habían depositado fosfatos de calcio. Los implantes con nanotubos presentan un mayor crecimiento celular que los implantes mecanizados y con doble grabado ácido (*J. Lee et al., 2015*).

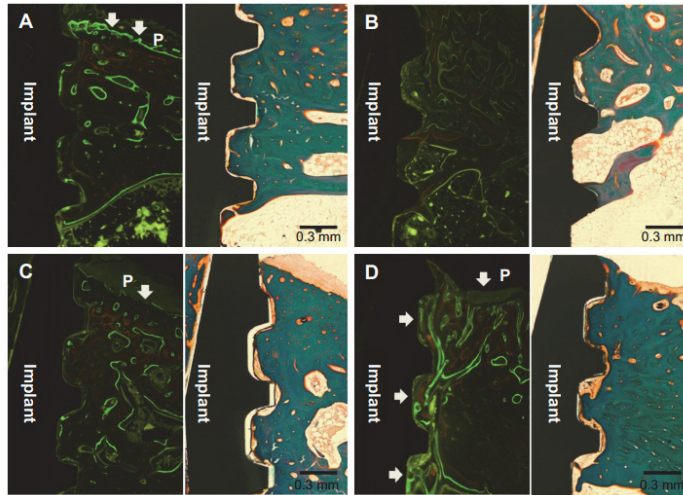


Figura 58. Crecimiento celular tras 8 semanas de su implantación. A) Mecanizado. B) Acabado SLA. C) Nanotubos. D) Nanotubos con rhBMP-2 (*J. Lee et al., 2015*)

5.3. Anodizado pulsado

Entre los diferentes procesos de deposición de hidroxiapatita la electroquímica presenta la ventaja de que el recubrimiento se realiza a baja temperatura (*Y. Jeong et al., 2014*). El principal inconveniente de esta técnica es la formación de burbujas de hidrógeno en las cercanías del cátodo. Para reducir la cantidad de burbujas de H_2 que interfieren en la deposición de hidroxiapatita aparece la técnica de deposición electroquímica. Mediante esta técnica es posible aplicar tiempos cortos de corriente y ausencia de corriente, también llamados tiempos de relajación, que ayudan a reducir la cantidad de burbujas de hidrógeno y permiten una deposición óptima de recubrimientos de fosfato de calcio (fig. 59).

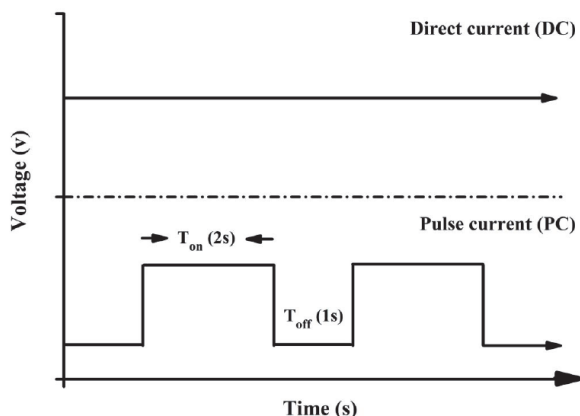
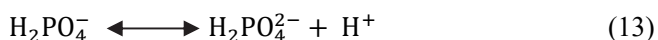
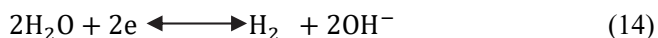


Figura 59. Esquematización de la deposición pulsada de hidroxiapatita (Lin et al., 2018)

Existen varias reacciones químicas que tienen lugar durante el proceso de deposición electropulsada (Jeong et al., 2014). El electrolito tiene una reacción en equilibrio tal como:



Con la aplicación de la corriente eléctrica entre el cátodo y el ánodo, el agua cercana a la superficie del cátodo se descompone en hidrógeno (gas) e iones de hidróxido:



La formación de iones de hidróxido puede incrementar la reacción de deshidratación de H_2PO_4^- y producir mayor cantidad de HPO_4^{2-} . Estos aniones reaccionan con los iones de hidróxido y forman $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ (dihidrógeno fosfato).



Finalmente, los cationes de calcio reaccionan con el hidrógeno fosfato formando fosfato dicálcico, que precipita en la superficie de la aleación de titanio.



Después de la aplicación del tratamiento alcalino al recubrimiento de fosfato dicálcico los iones de hidróxido provocan la siguiente reacción:



El sustrato de titanio es el electrodo de trabajo, mientras que la placa realiza la función de contraelectrodo y como contraelectrodo se emplea SCE. Se emplean un electrolito acuoso compuesto con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, con una proporción de ambos elementos que mantiene una relación Ca/P de 1.67. El proceso de electrodeposición pulsada se realiza a 85°C , aplicando una corriente eléctrica con una intensidad de corriente

-2.5 mA/cm² durante varios segundos, seguido de un ciclo sin aplicar carga que presenta la misma amplitud. En función del área cubierta que se quiera obtener y del espesor de la capa, los ciclos de deposición pueden variar entre 5 y 30. Después de realizar la deposición las probetas se sumergen en una disolución alcalina 5M de NaOH, a 60°C durante 5 minutos para terminar de estabilizar el recubrimiento (Jeong *et al.*, 2014).

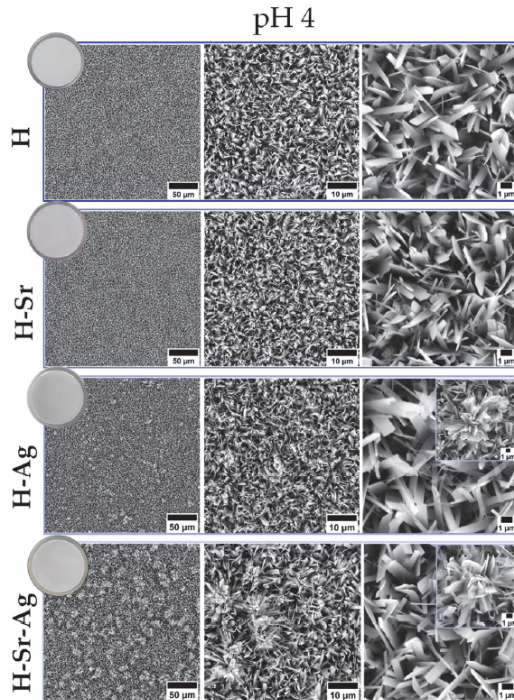


Figura 60. Imágenes de microscopia electrónica de la deposición pulsada de hidroxiapatita en función del electrolito empleado (Ungureanu *et al.*, 2021)

El uso de disoluciones que contienen iones de calcio y fosfato juntamente con un tratamiento de activación previo de la superficie, mediante anodizado, permiten obtener una superficie oxidada con elevada bioactividad, que posibilita minimizar los tiempos de formación de los recubrimientos de hidroxiapatita (fig. 60). K. Lee *et al.*, (2013) reportaron que mediante el proceso de anodizado pulsado es posible precipitar hidroxiapatita en la superficie de titanio puro anodizado mediante MAO, donde la relación Ca/P para las partículas depositadas en la superficie fue 1.73, según los resultados medidos mediante EDS, similar al valor 1.67 que toma el hueso natural. Jeong *et al.*, (2014) y D. M. Vranceanu *et al.*, (2021) también emplearon el proceso de anodizado pulsado para precipitar hidroxiapatita en la superficie nanotubulares (fig. 61).

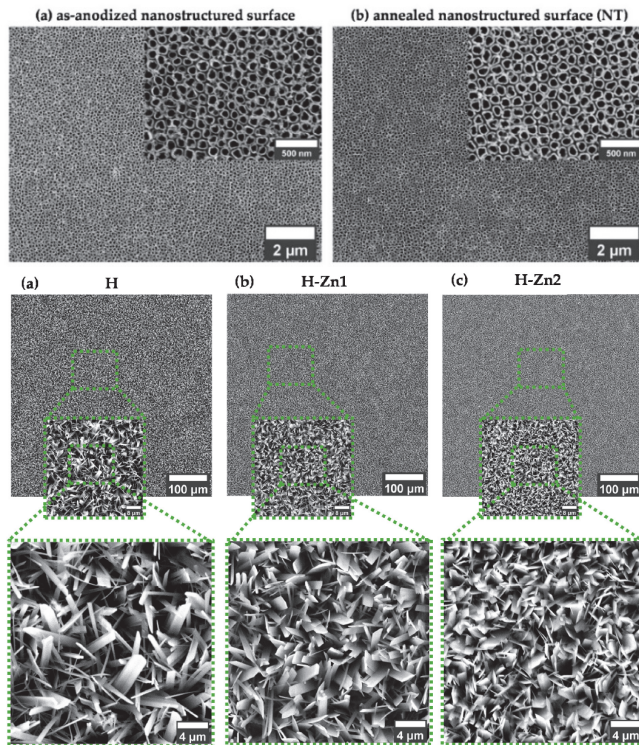


Figura 61. Deposición de hidroxiapatita mediante el anodizado pulsado en función del electrolito empleado (*Vranceanou et al., 2021*)

6. Desarrollo de recubrimientos bioactivos para incrementar la tasa de osteointegración

Los tratamientos superficiales actuales están diseñados para mejorar la tasa de osteointegración, o evitar la infección mediante esterilización, en lugar de prevenir la infección bacteriana entre la interfase implante-tejido. Tales métodos incluyen la modificación de la superficie mediante arenado, grabado ácido o anodizado, o mediante la esterilización empleando rayos gamma. Las infecciones bacterianas son uno de los principales problemas que sufren las prótesis actuales y que provocan el fallo prematuro del implante, pues evitan una adecuada osteointegración entre el tejido y el implante.

Los nuevos enfoques de recubrimientos se centran en la formación de un recubrimiento de óxido de titanio con morfología nanotubular. Se trata de incorporar en el interior de los nanotubos factores de crecimiento, antibióticos e incluso

nanopartículas de plata o hidroxiapatita. Ello permite incrementar la tasa de osteointegración y combatir la infección bacteriana en el foco de la infección.

Las revisiones quirúrgicas son el resultado del fallo de la prótesis y éste puede venir provocado por un apantallamiento de tensiones, por desgaste y corrosión, por una falta de osteointegración o por una infección. De entre estos modos de fallo, el fallo provocado por una infección comprende entre 8-15% de las revisiones quirúrgicas de las prótesis de rodilla y cadera (*Puckett et al.*, 2010). *Lentino* (2003) indicó que la tasa de infección en los implantes de cadera y rodilla está comprendida entre 1.5 al 2.5 %, esto puede traducirse en posteriores tratamientos para eliminar la infección e incluso puede llegar al fallo de la prótesis, con su posterior revisión quirúrgica. Se ha estimado que el coste promedio para el tratamiento de una infección de una prótesis articular alcanza los 50.000 dólares y presenta una tasa de mortalidad de hasta un 2.5%.

La falta de osteointegración entre el implante y el hueso provoca que las bacterias colonicen la superficie del implante, o el tejido adyacente dañado, lo que puede conducir a la propagación de bacterias en las cavidades de la superficie del implante, dificultando el acceso de los antibióticos y causando osteomielitis.

Una vez la bacteria se ha adherido a la superficie del implante comienza su diferenciación, incrementando su tasa de crecimiento, donde los anticuerpos del huésped ya no son capaces de eliminarlas, produciéndose la formación de un biofilm resistente a los antibióticos. El desarrollo de estos biofilms es el responsable de muchas infecciones crónicas, que evita la correcta osteointegración del implante. Además, las cepas resistentes a los antibióticos no pueden ser tratadas después de la adhesión en la superficie del implante.

Los tratamientos superficiales actuales están diseñados para mejorar la tasa de osteointegración, o evitar la infección mediante esterilización, en lugar de prevenir la infección bacteriana entre la interfase implante-tejido. Tales métodos incluyen la modificación de la superficie mediante arenado, grabado ácido o anodizado, o mediante la esterilización empleando rayos gamma. Los nuevos enfoques de recubrimientos se centran en la formación de un recubrimiento de óxido de titanio con morfología nanotubular. En el interior de estos nanotubos se incorporan factores de crecimiento, antibióticos e incluso nano partículas de plata o hidroxiapatita, permitiendo incrementar la tasa de osteointegración y combatir la infección bacteriana en el foco de la infección.

Prevenir la adhesión y proliferación bacteriana en las primeras etapas de infección, permite establecer un área resistente a la infección tras el proceso de implantación. Los nanotubos de óxido de titanio pueden ser empleados como depósitos de antibióticos o bactericidas, los cuales se pueden ir liberando gradualmente en la interfase implante-tejido. La capacidad de almacenamiento de estos compuestos depende de las dimensiones de los nanotubos, estos pueden ser ajustados en función de los parámetros del proceso de anodizado electroquímico. *Yao et al.*, (2009) fueron capaces de obtener un tratamiento superficial, de nanotubos,

con la capacidad de suministrar antibióticos durante largos periodos de tiempo. Los resultados muestran que la precipitación de antibióticos realizado sobre los nanotubos era capaz de suministrar antibióticos hasta las tres semanas. *Çalışkan et al.*, (2014) reportaron que los nanotubos formados a 20V y durante 80 minutos eran capaces de suministrar continuamente antibiótico hasta un máximo de 4 días, lo que tenía un efecto antibacteriano ante el organismo *Staphylococcus Aureus*, reduciéndose las posibilidades de una infección bacteriana. *Roguska et al.*, (2016) demostraron la eficiencia de la deposición de nanopartículas de plata en la superficie de nanotubos de óxido de titanio como recubrimiento antibacteriano.

El calcio de la hidroxiapatita puede reemplazarse por otros iones metálicos. Como resultado de esta modificación es posible incrementar las propiedades antibacterianas y mejorar la actividad biológica del recubrimiento del implante. La incorporación de plata en la hidroxiapatita permite obtener un biovidrio que mejora las propiedades antibacterianas *in vivo* del recubrimiento. Las partículas de plata permiten reducir el crecimiento celular de las bacterias.

La hidroxiapatita dopada con iones de plata (AgHAp) fue sintetizada por *Yan et al.*, (2014) por medio del método de deposición electroquímico. La tasa de liberación de iones Ag^+ está directamente relacionado con la capacidad antibacteriana del recubrimiento. Esta tasa debe ser superior a 0.1 ppm para presentar un efecto antibacteriano e inferior a 1.6 ppm para no presentar un efecto citotóxico. *Yan et al.*, (2014) mostraron como el recubrimiento de hidroxiapatita dopado con 2% en peso de plata, conducía a unas buenas propiedades antibacterianas, elevada biocompatibilidad y baja toxicidad *in vivo*. La plata es un reconocido agente antibacteriano, que limita la colonización bacteriana mientras permanece no tóxico para las células encargadas de la regeneración ósea (*Roguska et al.*, 2016).

Una de las principales ventajas del empleo de los nanotubos como acabado superficial de los implantes es que debido a su topografía permite almacenar antibióticos, compuestos antibacterianos (como es el caso de las partículas de plata) y nanocerámicas en pequeñas cantidades que se liberan gradualmente en lugares específicos, donde está ubicado el implante, y evitan los efectos adversos de los medicamentos administrados por vía oral o sanguínea (*Yao et al.*, 2009). La formación y anclaje de un tejido óseo viable en la superficie de los biomateriales es uno de los enfoques posibles para mejorar el éxito clínico de los implantes.

Procesos avanzados de modificación microestructural de las aleaciones de titanio

Índice	
1	Introducción
2	Aleado mecánico
3	Compactación isostática en caliente
4	Prensado en canal angular
5	Tratamientos térmicos
6	Influencia de los procesos metalúrgicos en la resistencia a fatiga

1. Introducción

Las superaleaciones se emplean hoy en día en la mayoría de los motores de cohetes para vehículos de lanzamientos espaciales o motores de turbinas de gas donde experimentan gases a alta temperatura y fluidos a baja temperatura como el oxígeno líquido. Las aleaciones de titanio requieren tratamientos secundarios cuando los materiales se emplean en aplicaciones de alto rendimiento, donde la vida a fatiga y la tenacidad del material juegan un papel muy importante en la pieza durante su vida en servicio. El proceso de prensado isostático en caliente (HIP) es uno de los métodos de fabricación empleados para obtener estos materiales avanzados, así como el laminado, extrusión o el prensado en canal angular.

El aumento de la demanda de materiales con propiedades a medida para aplicaciones ortopédicas y dentales ha incentivado el desarrollo de aleaciones avanzadas de titanio. Los costes actuales de conformado de lingotes a partir de titanio esponja y fundición en alto vacío, así como los costes de mecanizado, limitan la introducción de las aleaciones beta de titanio en la industria biomédica. Los procesos avanzados de fabricación como el aleado mecánico de polvo, la pulvimetalurgia y el prensado en caliente presentan el potencial de reducir los costes de conformado y acabado de las aleaciones beta de titanio.

Hoy en día las propiedades mecánicas de las piezas pulvimetalúrgicas cumplen los requisitos del sector automovilístico, donde el coste de las piezas juega un papel prioritario. Aunque, cuando este método de fabricación se considera para aplicaciones biomédicas (prótesis), el riesgo de fallo prematuro es una problemática que genera preocupación debido principalmente a la porosidad residual y al tamaño de grano. Por tanto, las piezas pulvimetalúrgicas son percibidas como materiales con menores propiedades mecánicas debido a la porosidad residual inherente del proceso de conformado. Con la introducción de procesos de compactación isostática en caliente, tratamientos térmicos y deformaciones plásticas será posible equiparar, o superar, las propiedades mecánicas de las aleaciones pulvimetalúrgicas con las de colada y forja convencionales.

El desarrollo de las aleaciones beta de titanio mediante procesos de fabricación pulvimetalúrgicos seguirá creciendo, dado el interés del sector biomédico en obtener materiales avanzados con menores módulos elásticos y elevada resistencia a fatiga. Las mejoras en las propiedades introducidas por procesos avanzados de fabricación, como son la molienda de alta energía, la compactación isostática en caliente o los procesos de elevada deformación plástica, permitirán dar el salto de la producción a pequeña escala en laboratorio al nivel de producción industrial, que pueda abastecer la demanda de la industria biomédica.

Por eso es muy importante incluir procesos de fabricación avanzados que permitan eliminar la porosidad, obtener una homogeneidad química y microestructura a escala nanométrica, todo ello permitirá predecir el comportamiento de las aleaciones avanzadas beta de titanio para su diseño y uso en dispositivos biomédicos. Igual que sucede en las aleaciones de colada sometidas a elevados requisitos, los materiales pulvimetalúrgicos requieren de procesos secundarios. Los procesos de deformación termomecánica (*hot forging, cold/hot working, cold/hot rolling, ECAP*) y sus consecuentes tratamientos térmicos son necesarios para obtener una aleación de titanio homogénea y con una microestructura específica (Liu *et al.*, 2006). Para evitar los problemas relacionados con la fractura durante la vida en servicio de las aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio, se debe comprender el comportamiento de las deformaciones introducidas durante los procesos avanzados de fabricación (HIP, ECAP, *Hot/Cold Rolling* y *Hot/Cold drawing*) y cómo estos influyen en la microestructura, fases presentes y propiedades mecánicas del material (Lee *et al.*, 2012).

Tabla 7. Propiedades mecánicas de las aleaciones de titanio $\alpha+\beta$ (Amigó *et al.*, 2021)

Alloy designation (wt%)	Tensile strength (MPa)	Yield strength (MPa)	Elongation (%)	Elastic modulus (GPa)
Ti-6Al-4V ELI (annealed)	860–965	795–875	10–15	101–110
Ti-6Al-4V (annealed)	895–930	825–869	6–10	110–114
Ti-6Al-7Nb (wrought)	900–1050	880–950	8.1–15	114
Ti-5Al-2.5Fe (cast)	1020	895	15	112
Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr (STA)	1105–1240	1035–1075	8–15	114
Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo (STA)	1170	1100	6	114
Ti-6Al-6V-2Sn (air-cooled annealed)	993–1013	903–937	8	110
Ti-7Al-4Mo (annealed)	1000	930	10	111
Ti-8Mn (annealed)	1000	930	15	113

Tabla 8. Propiedades mecánicas de las aleaciones de titanio β (Amigó *et al.*, 2021)

Alloy designation (wt%)	Condition	Tensile strength (MPa)	Yield strength (MPa)	Elongation (%)	Elastic modulus (GPa)
Ti-13V-11Cr-3Al (Beta 1)	Solution treated	1172	1103	3–4	100
	Aged 48 h to 480 °C	1365	1206	8	107
Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn (Beta III)	Unaged	855	752	21	68
	Aged 8 h to 540 °C	1386	1317	11	108
Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn	Solution treated	787	773	21,5	81–84
	Aged 14 h 510 °C	1335	1245	7,8	102–105
Ti-10V-2Fe-3Al	Solution treated and aged	1103	1000	6	103–110
Ti-15Mo-5Zr-3Al	Solution treated and aged	1475	–	14	80–100

Las propiedades mecánicas de las aleaciones beta de titanio pulvimetalúrgicas deben cumplir o exceder los niveles de las piezas convencionales de titanio empleadas hoy en día en la industria biomédica (tablas 7 y 8). La disponibilidad, así como la mejora competitiva de la biocompatibilidad y de las propiedades mecánicas, de las aleaciones avanzadas pulvimetalúrgicas aumentará la posición competitiva frente a las aleaciones convencionales de colada y forja. Expandiéndose el empleo del titanio beta pulvimetalúrgico que proporcionan una alternativa de suministro de las crecientes demandas de los clientes y reduciéndose los plazos de entrega (Lario *et al.*, 2022).

Las aleaciones beta de titanio presentan varias ventajas mecánicas, entre ellas cabe destacar la alta resistencia al desgaste, la elevada deformación y la excelente deformación en frío (cold working) o en caliente (hot forging) (Eisenbarth et al., 2004). En función del tratamiento termomecánico aplicado a las aleaciones de titanio se pueden conseguir propiedades específicas (mecánicas, corrosión o biocompatibilidad) en el material (fig. 62).

En función de las propiedades específicas requeridas, según la aplicación a que se vaya a destinar, existen diferentes microestructuras que se pueden obtener mediante estos tratamientos termomecánicos (endurecimiento por solución sólida, endurecimiento por dispersión, endurecimiento por texturizado) y que modifican propiedades como la elongación, tenacidad, módulo elástico, dureza, resistencia a la fluencia y a la corrosión (Amigó, 2022).

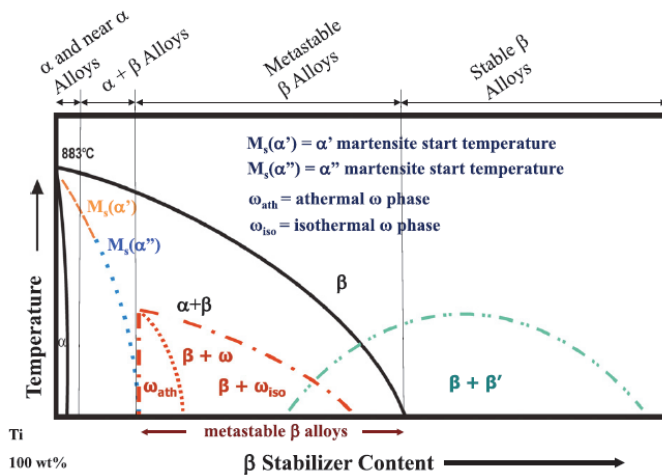


Figura 62. Diagrama de fases para la clasificación de aleaciones de titanio y la formación de fases de no equilibrio en aleaciones metaestables de α+β y β (Amigó et al., 2021)

2. Aleado mecánico

El aleado mecánico es un proceso pulvimetalúrgico que se emplea para producir materiales avanzados mediante difusión en estado sólido. Este proceso consiste en deformar el polvo, repetidamente, de forma plástica a bajas temperatura para crear nuevas aleaciones o microestructuras. El aleado mecánico es una técnica de procesamiento de polvos que permite obtener materiales avanzados con fases en equilibrio y no equilibrio (Neikov, 2019).

La aplicación de este proceso en las aleaciones de titanio es relativamente reciente. Consiste en las siguientes etapas, inicialmente se carga la mezcla de polvos en las jarras en un medio controlado (atmósfera de argón) para evitar la contaminación y asegurar

un ambiente inerte que pueda generar futuros fenómenos de oxidación. Además de los polvos aleantes se añade una pequeña cantidad de elementos de control (PCA, *Process Control Agent*), cuyo objetivo es evitar una soldadura en frío excesiva de los polvos durante el aleado mecánico. Por último, en las jarras se le añade un ratio de bolas (de un material de alta dureza como zirconio o acero rápido) y se sella mediante un sistema de o-ring y rosca, antes de sacarlo de la cámara de argón. Posteriormente, la jarra es instalada en el equipo donde se seleccionará los parámetros de proceso (revoluciones, tiempos y paros de enfriamiento) (fig. 63).

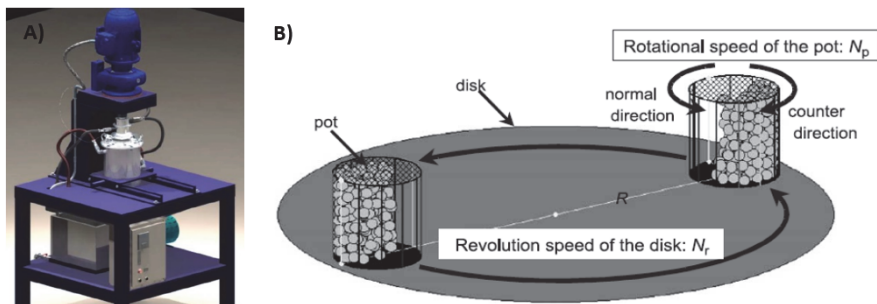


Figura 63. Esquematización del proceso de aleado mecánico. A) Molino de bolas planetario. B) Descripción esquemática de los elementos y rotaciones durante el proceso de molienda (adaptado de Jaramillo et al. 2018, D. Ramasamy et al. 2020)

El proceso de aleado mecánico permite obtener polvos prealeados en estado sólido, con elevados contenidos de elementos refractarios que no podrían obtenerse por técnicas convencionales como la atomización por agua. Desde el punto de vista de la microestructura durante el proceso de aleado mecánico, cada una de las partículas de polvo sufre dos estados durante el proceso: soldadura en frío y rotura. Durante el proceso de molienda las partículas de polvo se sueldan en frío y posteriormente se fracturan como consecuencia de la energía cinética suministrada por el impacto de las bolas. La rotura se produce cuando largas partículas se rompen en trozos de menor tamaño, por efecto de las bolas presentes en el interior de las jarras. Este proceso permite mejorar la homogeneidad química de las aleaciones de titanio con elevados contenidos de elementos refractarios, difícil de conseguir durante la etapa de sinterizado por la diferencia de densidades y temperaturas de fusión con respecto a la matriz de titanio (fig. 64).

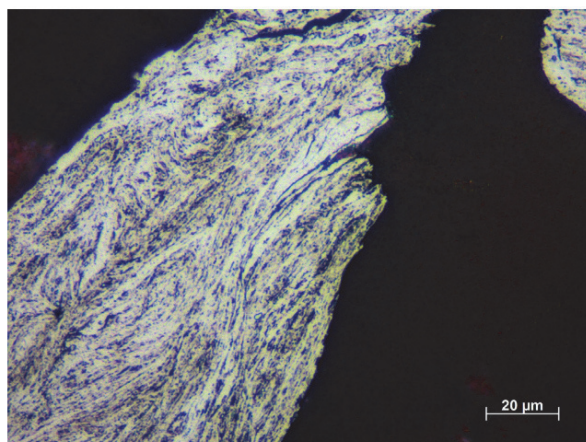


Figura 64. Microestructura del polvo aleado de titanio con un porcentaje de 0,250 % en peso de calcio, molido durante 80 minutos en vacío y atacado con reactivo Kroll (Zandra 2003)

Entre los factores que presentan influencia en el proceso de aleado mecánico se puede destacar: la relación bolas/polvo, la naturaleza de los polvos empleados, el tamaño del polvo de partida, la temperatura de proceso, la energía de aleado/revoluciones empleadas y los agentes controladores de proceso (PCA).

Debido a la gran afinidad que presenta el titanio por el oxígeno y otros elementos, es muy importante seleccionar correctamente el agente de control durante el proceso de molienda, ya que éste puede ser una fuente de impurezas, elementos intersticiales, precipitados u óxidos que mermen las propiedades mecánicas. Los PCA pueden introducir nuevos elementos, potencialmente indeseables, en la mezcla de polvos y por lo tanto en la composición final de la aleación. Estos elementos pueden incluirse en la matriz de la aleación en forma de carburos, óxidos y/o precipitados durante el proceso de consolidación, deformación plástica y sinterizado. Lo habitual es que el PCA se elimine parcialmente mediante “*hot vacuum degassing*” para evitar la formación de porosidad/*blistering* durante el proceso de sinterizado o tratamientos térmicos. El titanio es bastante propenso a la soldadura fría y los PCA basados en ácidos grasos no se deben emplear porque introducen elementos perjudiciales en la matriz (oxígeno, carbono, hidrógeno y nitrógeno).

En los últimos años se ha demostrado que los metales de tierras raras, como son el magnesio y el calcio, presentan baja solubilidad en el titanio. Además, estos elementos presentan una elevada afinidad por el oxígeno, mayor que el titanio, lo que podría llegar a proporcionar un efecto barrera, protegiendo y limitando la presencia de oxígeno en la solución sólida de la aleación. No solo estos elementos tienen una elevada afinidad al oxígeno, sino que también presentan una elevada afinidad al cloro, el cual merma las propiedades mecánicas del titanio.

Zandra (2003) demostró que la adicción de pequeñas cantidades de calcio, 0,25% en peso, permiten obtener polvos prealeados con bajos contenidos en oxígeno, buena morfología y estabilidad térmica (Zandra, 2003). Debido al refinamiento en la microestructura, las muestras sinterizadas a 950 °C presentan propiedades mecánicas similares al titanio CP grado 4 pero con menor contenido de oxígeno. Los mejores resultados se observaron cuando los polvos prealeados se obtuvieron empleando 0.25% en peso de calcio como PCA. Una vez sinterizadas, las probetas fueron capaces de soportar una deformación antes de la fractura superior al 37% (fig. 65). La adicción de 0,25% en peso de calcio permitió obtener, partiendo de un polvo prealeado mediante aleado mecánico, una aleación de titanio con un tamaño de grano del rango de 15 μm , presencia de pequeños óxidos, con una resistencia a la rotura de 627 MPa y una elongación del 35% (Zandra, 2003).

El calcio tiene un mayor punto de fusión, ebullición, presión de vapor y solubilidad menor que el magnesio. Estas propiedades son de gran importancia durante el sinterizado, dado que el calcio es más estable a elevadas temperaturas, no precipita en el interior de la matriz de titanio en forma de óxido o solución sólida. Las tierras raras, como es el caso del calcio o el magnesio, presentan una baja solubilidad en la matriz de titanio y al mismo tiempo tienen una gran afinidad por el oxígeno y el cloro, lo que permite eliminar impurezas y mejorar las propiedades del polvo aleado de titanio (Zandra, 2003).

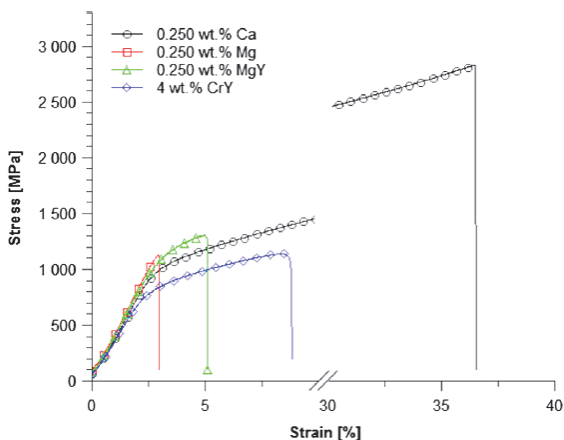


Figura 65. Resistencia a flexión en tres puntos de las probetas de titanio en función del agente controlador de proceso (M. Zandra 2003)

Elevados tiempos de molienda pueden mermar la compactabilidad de los polvos, disminuyendo las propiedades mecánicas del material tras su sinterizado. El endurecimiento de las partículas por “*work hardening*” introducido durante los elevados tiempos de molienda, provoca una reducción de la compactabilidad de los polvos (Nazari et al., 2015).

En los últimos años, la investigación en las propiedades de los materiales nanocristalinos en comparación con los granos gruesos (10-100 μm) ha atraído un gran interés. El proceso de aleado mecánico es capaz de cambiar la solubilidad de los diferentes elementos aleantes, al tratarse de un proceso de no equilibrio. Los resultados de XRD obtenidos por *Mahboubi et al.*, (2012) muestran cómo tras 90 horas de molienda la estructura de los polvos se vuelve amorfa. Estos polvos se pueden convertir en cristalinos tras cortos tiempos de aleado (30min), sin necesidad de un engrosamiento de grano excesivo.

3. Compactación isostática en caliente

Los procesos de fabricación pulvimetalúrgicos de prensado y sinterizado presentan los costes más económicos, pero tienen la problemática asociada de la porosidad residual tras el sinterizado que provoca la baja resistencia a fatiga. La porosidad residual puede eliminarse empleando procesos tras el sinterizado, como es el caso del empleo del HIP (fig. 66).

Para aplicaciones de alto rendimiento son necesarios tratamientos termomecánicos para homogeneizar la microestructura, eliminar la porosidad e incrementar la resistencia a fatiga. La velocidad de transferencia de masa puede acelerarse al mejorar el contacto entre partículas. Es por ello, que cualquier factor o subproceso de fabricación que mejore la transferencia de masa durante el sinterizado, es de gran ayuda para mejorar la resistencia de las aleaciones de titanio pulvimetalúrgicas.

El empleo de la tecnología pulvimetalúrgica de titanio con el proceso de HIP fue inicialmente desarrollado por varias compañías, como son VILS (Russian Institute for Light Alloys) Crucible Research en USA ó Tecphy en Francia, a principios de 1970 para su uso en partes de motores a reacción o cohetes. Esta tecnología se ha empleado en los últimos 15 años por Synertech PM que ha producido piezas de titanio para una variedad de motores de cohetes, compresores de gas y piezas de prueba para motores a reacción y fuselaje, y ha abierto las posibilidades de reducción significativa de costos e introducción del titanio pulvimetalúrgico para diversas aplicaciones rentables en exploración de petróleo y gas, y generación de energía (*Samarov et al.*, 2015).

Históricamente para la fabricación de piezas de alto rendimiento se ha empleado el proceso de sinterizado para alcanzar la densidad mínima en la que el material no presenta porosidad interconectada. Este límite de densidad es donde el material pulvimetalúrgico puede ser sometido al proceso de HIP, sin la necesidad de ser encapsulado y haciendo que el proceso sea económicamente viable (*Abkowitz et al.*, 2011).

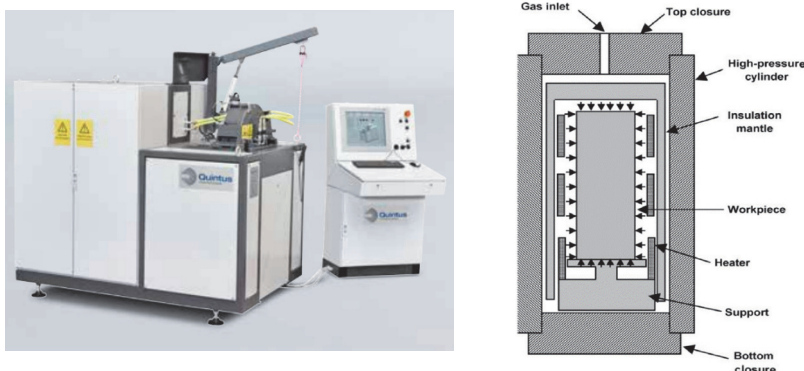


Figura 66. Equipo de prensado isostático en caliente (adaptado de www.quintus.com y A. V. Muley et al. 2015)

El coste del proceso HIP depende del consumo de electricidad, gas y mano de obra necesaria para llevar a cabo el ciclo, junto al precio de amortización del equipo e instalaciones. El consumo de repuestos y las operaciones de mantenimiento del equipo también se incluyen en el coste de ciclo por pieza.

Dentro de los parámetros de HIP la temperatura y el tiempo de ciclo son los que mayor influencia presentan en el consumo eléctrico del equipo de HIP, junto a la presión del proceso. Mayor temperatura durante el proceso de HIP se traduce en mayor energía necesaria para calentar el sistema, así como mayores pérdidas de calor durante la operación. Mayor presión durante el proceso de HIP implica mayor densidad del gas y su consecuente incremento en la conductividad térmica que aumenta las pérdidas de calor y el consumo eléctrico. Equipos de HIP con mayor capacidad significa una mayor inversión, por lo tanto, el volumen anual de piezas producidas determina el tamaño del equipo a seleccionar.

Integrar el proceso de HIP en la fabricación de aleaciones avanzadas de titanio puede mejorar el control, incluyendo los ajustes de los parámetros de ciclo y otras condiciones de procesado, así como mejorar en términos logísticos y de tiempos de entrega. Los equipos de HIP con velocidades elevadas de enfriamiento permiten reducir los tiempos de ciclo HIP. Estas elevadas velocidades de enfriamiento (4000°C/min) permiten combinar el ciclo de HIP con tratamientos térmicos convencionales donde elevadas velocidades de enfriamiento se necesitan para generar una microestructura con determinadas propiedades mecánicas (Fan et al., 2016). En el estudio realizado por Lario et al. (2021) se observó la influencia que tiene el postprocesado isostático en caliente en las aleaciones Ti-35Nb-2Sn (fig. 67). Se constató que el tratamiento de HIP permite aumentar la densidad relativa del 95%, obtenida por pulvimetalurgia convencional, hasta 100% tras ser procesada mediante HIP. El mismo estudio demostró que elevadas velocidades de enfriamiento (500 °C/min) tras el ciclo HIP permite retener mayor cantidad de fase β (95%).

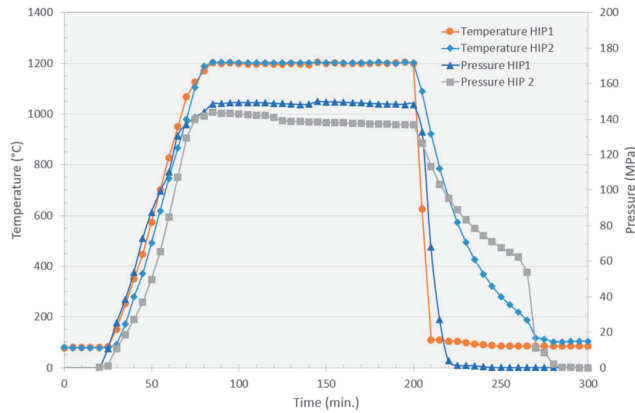


Figura 67. Evolución de la temperatura y la presión durante el proceso HIP realizado en el equipo Quintus QIH21 (Lario et al., 2021)

4. Prensado en canal angular

El proceso de prensado en canal angular (ECAP, *Equal Channel Angular Pressing*) es una técnica que puede ser empleada para mejorar sustancialmente la resistencia mecánica de las aleaciones de titanio, gracias a la formación de grano a escala submicrométrica o nanométrica.

En las últimas tres décadas se han implementado varios avances tecnológicos que han permitido crear procesos industriales que permiten fabricar materiales nanoestructurados (Zhu et al., 2004). Estos avances en las tecnologías de fabricación han permitido obtener materiales duros nanoestructurados. Un ejemplo de su aplicación industrial son los nanocompuestos de carburo cementado WC/Co y TiC/Fe, empleados en la fabricación de las actuales herramientas de corte. El refinamiento de grano de estos nanocompuestos ha permitido incrementar la dureza, tenacidad y resistencia al desgaste de las herramientas. Permite tener herramientas que pueden trabajar a mayores velocidades y avances durante el proceso de arranque de viruta, con una mayor vida de la herramienta que los materiales no nanoestructurados.

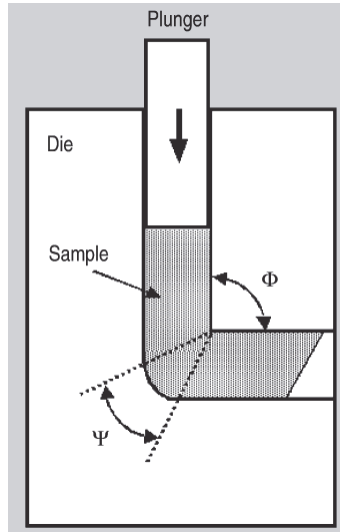


Figura 68. Esquemización del proceso de Prensado en Canal Angular (ECAP) (Semenova et al., 2008)

El elevado refinamiento de grano producido tras aplicar el proceso de prensado en canal angular es resultado de las elevadas deformaciones plásticas introducidas en el material al obligarle a pasar por una cavidad, canal o matriz, que presenta un cambio abrupto de ángulo por medio de la aplicación de una presión hidrostática (fig. 68).

Valiev y colaboradores (2016) obtuvieron una ecuación que relaciona el grado de deformación plástica introducida a un material en función del número de pasadas y el ángulo del canal de paso (ec.18). La aplicación de una elevada deformación plástica durante repetidas pasadas por la matriz ECAP produce una reducción del tamaño de grano de las aleaciones de titanio, y mejora sus propiedades mecánicas.

$$\epsilon = (N\sqrt{3})[2\cot\{(\Phi/2) + (\Psi/2)\} + \Psi\operatorname{cosec}\{(\Phi/2) + (\Psi/2)\}] \quad (18)$$

Mediante la extrusión en canal angular es posible conseguir una deformación plástica severa que permite un refinamiento de grano extremo en las aleaciones de titanio (Truong et al., 2010). El procesado de aleaciones de titanio mediante ECAP ofrece dos beneficios importantes. En primer lugar, permite evitar el uso de elementos aleantes para el refinamiento de grano, con elevado coste y baja biocompatibilidad. En su lugar, el refinamiento de grano se produce por solución sólida y endurecimiento por precipitación. El empleo de aleaciones de titanio con tamaño submicrométrico, obtenido por procesos ECAP, junto el uso de tratamientos superficiales se considera como las dos vías para mejorar la biocompatibilidad de los implantes en las próximas décadas.

En este apartado, se revisa el estado del arte en la investigación sobre nuevas propiedades mecánicas de materiales nanocristalinos. Existe gran cantidad de evidencias de que estos nuevos materiales avanzados presentan un mayor grado de

biocompatibilidad que las actuales aleaciones de titanio obtenidas mediante colada y forja (Langdon, 2008; Estrin et al., 2013). Esta clase de superaleaciones pulvimetalúrgicas se espera que formen la base tecnológica para la segunda mitad del siglo XXI. A medida que las técnicas de fabricación van avanzando, va siendo posible obtener aleaciones beta de titanio densas, lo que permite obtener resultados confiables. Los resultados mecánicos intrínsecos bien aceptados para las aleaciones de titanio nanométricas se resumen en:

- El módulo elástico de los nanomateriales es aproximadamente el mismo que los materiales con tamaño de grano convencional (10-100 μ m), hasta que el tamaño de grano se hace muy pequeño (<5nm).
- La dureza y la resistencia a la rotura de los nanomateriales se incrementa al reducir el tamaño de grano.

Tabla 9. Propiedades mecánicas de las aleaciones Ti Cp en función de su condición de procesado (Semenova et al., 2008)

No.	Processing regimes	UTS (MPa)	Yield stress (MPa)	Elongation (%)	Uniform elongation (%)
1	As-received (according to the certificate)	700	530	25	–
2	UFG (ECAP + TMT)	1240 \pm 10	1150 \pm 20	11 \pm 1	1.6
3	UFG (ECAP + TMT + annealing 350 °C, 1 h)	1230 \pm 10	1170 \pm 30	12 \pm 1	4.5
4	UFG (ECAP + TMT + annealing 350 °C, 6 h)	1250 \pm 10	1100 \pm 10	13 \pm 1	5.1

I. P. Semenova et al., (2008) demostraron que mediante la técnica de ECAP es posible incrementar la resistencia a la tracción de las aleaciones de Ti CP Grado 4 de 700 a 1240 MPa, alcanzándose valores superiores a los 940 MPa de la aleación Ti6Al4V (tabla 9), mediante la reducción del tamaño de grano de 25 μ m a 150 nm (fig. 69). Esta reducción del tamaño de grano también incrementa la resistencia a fatiga de la aleación. Por lo tanto, el proceso de ECAP presentan dos ventajas principales. La primera de ellas es que es posible incrementar las propiedades mecánicas sin la necesidad de adición de elementos aleantes, que pueden presentar un efecto citotóxico. Este incremento de propiedades se produce por un refinamiento del tamaño de grano, en vez de solidificación por solución sólida o endurecimiento por precipitación. En segundo lugar, la mejora de las propiedades mecánicas permite la reducción del tamaño del implante, haciendo que la cirugía sea menos invasiva.

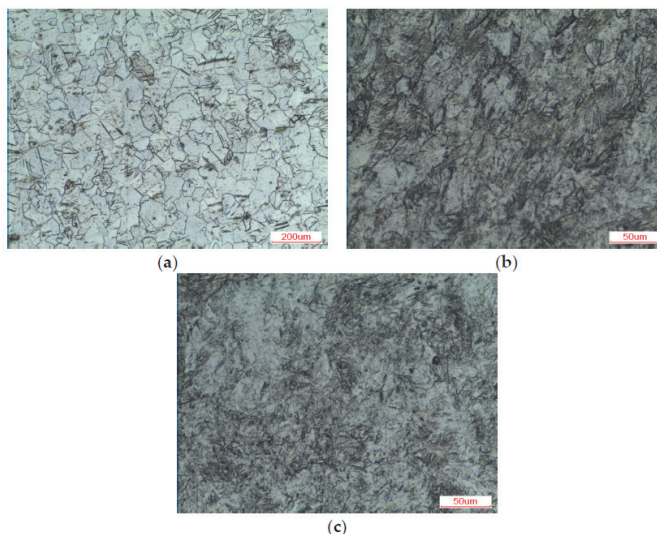


Figura 69. Microestructura del titanio CP grado 4 en función de su condición de procesado. a) Grano equiaxial. b) 4 pasadas por ECAP c) 8 pasadas por ECAP. (H. Wu et al., 2017)

El procesado por canal angular introduce una acumulación de defectos cristalinos en la estructura de la aleación de titanio, por medio de dislocaciones, que dificulta o reduce el grado de deformación. Es por ello que los materiales procesados por ECAP, con múltiples pasadas, necesitan de posteriores tratamientos térmicos para mejorar el grado de deformación antes de la rotura. La aplicación de un tratamiento de recocido, a baja temperatura, permite aumentar la ductilidad y la resistencia a la fatiga de las aleaciones que han sido sometidas a procesos de elevada deformación plástica. Estos tratamientos reducen la densidad de las dislocaciones, permitiendo incrementar el grado de deformación antes de la fractura.

5. Tratamientos térmicos

Las propiedades mecánicas de las aleaciones de titanio dependen del tamaño, morfología, distribución y cantidad de fase α' y α'' ; las cuales a su vez dependen directamente de los parámetros de los tratamientos térmicos, como son la temperatura, duración, velocidad de enfriamiento y calentamiento (Fan et al., 2016). Los tratamientos térmicos permiten aliviar tensiones residuales, incrementar la tenacidad y la resistencia a fatiga de la aleación (ASM Handbook Vol.2).

Cómo ya se ha comentado la microestructura (fases, tamaños de grano, precipitados, inclusiones, porosidad, etc.) determina las propiedades de las aleaciones de titanio. Convencionalmente la microestructura de las aleaciones de titanio se suele

describir por la organización que presentan sus fases principales (alfa y beta). En cuanto a la geometría que pueden adoptar los granos existen dos casos extremos, la microestructura lamelar que se produce por un enfriamiento desde la fase beta y la estructura equiaxial que tiene su origen en procesos de recrystalización. La microestructura resultante de una aleación de titanio depende del historial termomecánico al que ha sido sometido para su fabricación. Estas etapas de fabricación son complejas y entre ellas se suelen realizar deformaciones plásticas, tratamientos de envejecimiento, recocido o de alivio de tensiones tal y cómo aparece esquematizado en la figura 70.

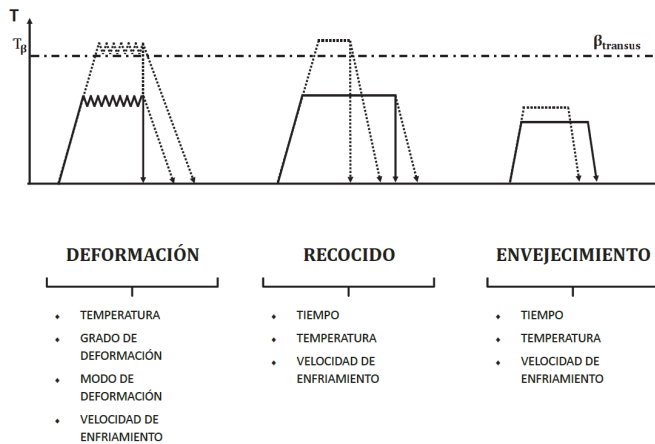


Figura 70. Procesos termomecánicos empleados en la fabricación del titanio
(adaptado de Peters 2003)

Los tratamientos térmicos aplicados a las aleaciones de titanio están fundamentados en la temperatura de la β -transus y en la temperatura de transición martensítica. Esta temperatura está directamente relacionada con la composición y homogeneidad química. Durante el proceso de enfriamiento desde la fase β , al superarse la β -transus comienza a nuclearse la fase α , preferencialmente en los bordes grano y creciendo hacia el interior del grano beta en forma de lamelas (figura 71a). La geometría de estas lamelas depende de la velocidad de enfriamiento empleado, para generar lamelas finas con rápidas velocidades de enfriamiento al sumergirse en baños (>1000 °C/min) y lamelas gruesas al enfriarse en el mismo horno (≈ 10 - 100 °C/min), tal y cómo se observa en la figura. 71a.

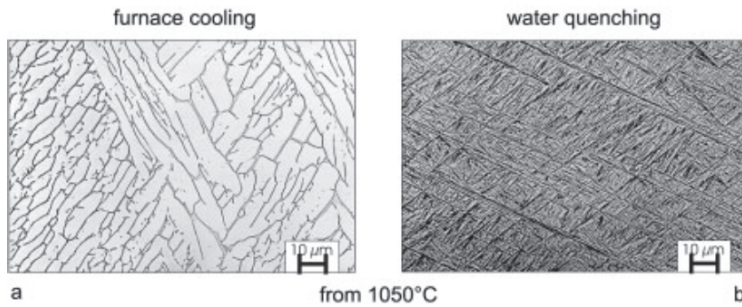


Figura 71. Microestructura resultante en Ti6Al4V en función de la velocidad de enfriamiento desde la fase beta (Peters, 2003)

Del mismo modo, la temperatura martensítica también depende de la composición química y homogeneidad de los elementos que conforman la aleación. Por debajo de esta temperatura la fase beta deja de transformarse en fase alfa y queda en un estado metaestable con formación de martensita hexagonal α' . Por ello, en función de la temperatura, tiempo y velocidad de enfriamiento durante el tratamiento tendrá como resultado diferentes microestructuras con distintas proporciones de fases presentes y distintos tamaños de grano.

Tratamientos térmicos de solución

Las aleaciones beta de titanio presentan un elevado contenido de elementos beta estabilizantes y son capaces de retener la fase beta de titanio cuando se enfrían a temperatura ambiente. Este tipo de aleaciones presentan excelentes características para su forjado y deformación en frío debido principalmente a la alta ductilidad que presentan.

Tras el tratamiento de solución, las aleaciones beta son envejecidas a temperaturas entre 450 a 650 °C para transformar parte de la fase β a α . La fase α se encuentra homogéneamente distribuida como pequeñas láminas de fase α en el grano de β , con ello es posible incrementar los valores de resistencia a valores comparables o superiores a los de la aleación $\alpha+\beta$ envejecidos. La principal desventaja de este tipo de aleaciones es la mayor densidad, baja resistencia a la rotura a alta temperatura y la baja ductilidad en condiciones de envejecidas.

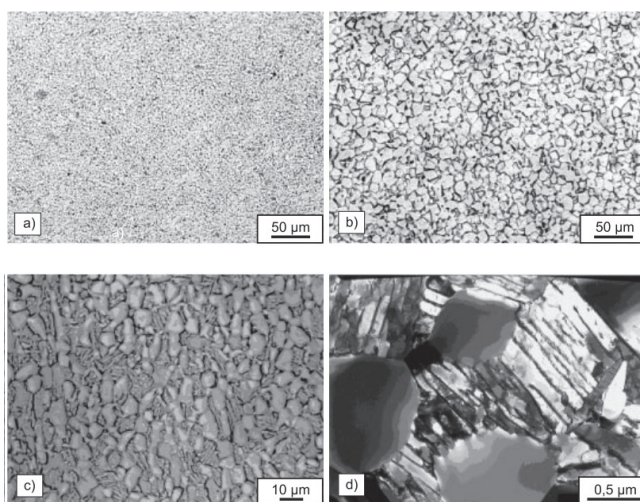


Figura 72. Microestructura de la aleación Ti6Al4V en función del proceso de recristalización. a) Grano equiaxial fino. b) Grano equiaxial grueso. c, d) Estructura bimodal (Peters, 2003)

Los tratamientos térmicos de solución (*Solution heat treatments*) realizados a temperaturas varios grados por debajo de la β -transus permiten obtener microestructuras bimodales, con un grano alfa donde han precipitado lamelas de $\alpha+\beta$, figura 72 c y d.

Cómo ya se ha comentado al inicio del presente apartado la microestructura determina el comportamiento mecánico de las aleaciones de titanio. Microestructuras con granos de equiaxiales de pocas micras, o submicrométricos, figura 72a, aumentan tanto la resistencia como la ductilidad. Además, retardan la nucleación de grietas. Por otro lado, las microestructuras gruesas, figura 72b, resisten mejor a la fluencia y presentan una mayor vida a fatiga. Las estructuras lamelares tienen alta tenacidad a la fractura y muestran una resistencia superior a la fluencia y al crecimiento de grietas por fatiga. Las microestructuras bimodales combinan las ventajas de las estructuras laminares y equiaxiales, presentan un perfil de propiedades bien equilibrado.

Las aleaciones beta de titanio que han sido sometidas a procesos de deformación mecánica (laminado, extrusión, forja, etc.) necesitan de un tratamiento térmico posterior para retener la fase beta y mejorar su ductilidad. Los tratamientos de solución consisten en calentar el material por encima de la temperatura de transformación a beta, seguido de un enfriamiento rápido y en algunos casos se puede incluir una etapa de envejecimiento.

Tratamientos térmicos de envejecimiento

Las aleaciones $\alpha+\beta$ pueden endurecerse por tratamiento térmicos de solución o envejecimiento. Los tratamientos de solución suelen realizarse a temperaturas por encima de la zona $\alpha+\beta$, entre los 480 y 650 °C, seguidos de un enfriamiento rápido

en agua o aceite. Como resultado del enfriamiento rápido es posible retener parte de la fase β . La microestructura resultante en la aleación de titanio dependerá de la temperatura del tratamiento térmico, la velocidad de enfriamiento, la composición química y posteriores procesos de deformación mecánica del material.

En los tratamientos de envejecimiento una pequeña cantidad de fase α' precipita en la matriz de β . Debido a su pequeño tamaño y a que se encuentra dispersa en el interior de la matriz de β , actúa como barrera para los deslizamientos de las dislocaciones, dando lugar al endurecimiento por precipitación e incrementando las propiedades mecánicas de la aleación. La fase ω del titanio, que aparece cuando el contenido en elementos de aleación aumenta, precipita a temperatura de envejecimiento por debajo de β transus, esta fase incrementa la resistencia a tracción y reduce la elongación (Kuroda *et al.*, 1998).

Los tratamientos de solución o envejecimiento pueden incrementar la resistencia de las aleaciones $\alpha+\beta$ entre 30 a 50% con respecto a las aleaciones que han sufrido un proceso de recocido. En general, la resistencia se reduce y la ductilidad aumenta al incrementar la temperatura de envejecimiento. Se puede observar que la aleación presenta una excelente resistencia a la rotura (>1500 MPa) cuando el tratamiento térmico se realiza a 500 °C, pero su elongación es pobre (5%). La ductilidad de la aleación se puede mejorar aumentando la temperatura del tratamiento de envejecimiento, empleando una temperatura de 570°C la elongación aumenta hasta >11% pero la resistencia a la rotura decrece hasta valores <1300 MPa. Mayor temperatura de envejecimiento se traduce en un mayor engrosamiento (*coarsing*) de la fase α' , traduciéndose en una reducción de las propiedades mecánicas. Los mejores resultados de resistencia máxima a la rotura y elongación se obtuvieron aplicando un tratamiento de solución a 820 °C durante 50 min, seguido de un tratamiento de envejecimiento a 540 °C durante 4 horas.

Las aleaciones de titanio con grano submicrométrico o nanométrico, obtenidas mediante procesos de deformación plástica severa, deberán someterse a tratamiento de recocido para aliviar tensiones residuales con el objetivo de mejorar su ductilidad y resistencia a la fatiga (Zhu *et al.*, 2004). El tamaño de grano final depende del tiempo y la temperatura seleccionada en el tratamiento térmico. Cho *et al.* (2013) estudiaron el efecto del tiempo en el tratamiento de recocido, realizado a 650 °C en una aleación TNZT forjada en caliente y laminada. En dicho tratamiento térmico se observó que el tamaño de grano aumento de 1,7 a 4,0 micras cuando el tiempo del tratamiento se incrementó de 3,6 a 10,8 ks (Cho *et al.*, 2013). Por otro lado, Ahmed *et al.* (2012) analizaron la influencia de la composición química y la velocidad de enfriamiento en las aleaciones de Ti-Nb, donde el aumento de concentración de elementos beta estabilizantes eliminaba la precipitación de la fase α'' del titanio.

Además de modificar la microestructura o fases presentes en una aleación los tratamientos térmicos pueden ser empleados en los polvos de partida, especialmente en aquellos que han sido procesados mediante aleado mecánico. Los polvos prealeados mediante MA (*Mechanical Alloying*) presentan un elevado grado de

acritud, que dificulta etapas posteriores de consolidación por medio de una merma de la resistencia en verde una vez prensadas (Mahboubi et al., 2012). Mediante el uso de cortos tiempos de recocido (*annealing*) la dureza de los polvos se puede reducir, sin un incremento pronunciado del tamaño de grano, lo que mejora la densidad en verde de las piezas (Torralba et al., 2014).

6. Influencia de los procesos metalúrgicos en la resistencia a fatiga

Las aleaciones de titanio empleadas en prótesis están sometidas a cargas cíclicas durante su vida en servicio, es por ello que su rendimiento a fatiga es uno de los principales criterios que deben considerarse al diseñar un proceso de fabricación para obtener materiales avanzados.

El fallo de los materiales se produce cuando la grieta es lo suficientemente grande que crece de forma inestable y provoca la rotura de la pieza. El fallo por fatiga sucede a esfuerzos mucho menores a la resistencia máxima a la rotura de los materiales, debido a la naturaleza cíclica en la aplicación de los esfuerzos a las piezas en servicio, tabla 14. Este mecanismo de fallo es un modo de fallo habitual en las aleaciones de titanio, representando más del 50% de todos los mecanismos de fallo. La resistencia de las aleaciones de titanio está relacionada con la facilidad con la que se mueven las dislocaciones. Esto significa que materiales con elevada resistencia conllevan mayores tiempos para que se produzca la iniciación de la grieta (Romero et al., 2018).

Tabla 10. Resistencia a fatiga de aleaciones de titanio empleadas para la fabricación de implantes ortopédicos (adaptada de Davis, 2003)

Aleación	Condiciones de ensayo ^(a)	Límite de fatiga (Mpa) ^(b)	Límite elástico a límite de fatiga
Ti CP	RBF (R=-1/100 Hz)	430	0,6
Ti-6Al-4V	RBF (R=-1/60 Hz)	610	0,7
Ti-6Al-7Nb	RBF (R=-1)	500-600	0,7
Ti-12Mo-2Fe	RBF (R=-1/167 Hz)	525	0,5
TNZT	RBF (R=-1/60 Hz)	265	0,5
TNZT-0.4O	RBF (R=-1/60 Hz)	450	0,5
SS 316L	RBF (R=-1/100 Hz)	440	0,6
Co-Cr-Mo	RBF (R=-1/100 Hz)	500-580	0,4-0,5

^(a) RBF, rotating vending fatigue; ^(b) Límite a fatiga en 10^7 ciclos.

La respuesta mecánica de las aleaciones de titanio depende de la microestructura del material y ésta a su vez depende del historial del procesado termodinámico para obtener la pieza final. O lo que es lo mismo que la resistencia a fatiga del material depende en gran medida de los procesos de conformado que ha sufrido la materia prima desde la colada inicial hasta los acabados superficiales realizados para obtener la pieza final. Entre estas dos etapas de fabricación existe un gran número de etapas o procesos intermedios (tratamientos térmicos, químicos y mecánicos) que le confieren las propiedades y la funcionalidad a la pieza final

Tal y como se ha mencionado, el acabado superficial tiene una influencia en las propiedades de resistencia a fatiga del material, el cual está relacionado con concentradores de tensiones por efecto de entalla. Por ejemplo, la resistencia a fatiga de una prótesis de cadera con un recubrimiento poroso, figura 73, se reduce considerablemente si se compara con una prótesis mecanizada. Los recubrimientos porosos por sinterizados de polvos en un sustrato de Ti-6Al-4V reducen la resistencia a fatiga a elevadas cargas de >600 MPa a <200 MPa (Davis, 2003).

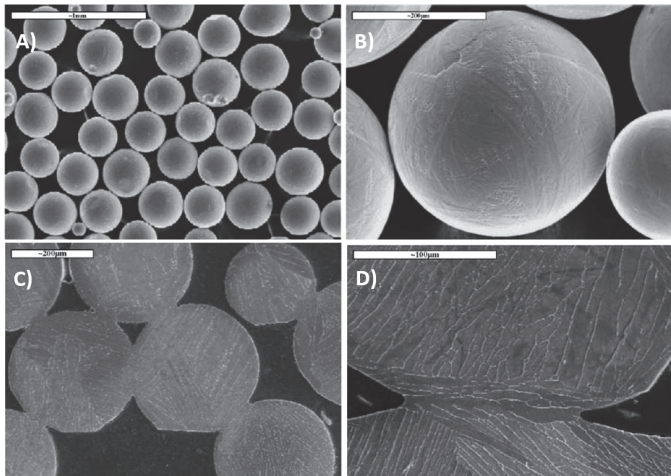


Figura 73. Recubrimiento Titanio poroso en un vástago femoral. A) y B) Imágenes de SEM de polvo de titanio atomizado. C) y D) Imágenes de SEM de polvo de titanio atomizado tras el sinterizado (Amigó *et al.*, 2011)

Esta variable se tiene en cuenta en la etapa de diseño de la prótesis y ésta se dimensiona con mayor tamaño para hacer frente a esa pérdida de resistencia a fatiga. Dado que el empleo actual de superficies planas (mecanizadas) presentan bajas tasas de osteointegración, el empleo de estos acabados superficiales no es del todo viable en ampliaciones biomédicas.

Cuando se fractura un hueso el balance entre fuerzas musculares y el hueso se pierde, esto provoca que los músculos desplacen los fragmentos del hueso roto. Durante el proceso de reconstrucción de una fractura ósea, los fragmentos de hueso se estabilizan con el hueso mediante implantes. Durante el proceso de osteointegración existe cierta separación entre el hueso y el implante, esto provoca que las fuerzas no estén completamente balanceadas, concentrándose los esfuerzos en el implante. Debido a las cargas cíclicas que soporta el implante en esas zonas, puede producir un incremento del daño por fatiga debido a sobreesfuerzos. Estas zonas con concentración de tensiones pueden ser suficiente para iniciar la fractura por fatiga en la superficie del implante. El daño por fatiga dependerá del número de ciclos y la carga aplicada en cada uno de ellos. En función de la actividad física un implante de cadera puede soportar entre 54.000 ciclos/mes (equivalente 1h de actividad al día) a 324.000 ciclos al mes (equivalente a 6 horas de actividad al día). Por ello, la fatiga es una causa frecuente de fallo en los implantes de cadera.

La resistencia a fatiga cobra importancia dado que es una causa frecuente de fallo en los implantes de cadera. Se estima que una prótesis de cadera, de una persona no activa, deba soportar entre $1-2,5 \times 10^6$ en un año. Por lo tanto, una persona de 30 años con una esperanza de vida hasta los 80 años deberá de soportar un total de 125 millones de ciclos de carga (Davis, 2003). La carga de estos ciclos es función del peso y de la actividad de cada persona, pero con los datos expuestos se hace evidente que la prótesis (material y diseño) deberá presentar una elevada carga a fatiga. El número de ciclos hasta el fallo dependerá de la carga aplicada, la geometría de la prótesis, el acabado superficial y la composición y microestructura de la aleación de titanio.

La porosidad residual de las piezas pulvimetalúrgicas son difíciles o prácticamente imposibles de eliminar durante procesos de fabricación convencionales. Por tanto, se requiere de operaciones adicionales para eliminar dicho efecto y mejorar las propiedades del material que permitan incrementar la vida en servicio (Romero *et al.*, 2018).

El proceso de HIP es un tratamiento termomecánico efectivo para mejorar el rendimiento a fatiga de las aleaciones pulvimetalúrgicas beta de titanio. Molaei *et al.*, (2018) mostraron que las muestras de fabricación aditiva de Ti-6Al-4V donde se les aplicó un tratamiento de HIP a 900 °C y 100 MPa durante 2 h, seguidas de un recocido a 650-700 °C durante 1 h, mejoraron significativamente la ductilidad y la resistencia a la fatiga al reducir la porosidad, dando como resultado una resistencia a la fatiga axial comparable al material forjado producido mediante colada y forja.

La porosidad residual de las aleaciones de titanio obtenidas por técnicas de pulvimetalurgia convencional reducen el rendimiento mecánico a largo plazo, como es el caso de fatiga, lo que puede provocar que no sean recomendables para su uso como implantes sometidos a grandes esfuerzos si se siguen las recomendaciones de la norma ASTM F136-02a. La vida media de un implante ortopédico está comprendida entre los 10-15 años, esto conlleva a que los pacientes deben someterse a dificultosas operaciones de sustitución, con largos periodos de rehabilitación (Bjursten *et al.*, 2010).

Por lo tanto, las prótesis metálicas obtenidas por técnicas pulvimetalúrgicas deben utilizar procesos avanzados de fabricación para disponer de elevadas propiedades mecánicas y así soportar el daño a fatiga durante su vida en servicio. La modificación de la microestructura mediante varios procesos como envejecimiento, tratamientos de solubilización, temple, deformación en frío, etc. provocan considerables cambios en la resistencia a la rotura, resistencia a la flexión, fatiga, propagación de grietas, dureza, desgaste, corrosión y módulo elástico. Estos últimos procesos pueden introducir un refinamiento de grano, a escala nanométrica, que mejoren la vida a fatiga y la resistencia química de las aleaciones de titanio. La mejora es consecuencia de la difusión de elementos refractarios y por lo tanto de la homogeneidad química/fases, como de la reducción del tamaño de grano introducidas por los subprocesos de fabricación.

Resistencia a la corrosión de las aleaciones de titanio

Índice

1	Introducción
2	Influencia de la composición química
3	Influencia del tratamiento superficial
4	Evaluación tecnológica de las aleaciones de titanio
4.1	Ensayos de potencial a circuito abierto (OCP)
4.2	Ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)
4.2.1	Diagrama de Nyquist
4.2.2	Diagrama de Bode
4.2.3	Impedancia de Warburg
4.2.4	Análisis mediante circuitos eléctricos equivalentes
4.3	Ensayos de polarización potenciodinámicos
4.4	Ensayos In-Vitro

1. Introducción

Las aleaciones de titanio son capaces de soportar cargas durante largos periodos de tiempo (>20 años), por eso su amplio uso como biomateriales. Para que los implantes puedan realizar la función para la cual están diseñados, sustituir un hueso o articulación, necesitan integrarse en el cuerpo y fijarse de forma estable con el tejido y hueso que lo rodea. Estos implantes como mínimo tienen que ser bioinertes, con una alta resistencia a la corrosión, para soportar el ambiente agresivo del cuerpo humano. Cuando un implante metálico es capaz de formar una capa estable de óxido, de repasivarse por sí mismo, se puede describir como “bioinerte”, dado que su superficie presenta la capacidad de no liberar iones que puedan interferir con las células (Minagar et al., 2012).

Por otra parte, la osteointegración es un proceso múltiple que implica la adhesión de los osteoblastos, proliferación, diferenciación, secreción de proteínas y mineralización. Entre los diferentes factores que influyen en la biocompatibilidad de los implantes, la composición y resistencia química de la superficie, su rugosidad, mojabilidad y energía superficial son algunos de los parámetros más importantes que pueden influir en las interacciones entre las células y la aleación de titanio (Lario et al., 2016). El crecimiento y diferenciación celular depende de la química de la interfase entre el hueso y el implante, por lo tanto, están determinados por la capa de óxido y por la composición del propio metal (Pypen, 1997). Los metales refractarios con elevada reactividad química, como son el niobio y el tántalo, ofrecen capas de óxido más estable.

Uno de los inconvenientes a la hora de utilizar metales para aplicaciones como biomateriales, es la degradación que estos sufren debido a la interacción con el cuerpo y los fluidos. La resistencia a la corrosión es una propiedad clave para cuantificar el grado de biocompatibilidad de un metal o acabado superficial, ya que esta propiedad está directamente relacionada con la liberación de iones, los cuales pueden interaccionar con las células y dañar los órganos.

La corrosión es el resultado de las reacciones electroquímicas entre un metal y el ambiente que lo rodea. La disolución química de la capa de óxido no debe ser ignorada, pero el principal modo de corrosión es la electroquímica. La degradación electroquímica del metal sucede cuando los cationes del metal se liberan al medio. El flujo de electricidad y la pérdida de material durante el proceso de corrosión siguen la Ley de Faraday (Landolt, 2007).

La ecuación 18 describe el proceso de formación de una capa de óxido en la superficie de un metal mediante un proceso anódico, pero este proceso puede producirse de forma espontánea cuando el titanio reacciona con el agua presente en el ambiente. El metal en su forma oxidada reacciona con los iones de oxígeno, provenientes del agua, para formar la capa de óxido.



El crecimiento del espesor de la capa de óxido está gobernado por el transporte de iones a través de la capa de óxido. La diferencia de potencial aplicado controla la tasa de migración de iones de titanio entre la interfase metal y su correspondiente óxido. La disociación del agua en iones está provocada por el campo eléctrico generado por la diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo (ec. 19). La aplicación del campo eléctrico permite incrementar la tasa de liberación de cationes de titanio desde el sustrato hacia el electrolito (Ec.3), estos cationes reaccionan con el oxígeno disociado del agua y forman el óxido de titanio (TiO_2). Los aniones de oxígeno e hidróxido formados por la disociación del agua (ec. 21, 22, 23), migran hacia el ánodo (la muestra de titanio). Mientras que en la superficie del cátodo se forman burbujas de hidrógeno (ec. 24).



En un sistema al que se le esté aplicando un voltaje constante, se produce una reducción de la transmisión de iones a medida que crece la capa de óxido, hasta llegar a producir un estado en que este fenómeno es limitante. La disminución de la transferencia de iones lleva a una caída exponencial de la densidad de corriente, alcanzándose un espesor de capa de óxido finito en función del tiempo de anodizado y el electrolito empleado.

La corrosión sucede porque el óxido del metal o el producto de corrosión es más estable termodinámicamente que el propio metal (Landolt, 2007). Las aleaciones de titanio empleadas para la fabricación de implantes se pasivan espontáneamente en el aire, formándose una capa de óxido de titanio en su superficie que inhibe el proceso de corrosión y mantiene el flujo de liberación de iones a niveles muy bajos.

El recubrimiento de las superficies de titanio es de unos pocos nanómetros de espesor y está formado principalmente por dióxido de titanio amorfo. Las propiedades físico-químicas y electroquímicas de la capa de óxido, así como la estabilidad a largo plazo en ambientes biológicos, juegan un papel decisivo en la biocompatibilidad de los implantes de titanio (Pan et al., 1996). Los metales empleados como biomateriales deben presentar un comportamiento noble en el ambiente del cuerpo. Para que un material sea considerado resistente a la corrosión en el cuerpo humano, su tasa de corrosión debe ser inferior a $0.25 \mu\text{m/año}$ (Schindhelm et al., 1986).

Algunos de los efectos adversos que presentan los metales con elevada citotoxicidad incluyen las interferencias con la proliferación y diferenciación celular, interferencias con las reacciones sistemáticas del cuerpo, y la deposición de metales en órganos específicos.

Las aleaciones de titanio presentan un rango de transición entre el comportamiento activo y pasivo. Cambios en las condiciones de fabricación de las aleaciones de titanio pueden resultar en importantes modificaciones en la resistencia a la corrosión del material. Por ejemplo, la reducción del tamaño de grano de escala micrométrica a nanométrica produce una mejora en la resistencia a la corrosión (Valiev et al., 2008). La formación de precipitados por medio de tratamientos térmicos de envejecimiento, merman la resistencia a la corrosión del material (ASM Handbook Vol.2). La incorporación de elementos refractarios que estabilizan la fase β de titanio a temperatura ambiente, permite incrementar la resistencia a la corrosión de la aleación (Davis, 2003). Por último, los procesos electroquímicos que permiten incrementar el espesor de los óxidos en la superficie también tienen una influencia muy importante en la resistencia a la corrosión de las aleaciones de titanio (Lario et al., 2016).

La formación espontanea de una capa de óxido en las aleaciones de titanio permite separar la aleación del medio, dotando al material de una barrera que ralentiza los fenómenos de oxidación y reduce la tasa de corrosión. Al tratarse de una reacción química, las reacciones de oxidación dependen de los procesos termodinámicos y de las cinéticas de reacción (Landolt, 2007). El equilibrio de la reacción y su estabilidad se encuentran descritos por procesos termodinámicos. Los tiempos de reacción son función de su cinética (Landolt, 2007).

Termodinámicamente las reacciones de oxidación pueden describirse cómo el cambio de entalpía libre de Gibbs, por la diferencia entre la entalpía libre del óxido del metal, el material de partida y la del oxígeno. Para valores de entalpía de $\Delta G < 0$ la reacción sucede en la dirección considerada (desde el metal de partida al óxido). Mientras que para entalpías $\Delta G > 0$ se produce una reducción del óxido. Para valores de $\Delta G = 0$ se alcanzan las condiciones de equilibrio, donde el metal de partida cómo óxido está presente. Cómo la energía libre de Gibbs depende de la concentración de los reactivos y productos, ésta se suele reemplazar por la entalpía estándar de formación (ΔG). Para la mayoría de los metales la entalpía de formación es negativa, por lo que sus respectivos óxidos son normalmente estables en medios que contienen oxígeno. La entalpía de formación es función de la entalpía estándar de reacción (ΔH), la entropía de formación (ΔS), y de la temperatura de reacción (T), tal y cómo aparece representado en la ecuación 25.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (25)$$

La oxidación de las aleaciones no presenta el mismo comportamiento que los materiales base que lo conforman. Este comportamiento depende del tipo de fases presentes, la cantidad de elementos aleantes, los elementos intermetálicos, la

composición química y el tamaño de grano, entre otros factores. Por ello, a continuación, se detallan algunos de los factores a considerar cuando se evalúa la resistencia a la corrosión de las aleaciones de titanio:

- La composición química de la aleación.
- La formación de los óxidos (espontánea, por anodizado electroquímico o por tratamiento térmico).
- La naturaleza cristalina de los óxidos formados en la superficie de la aleación.
- El ratio de los óxidos formados.
- Las fases presentes en la aleación de titanio.
- El tamaño de grano.

Un método para aumentar la resistencia a la corrosión de las aleaciones de titanio es el dopado del óxido de titanio TiO_2 . En la práctica la capa de óxido formada en la superficie de las aleaciones de titanio está formada por TiO_2 en vez de TiO , ya que el monóxido de titanio rápidamente se oxida a dióxido. El dopado de la capa de TiO_2 consiste en sustituir cationes de Ti^{4+} por iones que presentan una valencia superior, como es caso de V^{5+} o Nb^{5+} , reduciendo la concentración de vacantes en la estructura cristalina del óxido. El dopado permite reducir los procesos de transportes de iones metálicos de metal al medio. La formación de óxidos mixtos (TiO_2 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 , V_2O_5 , Ta_2O_5 , etc.) mejora la adhesión de la capa de óxido, reduciendo los procesos de difusión, así como reduce la solubilidad de la aleación en el medio.

La estabilidad a largo plazo es una de las propiedades más importantes de las aleaciones de titanio empleadas para la fabricación de prótesis médicas. Los ensayos de pérdida o ganancia de peso, normalmente se realizan en periodos cortos de tiempo entre 10 a 100 horas. Estos ensayos no pueden proporcionar información relevante del comportamiento del material para largos periodos de trabajo. Es por ello por lo que existen una serie de ensayos tecnológicos como son los ensayos potenciodinámicos, espectroscopía de impedancia electroquímica, así como la liberación de iones conjuntamente con la espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo, que nos permiten caracterizar en mayor detalle las propiedades de la capa de óxido formada, y los elementos liberados al medio durante su degradación (Lario et al., 2022). Además de las técnicas de caracterización, también es importante la selección del medio/solución de estudio. Las tablas 11-13 resume alguno de los electrolitos más empleados para los ensayos de corrosión de las aleaciones de titanio para aplicaciones biomédicas.

Tabla 11. Composición química de la solución Hank's (*adaptada de Davis, 2003*)

Solución A	160 gr NaCl + 8 gr KCl + 4 gr MgSO ₄ 7H ₂ O en 800 ml H ₂ O
Solución B	2,8 gr CaCl ₂ en 100 ml H ₂ O
Solución C	A+B+100 ml H ₂ O + 2ml CHCl ₃
Solución D	1,2 gr Na ₂ HPO ₄ 7H ₂ O + 2,0 gr KH ₂ PO ₄ H ₂ O + 20,0 gr glucosa + 2,0 ml CHCl ₃ en 800 ml H ₂ O - diluido en 1000 ml
Solución E	1,4 % NaHCO ₃ + 7 gr NaHCO ₃ en 500 ml H ₂ O
Solución final	50 ml C + 50 ml D+ 24 ml E + 900 ml H ₂ O + varias gotas de cloroformo

Tabla 12. Composición química de las soluciones Ringer's y Krebs-Ringer (*adaptado de Davis, 2003*)

Solución A	8,6 gr NaCl + 0,3 gr KCl + 0,33 gr CaCl ₂ + H ₂ O hasta 1000 ml
Solución B	A 900 ml de 0,154 mol/l de NaCl añadir 20 ml de 0,154 mol/l de KCl y 20 ml de 0,11 mol/l de CaCl ₂
Solución C	Krebs-Ringer - 100 ml de 0,154 mol/l NaCl + 4 ml de 0,154 mol/l de KCl + 3 ml de 0,11 mol/l de CaCl ₂ + 1 ml de 0,154 mol/l de Mg SO ₄ + 21 ml de 0,16 tampón de fosfato

Tabla 13. Composición química de la solución Fusayama (*adaptada de Lario et al., 2021*)

Tabl	mical composition of fluorinated Fusayama solution.						
Element:	Urea	NaCl	KCl	CaCl ₂	H ₂ PO ₄	NaF	Na ₂ S
Concentration (g/l)	1.0	0.4	0.4	0.8	0.7	2.5	0.005

El potencial de ruptura de la capa de óxido en una solución de Hank para varios metales queda resumido en el libro "Titanium and Titanium Alloys (C. Leyens et al., 2003). En el capítulo dedicado a la corrosión de las aleaciones de titanio se observa cómo estas aleaciones presentan unos potenciales superiores (2.4V Ti Cp y 2.0V Ti6Al4V) a los aceros inoxidable (0.2V) y a las aleaciones de cromo-cobalto (0.42V). La tabla 14 resume los potenciales de ruptura, así como los tiempos de repasivación para varios de los materiales estudiados en la solución de Hank's.

Tabla 14. Potencial de ruptura y tiempo de repasivación de varias aleaciones metálicas (*adaptada de C. Leyens et al., 2003*)

Aleación	Potencial de rotura (V)	Tiempo de repasivación	
		-0,5 V	+ 0,5 V
316L	0,2-0,3	> 72000	
CoCr	0,42	44,4	35
Ti6Al4V	2	37	41
Ti CP	2,4	43	44,4
Nb CP	2,5	47,6	43,1

Tanto el titanio, cómo el tántalo y el niobio son considerados como elementos biocompatibles, principalmente por la capa de óxido que se forma en su superficie de forma espontánea. Esta capa de óxido protege al material del medio, reduciendo la liberación de iones y evitando que este siga degradándose. Ese efecto aislante de los óxidos se refleja en la constante dieléctrica, donde el TiO_2 , Nb_2O_5 presentan constantes superiores a las del agua (tabla 15).

Debido al efecto aislante de la capa de óxido en las aleaciones de titanio, con su constante dieléctrica similar al agua, los implantes fabricados con estas aleaciones no son reconocidos por el cuerpo cómo material ajeno y por ello no son atacados por él. Además, los óxidos formados por el Ti, Ta, y el Nb presentan una entalpía de formación más electronegativa que la del agua, evitando que estos se disuelvan en este medio por hidrólisis, tal y cómo se observa en los elevados valores de PK.

Tabla 15. Principales propiedades químicas y físicas de los principales productos de corrosión de los biometales (adaptada de Leyens *et al.*, 2003)

Principales elementos de corrosión	ϵ	$-\Delta H^\circ 298$ (KJ/mol)	Pk
Al_2O_3	5-10	1675	14,6
Cr_2O_3	12	1141	18,6
Fe_2O_3	100	822	-14
NiO		240	-12,2
Nb_2O_5	280	1905	>20
Ta_2O_5	12	2090	>20
TiO_2 Anatasa	48	935	
TiO_2 Rutilo	110	943	18
V_2O_5		1560	10,3
H_2O	78	273	14

2. Influencia de la composición química

La composición de la capa de óxido en las aleaciones de titanio está influenciada por los elementos individuales que la conforman, que debido a los procesos de rozamiento y corrosión entran en contacto con las células y los fluidos del cuerpo. Por lo tanto, no solo se tienen que estudiar la biocompatibilidad de las aleaciones sino también la de sus elementos individuales por separado.

La exposición de las Ti6Al4V al ambiente corrosivo de los fluidos corporales provoca la liberación de iones que provocan la liberación de mediadores proinflamatorios y osteolíticos, responsables de la pérdida de las prótesis y generan la problemática de las revisiones quirúrgicas (Eisenbarth *et al.*, 2004). El aluminio se

clasifica dentro del grupo de materiales que forma una cápsula y el vanadio afecta a la división celular, ambos elementos presentan efectos citotóxicos y mutagénicos y pueden provocar reacciones alérgicas (Minagar et al., 2012).

Los elementos que presentan potenciales de ruptura de la capa pasiva por debajo de 400-500mV generarán una elevada tasa de liberación de iones al medio fisiológico (aluminio, molibdeno, acero inoxidable 316 L, etc.), que interaccionan con los tejidos cercanos e incluso con órganos específicos, incrementando su citotoxicidad (Eisenbarth et al., 2004).

Matsuno et al. (2001) estudiaron la citotoxicidad de los metales puros y su relación entre biocompatibilidad y resistencia a la polarización de los materiales empleados como implantes, donde el titanio, niobio, tántalo y circonio eran metales con elevada biocompatibilidad. Eisenbarth et al. (2004) estudiaron la biocompatibilidad de los elementos estabilizantes de la fase β del titanio. En su investigación demostraron la idoneidad de los elementos Nb, Ta, Zr para ser empleados como biomateriales. Okazaki y Gotoh (2005) estudiaron la estabilización de la capa de óxido en las aleaciones de Ti-Nb-Ta, que se traduce en una mayor densidad de corriente de pasivación en comparación con Ti CP o Ti-6Al-4V, y disminuye su solubilidad en un ambiente oxidante.

Creмасco et al. (2011) evaluaron la citotoxicidad y la adhesión celular in vitro en aleaciones con elementos estabilizantes de la fase β del titanio. En este estudio se demostró que las aleaciones de titanio que contenían Ta, Nb, Zr, entre otros, no causaban efectos tóxicos y presentaban una elevada adhesión celular. De todo lo anterior, se deduce que los elementos refractarios (Nb, Ta, Mo, etc.) presentan una adecuada compatibilidad y pueden emplearse para estabilizar la fase β del Titanio.

Tabla 16. Propiedades fisicoquímicas de los metales y sus óxidos
(adaptada de Eisenbarth et al., 2004)

Elemento	Óxido más estable	Solubilidad pk	$-\Delta H^\circ 298$ (Kcal/mol)	Biocompatibilidad
Al	Al ₂ O ₃	15	400	Potencialmente necrótico
Ni	NiO	-12	57	Tóxico
Ti	TiO ₂	18	225	Inerte
Nb	Nb ₂ O ₅	20	189	Inerte
Ta	Ta ₂ O ₅	20	489	Inerte

El grado de citotoxicidad de los metales en un ambiente fisiológico depende de la estabilidad de los óxidos formados, de la reactividad de los iones liberados con las proteínas y de la estabilidad termodinámica de los productos de corrosión y de sus óxidos (fig. 74). La relación entre la resistencia a la polarización y la reacción con los tejidos fue estudiada por Steinemann. La estabilidad físico-química de los óxidos formados por los elementos aleantes fue resumida por Eisenbarth et al. (2004), tal y como recoge la tabla 16. Esta tabla muestra como el titanio, niobio y tántalo pueden

considerarse como elementos inertes, donde sus óxidos más estables son TiO_2 , Nb_2O_5 y Ta_2O_5 .

Estudios de varios autores (Kuroda et al., 1998; Matsuno et al., 2001; Eisenbarth et al., 2004; Bai et al., 2013) muestran como el Nb y el Ta son elementos no tóxicos y que no provocan alergias, por lo que pueden ser empleados como elementos aleantes en la formulación de las nuevas aleaciones β de titanio. Kuroda et al. (1998) reportaron que el vanadio y el hierro son elementos altamente citotóxicos, mientras el Ti, Nb, Ta y Zr presentan una baja citotoxicidad.

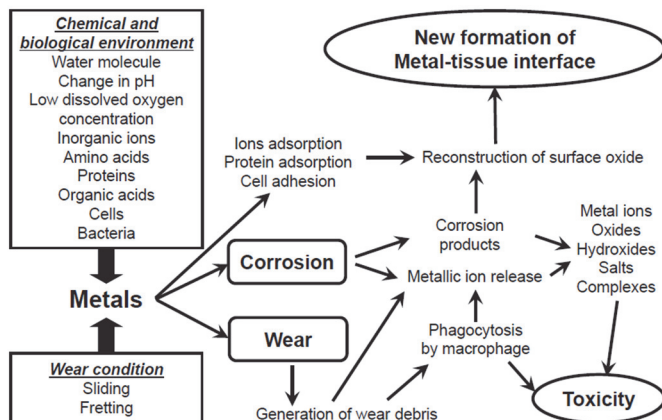


Figura 74. Reacciones superficiales de los metales al interactuar con el cuerpo humano y su influencia en la toxicidad (T. Hanawa, 2021)

Además, la adición de estos elementos incrementa la resistencia a la corrosión de las aleaciones de titanio, debido principalmente a la formación de una capa más estable de óxido, como por ejemplo el Nb_2O_5 o el Ta_2O_5 . Con ello, queda justificado el empleo de estos elementos refractarios para el desarrollo de nuevas aleaciones de titanio. Los resultados mostraron que el titanio era el elemento con mayor resistencia a la corrosión cuando se ensaya en saliva artificial a pH 4, 5,5 y 6,5, siendo incluso más resistente que el oro, debido principalmente a su pasivación (Kedici et al., 1998).

3. Influencia del tratamiento superficial

El uso de prótesis metálicas para reemplazar huesos dañados no únicamente requiere de una compatibilidad mecánica, la cual se consigue por medio de una combinación de bajo módulo elástico, elevada resistencia mecánica y vida a fatiga, sino también de una biocompatibilidad y su correspondiente resistencia a la corrosión ya que el material durante su vida en servicio estará en contacto con los fluidos corporales y por lo tanto no debe ser tóxico para las células.

Una de las desventajas de las superficies mecanizadas de titanio es que son consideradas no bioactivas, no facilitando la rápida osteointegración y en ocasiones provocando el encapsulado de tejido fibroso alrededor del implante. El tejido fibroso puede llegar a causar el aflojamiento del implante, el cual puede terminar en el fallo del implante.

La mejora de la formación del hueso, por medio del incremento del área superficial para la adhesión del hueso con la correspondiente mejora del anclaje de los osteoblastos, es una de las ventajas principales que presentan las superficies arenadas, grabadas con ácido, y anodizadas de titanio con morfología nanotubular (J. Lario et al., 2016). La rugosidad de los implantes dentales de titanio a escala micrométrica es un factor importante para establecer una fijación estable en el hueso, por ello existen en el mercado varios acabados superficiales que consiguen esta topografía (SLA de Straumann AG y el Osseotite/T3 de ZimmerBiomet).

La superficie de un implante necesita de la modificación superficial para optimizar sus propiedades como implante y maximizar su bioactividad en la interface con el tejido natural. El implante, con su respectivo acabado superficial, debe ser capaz de soportar el ambiente del cuerpo, sin degradarse hasta el punto de que no pueda realizar la función para la cual se había diseñado. La resistencia a la corrosión de las aleaciones de titanio y de sus acabados superficiales es una propiedad crítica por afectar negativamente a la biocompatibilidad y a la integridad mecánica del implante. La elevada tasa de liberación de iones, desde el implante, puede provocar la respuesta adversa del cuerpo, degradándolo hasta el punto de que se produzca el fallo mecánico del implante.

La principal preocupación de los recubrimientos porosos es que este tipo de recubrimiento modifica la composición y morfología superficial, además de incrementar su área, esto tiene un impacto en la resistencia a la corrosión del implante y por lo tanto se debe evaluar por medio de ensayos de citotoxicidad. La necesidad de asegurar la menor corrosión debe ser uno de los factores determinantes en la selección del proceso de tratamiento superficial a aplicar a las aleaciones de titanio para su aplicación en prótesis biomédicas. Los nanotubos presentan una estructura amorfa, lo que reduce la resistencia a corrosión de este recubrimiento y provoca que esta pueda disolverse con mayor facilidad en los fluidos corporales. Por ese motivo, es necesario realizar un tratamiento térmico para mejorar la biocompatibilidad de este tipo de acabados superficiales (J. Lario et al., 2019).

La composición de la capa de óxido formada en las aleaciones de titanio depende de la composición de partida, es decir, de los elementos aleantes empleados para obtener una microestructura específica de la aleación de titanio. Dado que los elementos de aleación entran en contacto con los fluidos corporales, por medio de la corrosión o por fenómenos de desgaste, se debe testear individualmente cada uno de los elementos aleantes para asegurar su biocompatibilidad (Eisebarth et al., 2004).

La citotoxicidad de los metales depende de la resistencia a la corrosión que presentan estos elementos en un ambiente fisiológico, de la reactividad de los iones liberados con las proteínas y de la estabilidad termodinámica de los productos de corrosión. Las aleaciones de titanio donde se han empleado elementos beta estabilizantes como el Nb, Ta y Zr presentan una menor tasa de liberación de iones que aquellas aleaciones fabricadas con V y Al. La presencia de estos elementos refractarios resulta en un endurecimiento de la capa de óxido de titanio, que los hace más adecuados para el uso implantes (Cremasco et al., 2011).

La capa amorfa de óxido de titanio puede modificar su estructura cristalina cuando se aplica un tratamiento térmico, obteniéndose una estructura anatasa o rutilo cuando se alcanzan temperaturas de 450 °C y 600 °C respectivamente. El empleo de un tratamiento térmico tras el proceso de anodizado electroquímico, permite cambiar la estructura cristalina de los nanotubos, pasando de amorfa a anatasa o rutilo en función de la temperatura empleada. Se mejora así la biocompatibilidad de la superficie del implante, ya que el cambio de estructura cristalina permite incrementar la resistencia a la corrosión de los nanotubos y evitar que estos se disuelvan fácilmente en los fluidos del cuerpo.

El tratamiento superficial óptimo será aquel que creará una capa pasiva y estable en la superficie de los implantes de titanio, con una rugosidad, mojabilidad y cargas electrostáticas que permitan un elevado crecimiento celular.

4. Evaluación tecnológica de las aleaciones de titanio

El envejecimiento de la población junto con el incremento de la esperanza de vida, obligan al desarrollo de materiales que tengan un periodo de vida útil cada vez mayor. Para conseguir este objetivo, es necesario desarrollar nuevas aleaciones de titanio que estén compuestas con elementos citocompatibles, con elevada resistencia a la corrosión que consigan minimizar su deterioro como consecuencia de los procesos de biocorrosión. Se debe tener en cuenta que el medio donde debe de trabajar el biomaterial es muy agresivo, estando solicitado mecánicamente en una solución salina y a una temperatura normal del cuerpo humano de 37 °C. Como consecuencia de los factores mencionados la resistencia a la corrosión de las nuevas aleaciones de titanio es un factor esencial para tener en cuenta en su diseño, garantizando una elevada durabilidad con el objetivo de minimizar la liberación de iones dentro del organismo, los cuales causan efectos fisiológicos adversos como alergia, inflamación, toxicidad, pudiendo llegar a ser carcinogénicos en función de su naturaleza.

La resistencia a la corrosión del titanio está controlada por la naturaleza de su película pasiva y sus propiedades dependen de la composición de la aleación, del medio corrosivo al que esté sometido, y del tratamiento superficial y térmico al cual

ha sido sometida la aleación, entre otros factores. El conocimiento de la naturaleza de la película pasiva es un prerequisite indispensable para entender las propiedades corrosivas de los implantes.

Las propiedades electroquímicas de la película pasiva, en la que el movimiento iónico se conduce por el campo eléctrico, están al mismo tiempo afectadas por las propiedades electrónicas y la estructura de la película.

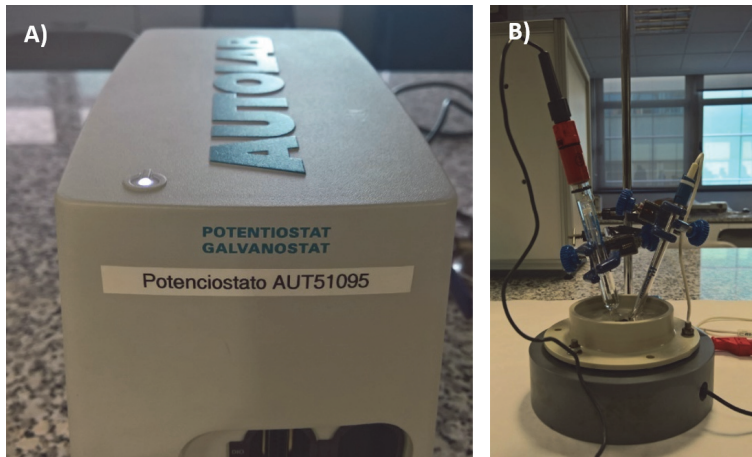


Figura 75. Equipo empleado para los ensayos de corrosión. A) Potenciostato Galvanostato. B) Montaje experimental de la celda de corrosión (*elaboración propia*)

Mediante el ensayo de corrosión electroquímica es posible conocer cómo se comportará, en un ambiente corrosivo, la aleación en función de las variables de entrada seleccionadas para la fabricación. La estabilidad electroquímica se puede evaluar mediante los ensayos de potencial de circuito abierto, espectroscopía de impedancia electroquímica y polarización potenciodinámica. Los equipos empleados para la evaluación de la resistencia a la corrosión son el Potenciostato Galvanostato, conectado a una celda de corrosión (fig. 75).

En los siguientes subapartados se definirán los procedimientos de caracterización electroquímica de las superficies de las aleaciones de titanio. Los ensayos de corrosión electroquímica se suelen realizar con una configuración convencional de tres electrodos:

- Como electrodo de trabajo se ha empleado la aleación de titanio a estudiar, en función de su acabado superficial, composición o microestructura.
- Como contraelectrodo se emplea un electrodo de platino, o el que especifique la norma.
- Como electrodo de referencia se suele emplear un electrodo de Ag/AgCl 3M KAg, o el que especifique la norma ISO por la cual se rige el ensayo.

- El electrolito será aquel que defina la norma o el método de ensayos, los más habituales son: Fusayama, Hank's, etc.

4.1. Ensayos de potencial a circuito abierto (OCP)

El potencial a circuito abierto es el potencial espontáneo en ausencia de corriente externa, dando información de la nobleza inicial en función del acabado superficial y del medio en el que ha sido sumergida la muestra. La información recopilada permite realizar una comparativa entre los diferentes acabados superficiales en una misma aleación.

El OCP se deja estabilizar hasta un tiempo máximo de 1 hora o una diferencia de potencial (dE/dt) de 1×10^{-9} V/s, en una solución (ejemplo: 1M NaCl; Fusayama, Hank, etc.) y se suelen realizar a temperatura ambiente.

Este potencial espontáneo, en ausencia de corriente externa, depende de la composición química de la superficie de la muestra, la fase cristalina de los óxidos y del medio en el que ha sido sumergido (*Lario et al.*, 2019).

4.2. Ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica permite tanto el estudio de la corriente como de la impedancia de transferencia del sistema estudiado. Esta técnica consiste en la aplicación de un potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado y la medición, en el campo complejo, de la intensidad resultante que requiere el empleo de un analizador de frecuencias para medir el decalaje de fase respecto a la frecuencia del potencial aplicado. A partir de las mediciones de decalaje y de amplitud de la corriente resultante, es posible obtener la impedancia, en forma de número complejo, de transferencia electroquímica del material estudiado del cual pueden ser separadas las componentes real e imaginaria mediante un análisis matemático (Landolt, 2007).

La impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida. En muchos materiales y sistemas electroquímicos la impedancia varía con la frecuencia aplicada de forma que está relacionada con las propiedades de dichos materiales. Esto se deberá a la estructura física del material, a los procesos electroquímicos que tendrán lugar, o a una combinación de ambos. Por consiguiente, si se hace una medida de impedancias en un rango de frecuencias adecuado y los resultados se representan en unos ejes acordes a los datos obtenidos (diagramas de Bode y Nyquist), es posible relacionar los resultados con las propiedades físicas y químicas de los materiales y sistemas electroquímicos. A partir de las mediciones de desfase y de amplitud de la respuesta, es posible obtener la impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado (Z). La corriente resultante tiene la misma frecuencia que el potencial aplicado pero diferente magnitud y fase (Landolt, 2007).

$$Z = \frac{E_0}{I_0} = \frac{E_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)}{I_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \phi)} = Z_0 \cdot \frac{\text{sen}(\omega \cdot t)}{\text{sen}(\omega \cdot t + \phi)}$$

$$E_0 = \text{Potencial}; I_0 = \text{Intensidad}; \omega = \text{Frecuencia}; \phi = \text{Desfase} \quad (26)$$

Al ser la impedancia un número complejo, se puede representar tanto en coordenadas cartesianas como polares. De la parte real (Z') se puede calcular la conductancia (G) y de la parte imaginaria (Z'') la capacitancia (C). La relación entre la forma polar y la forma cartesiana está determinada por las siguientes ecuaciones:

$$Z = a \cdot \cos(\phi) + b \cdot \text{sen}(\phi)i = Z' + Z'' \cdot i = \frac{1}{G} - \frac{1}{\omega \cdot C} \cdot i$$

$$|Z| = \sqrt{a^2 + b^2} \quad \phi = \tan^{-1}\left(\frac{b}{a}\right) \quad (27)$$

El módulo de la impedancia $|Z|$, el ángulo de fase (ϕ) y los componentes real e imaginario de la impedancia total, se relacionan entre sí de acuerdo con las siguientes expresiones:

$$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2$$

$$\tan \phi = \frac{Z''}{Z'}; \quad Z' = |Z| \cdot \cos(\phi); \quad Z'' = |Z| \cdot \text{sen}(\phi) \quad (28)$$

Se disponen de varias técnicas que permiten la obtención de los espectros de impedancia. En el procedimiento experimental, más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. Respecto a este procedimiento, la manera más precisa para medir la impedancia es mediante la técnica de correlación de onda seno, que mide una frecuencia cada vez y el espectro se construye barriendo la frecuencia de la señal aplicada. La señal medida se multiplica con una onda seno y una onda coseno de referencia obtenida del generador e integrada sobre el total del número de ciclos.

El uso de esta forma de trabajo reduce significativamente el ruido aleatorio y las respuestas armónicas. Los barridos automáticos de medidas se producen fácilmente utilizando un controlador microprocesador. La interpretación del espectro de impedancias requiere la selección de un modelo eléctrico apropiado que se ajusta a los datos experimentales, y puede ser seleccionado sobre la base de la comprensión del sistema electroquímico en estudio.

Las técnicas convencionales, tales como la voltametría cíclica, la polarización anódica o los pulsos de potencial y de corriente permiten hacer caracterizaciones sobre las velocidades y mecanismos de reacción, estructura de capa, características difusivas, morfología del electrodo y estructura de la interfase. No obstante, estas técnicas, generalmente, desplazan el sistema lejos del equilibrio, por lo que las velocidades de reacción y los parámetros interfaciales pueden ser alterados por el propio método de medición.

El ensayo de espectroscopía de impedancia electroquímica se debe realizar tras estabilizar el potencial a circuito abierto (OCP), como se ha explicado anteriormente. La amplitud del potencial sinusoidal alterno será de 10 mV en el OCP, los datos se tomarán con un rango de frecuencias desde los 3×10^{-3} hasta los 10^5 Hz, sumergido en un electrolito de trabajo (Lian *et al.*, 2006; Shahba *et al.*, 2011).

4.2.1 Diagrama de Nyquist

La interpretación de los resultados experimentales requiere el empleo de circuitos equivalentes, una analogía entre el sistema material-medio estudiado y un circuito eléctrico. A partir de un esquema eléctrico predeterminado, es posible representar de diversas formas los datos obtenidos en la EIS.

Una opción es la representación por medio de un diagrama de Nyquist, donde se representa la parte imaginaria, multiplicada por -1, ($-Z''$), frente a la parte real de la impedancia (Z'). De esta representación es posible identificar la resistencia de transferencia de cargas del material estudiado (R_p), la capacidad de la interfaz estudiada (C_d) y la resistencia eléctrica del medio de trabajo (R_s). A partir de estos parámetros, se pueden realizar comparaciones y estimaciones del comportamiento frente a la corrosión de las diferentes superficies estudiadas (Landolt, 2007).

A partir de estos parámetros, se pueden realizar comparaciones y estimaciones del comportamiento frente a la corrosión de los diferentes nanotubos estudiados. Estos parámetros se estiman a partir de las siguientes condiciones límites:

- A elevadas frecuencias ($\omega \rightarrow \infty$): según la ecuación del circuito equivalente el término dependiente de la frecuencia es despreciable y esta expresión queda como:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) = R_s \quad (29)$$

El cual corresponde al corte con el eje $Z'(\omega)$ a altas frecuencias ($\phi=0$ o $Z''(\omega)=0$), obteniéndose la resistencia del electrolito.

- A bajas frecuencias ($\omega \rightarrow 0$): según la ecuación del circuito equivalente se convierte en:

$$Z(\omega) = R_s + R_p \quad (30)$$

Siendo éste el corte con el eje $Z'(\omega)$ en la zona de bajas frecuencias del diagrama de Nyquist.

- A la frecuencia a la cual se tiene máximo $Z''(\omega)$, se muestra según la relación:

$$R_c + R_p = \frac{1}{\omega_{max}} = \frac{1}{2\pi f_{max}} = \tau_{rxn} \quad (31)$$

Donde τ_{rxn} es la constante de tiempo de la reacción electroquímica, la cual da una idea de la rapidez con la que se produce la reacción. Además, si se conoce el producto $R_p \cdot C_d$, se puede determinar fácilmente C_d , puesto que R_p es conocido a partir del corte a bajas frecuencias con el eje $Z'(\omega)$. De modo que,

el diagrama de Nyquist da toda la información necesaria sobre la interfase electro-electrolito y las reacciones de corrosión.

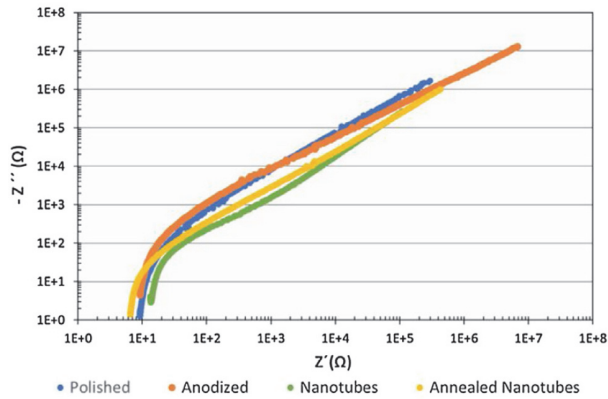


Figura 76. Diferentes diagramas de Nyquist en función del acabado superficial de la aleación Ti6Al4V ELI (Lario *et al.*, 2019)

4.2.2 Diagrama de Bode

Una segunda representación gráfica que se puede emplear es el Diagrama de Bode, donde se representan el logaritmo del módulo de la impedancia ($\log |Z|$) y el desfase (ϕ) en función del logaritmo de la frecuencia $\log(\omega)$. Estas representaciones permiten conocer tanto la impedancia de transferencia del biomaterial como del medio de trabajo, a través de una representación en coordenadas polares del módulo y el ángulo de fase de la impedancia total del sistema como función de la frecuencia. En la región de frecuencias intermedias se observa un tramo prácticamente lineal y de pendiente ≈ -1 . La ecuación para esta línea se obtiene ignorando los términos independientes de la frecuencia en la ecuación del circuito equivalente, tomando la forma:

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_p}{1 + j \cdot \omega \cdot R_p \cdot C_p} \quad (32)$$

A partir de la ecuación del circuito equivalente, tomando logaritmo $\log Z(\omega) = -\log(\omega) - \log(Cd)$ de la que se deduce que, $\log Z(\omega)$ vs $\log(\omega)$ tendría una pendiente -1, y Cd podría obtenerse a partir de la intersección de esta línea con el eje $Z(\omega)$ cuando $-\log(\omega)=0$ a $\omega=1$. De esta manera, se justifica el hecho de que el diagrama de Bode proporciona la misma información que la obtenida mediante el diagrama de Nyquist.

La representación ϕ vs $\log(\omega)$ muestra que las respuestas de la impedancia son principalmente resistivas, tanto a altas como a bajas frecuencias, lo que se deduce porque el ángulo de fase es prácticamente cero; mientras que, a frecuencias intermedias, las impedancias son capacitivas en la mayoría de los casos representados en la figura 77, ya que en éstas el ángulo de fase es cercano a 90° (superficie pulida de Ti6Al4V ELI).

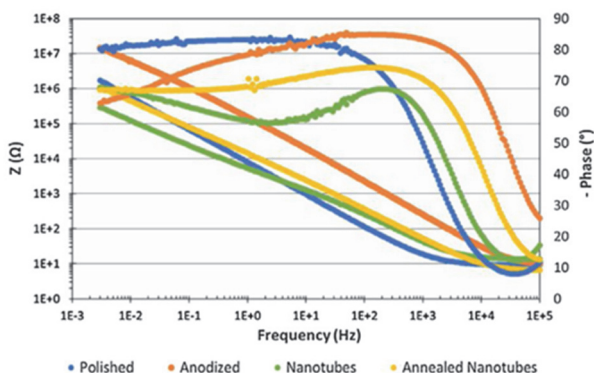


Figura 77. Diferentes diagramas de Bode en función del acabado superficial de la aleación Ti6Al4V ELI (Lario et al., 2019).

4.2.3 Impedancia de Warburg

Hasta el momento se ha explicado el circuito equivalente sin tener en cuenta el efecto de la impedancia de Warburg. Sin embargo, su contribución puede ser importante a bajas frecuencias ya que el transporte de masa de las especies electro-activas podría limitar el proceso de transferencia de electrones. La impedancia de Warburg se expresa con la siguiente ecuación:

$$Z_W = \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} - j \cdot \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \quad (33)$$

Donde σ es la parte real e imaginaria de la impedancia de Warburg, Z_W , tiene el mismo valor, la representación de Z_W'' vs Z_W' muestra una línea recta con un ángulo de fase de 45° . En muchos sistemas reales el plano complejo de impedancias contiene, en vez de un semicírculo, un arco con el centro debajo del eje real, lo cual ha sido atribuido a la rugosidad y falta de homogeneidad de la superficie del sólido (Landolt, 2007).

Para tener en cuenta el desfase independiente de la frecuencia entre el potencial alterno y su respuesta en corriente, se emplea un elemento de fase constante (CPE). El CPE se define en representación de impedancia como:

$$Z_W = Z_0 \cdot (i \cdot \omega)^{-\alpha} \quad (34)$$

Donde Z_0 es el CPE, ω es la frecuencia angular en (rad/s) y α es el coeficiente de idealidad. Dependiendo del valor de α , el CPE puede representar una resistencia ($\alpha=0$), una capacitancia ($\alpha=1$), una inductancia ($\alpha=-1$) o una impedancia de Warburg cuando $\alpha=0.5$. De este modo, el ajuste de los datos experimentales mediante elementos de fase constante, permite obtener un buen resultado del mismo. Estos elementos, que podrían ser descritos mediante un sistema homogéneo de ecuaciones diferenciales parciales, son indicativos de la cinética electroquímica y de las limitaciones difusivas.

4.2.4 Análisis mediante circuitos eléctricos equivalentes

Un circuito equivalente es una combinación de elementos pasivos que dan la misma respuesta, en todo el rango de frecuencias, que el sistema estudiado. Cuando el análisis de los datos de EIS se realiza mediante un ajuste de los datos experimentales a un circuito eléctrico equivalente, se obtiene valores de diferentes parámetros eléctricos. Estos valores son utilizados para obtener información, tanto de velocidades de corrosión como de mecanismos de corrosión (Landolt, 2007).

El número de circuitos que puede reproducir el comportamiento de una celda de corrosión es prácticamente infinito. Por este motivo, en el uso de circuitos eléctricos equivalentes, aunque exista un gran número de configuraciones de circuitos que reproduzcan los resultados, hay que tener en cuenta que el circuito seleccionado debe dar sentido físico de lo que está ocurriendo en el sistema y, al mismo tiempo, éste debería contener el menor número de elementos posibles.

Los circuitos A (figura 78) son configuraciones que han sido propuestas para describir los espectros de impedancia que se obtienen en metales con recubrimientos en la superficie, en los cuales un par de elementos R_C están asociados al proceso de corrosión y al de recubrimiento. Por otra parte, los circuitos B, C y D de la figura 78, a pesar de que pueden describir adecuadamente los resultados de corrosión en el material, es muy difícil, o prácticamente imposible, dar una explicación física a cada uno de los componentes que aparecen en dichos circuitos.

Es necesario conocer previamente cuál es el fundamento electroquímico del sistema que se vaya a estudiar mediante la técnica de espectroscopía de impedancia, para plantear el circuito eléctrico equivalente con sentido físico.

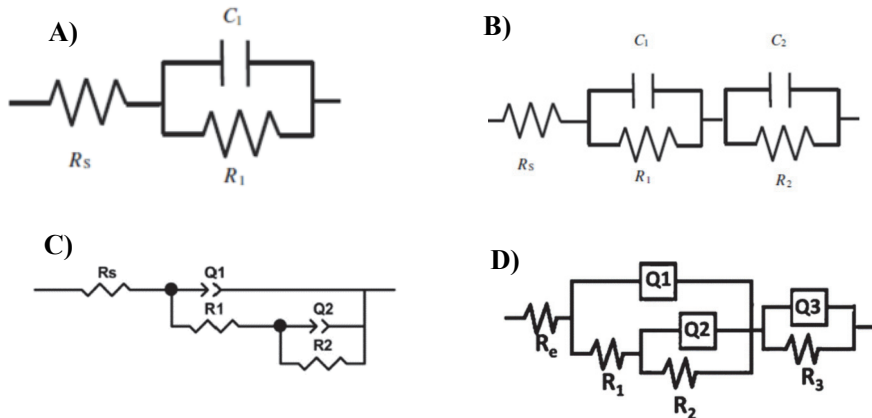


Figura 78. Diferentes circuitos equivalentes. A) Superficie pulida Ti-35Nb-5Ta-7Zr. B) Nanotubos Ti-35Nb-5Ta-7Zr (Viswanathan et al., 2009). C) Nanotubos en Ti CP (Monetta et al., 2017). D) Nanotubos Ti-6Al-4V (Mohan et al., 2015)

4.3. Ensayos de polarización potenciodinámicos

Este ensayo consiste en la imposición de un potencial eléctrico dado, que varía regularmente, entre la muestra estudiada y el electrodo de referencia, lo que genera el paso de corriente entre la muestra y el contraelectrodo.

Las curvas potenciodinámicas son el registro de la intensidad que circula a través del sistema electroquímico de trabajo cuando se realiza un barrido de potenciales, el cual comienza en un potencial inferior al potencial de corrosión (rama catódica) y avanza en sentido anódico. Cuando este registro de intensidades implica un cambio de sentido en el barrido de potenciales, el cual se realiza a potenciales más anódicos, se dice que la curva registrada es cíclica (Landolt, 2007).

La representación de las curvas potenciodinámicas cíclicas, en forma de $\log(i)$ vs E , figura 79, permite la obtención de los parámetros electroquímicos característicos del sistema, que se definen a continuación:

Potencial de corrosión, E_{corr} , correspondiente al potencial de equilibrio de la aleación en el medio respecto del electrodo de referencia.

La densidad de corriente que circula a través de la pila electroquímica al E_{corr} es la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}). Los parámetros de i_{corr} y E_{corr} se obtendrán a partir de las curvas potenciodinámicas aplicando el método de intersección o método de las pendientes de Tafel.

El potencial de transpasivación, E_b , definido como potencial a partir del cual la densidad de corriente sufre un aumento brusco, consecuencia de la rotura de la película pasiva sobre la aleación.

Antes de la rotura de la película pasiva, aparece una zona en la que el valor de la densidad de corriente permanece prácticamente constante durante un intervalo de potenciales en la región de pasividad, éste corresponde a la densidad de corriente de pasividad (i_p). La densidad de corriente de repasivación, i_{rp} , es el valor máximo que alcanza la densidad de corriente durante el barrido potenciodinámico cíclico.

El potencial de repasivación, E_{rp} , es una medida de la capacidad de un metal para regenerar su capa pasiva en caso de que se produzca una eventual rotura de la misma. Este parámetro se determina a partir de la intersección de la curva ascendente en sentido anódico y la curva descendente en sentido catódico.

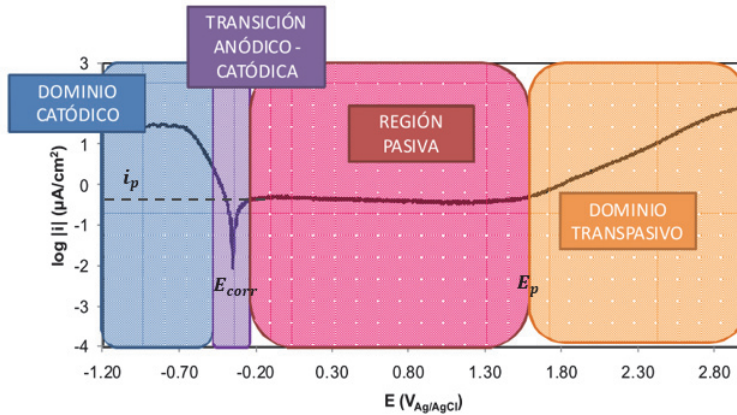


Figura 79. Esquema de los principales dominios en las curvas potenciodinámicas del titanio (Lario et al., 2019)

Además, las curvas potenciodinámicas cíclicas proporcionan información acerca de los diferentes estados en los que se encuentra el material en cada momento de la curva. En general, se diferencian claramente cinco dominios electroquímicos: zona catódica, zona de transición catódica-anódica, zona pasiva, zona transpasiva y zona de repasivación (Landolt, 2007).

En el barrido potenciodinámico realizado en sentido catódico a anódico, la zona catódica es la que aparece en primer lugar y se caracteriza por tener potenciales inferiores al potencial de corrosión E_{corr} . En esta zona se produce la reacción catódica, registrándose densidades de corriente negativas correspondientes a la reacción del medio.

A partir de la zona catódica aparece una zona de transición en la que se produce un cambio de signo de la densidad de corriente, que pasa de negativa a positiva y permite determinar el potencial de corrosión E_{corr} .

La zona pasiva se caracteriza porque la densidad de corriente permanece constante en un rango de potenciales, identificándose, por tanto, por un tramo lineal en el cual el metal permanece en estado pasivo. La zona pasiva se caracteriza por la formación de una capa de óxidos que limita el paso de la corriente eléctrica.

La zona transpasiva se caracteriza por presentar un aumento brusco de la densidad de corriente, este aumento indica el momento en el cual se produce la disolución de la capa pasiva. El parámetro indicativo de este hecho es el potencial de transpasivación E_b . A partir de este momento, en el caso en el que la corrosión sea por picadura, se llega a la zona de repasivación que consiste en la recuperación del estado pasivo de la aleación.

El registro de las curvas potenciodinámicas se obtiene conectando la aleación de titanio (electrodo de trabajo) al potencioestado, por medio de un contacto eléctrico de cobre que presenta la celda de ensayo. El potencioestado-galvanostato aplica un

determinado potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia (Ag/AgCl), midiendo la intensidad de corriente que circula entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo de platino. La velocidad del barrido de potenciales debe ser lo suficientemente lenta como para permitir el intercambio de cargas que se produce en la interfase del material.

Los ensayos de polarización potenciodinámicos o voltametría cíclica se suelen llevar a cabo en un rango de potencial de OCP a 3500 mV, con una velocidad de escaneo de 2 mV/s, en una solución de trabajo (por ejemplo: Fusayama, 1M NaCl, Hank, etc.) y realizados a una temperatura de 37 °C.

4.4. Ensayos In-Vitro

Las células encargadas de formación del hueso, como son los osteoblastos, son las responsables de la generación, mediante síntesis, y deposición de los cristales de fosfato de calcio encargados del proceso de biomineralización.

La investigación de los elementos de aleación y de las aleaciones, consiste en el estudio de la proliferación, morfología celular de las diferentes células encargadas de la formación del hueso, así como del estudio de la actividad mitocondrial.

Dado que las pruebas en vivo presentan un coste muy elevado y largos periodos de ensayo, los ensayos *in vitro* pueden considerarse unos ensayos preliminares para determinar el grado de toxicidad de un recubrimiento o material. Donde se pueden determinar parámetros como la razón de muerte celular, adhesión a la superficie, cambios en la morfología celular y tasa de proliferación celular. Por lo tanto, los ensayos *in vitro* son una técnica importante para el estudio de biomateriales porque permiten la evaluación rápida y preliminar del rendimiento biológico de una aleación o tratamiento superficial.

De acuerdo con el protocolo establecido en la norma ISO 10993-5 la evaluación biológica de los materiales médicos se realiza mediante el test de citotoxicidad MTT [3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5 diphenyltetrazolium bromide]. Este procedimiento permite la evaluación cuantitativa de la citotoxicidad del material por medio del estudio de la actividad mitocondrial de las células tras haber sido expuestas a la superficie del material. Una vez descartada la citotoxicidad del material o recubrimiento, la adhesión celular es otro factor relevante que indica la interacción entre las células y el biomaterial, principalmente para aleaciones que van destinadas para prótesis en huesos o articulaciones. La adhesión celular indica, en estadios iniciales de la osteointegración, la unión de las células al sustrato lo cual es imprescindible para la proliferación y diferenciación celular, mecanismos necesarios para la formación del nuevo tejido.

Para poder conocer el grado de mejora de la biocompatibilidad será necesario realizar una caracterización biológica, empleando cultivos celulares de origen osteoblástico (MG-63) y basarse en la normativa actual vigente (UNE-EN ISO 10993: 2010 para evaluación biológica de productos sanitarios y UNE-EN ISO 7405: 2009 para productos

sanitarios utilizados en odontología). La tabla 17 muestra los efectos biológicos que se deberían estudiar en un implante permanente que entre en contacto con el hueso (como puede ser el caso de un implante dental) siguiendo la norma ISO 10993.

Tabla 17. Evaluación general de la seguridad biológica de un implante en contacto con hueso (adaptado de ISO 10993, 2010)

Medical device categorization by			Biological effect							
nature of body contact (see 5.2)		contact duration (see 5.3) A – limited (≤ 24 h) B – prolonged (> 24 h to 30 d) C – permanent (> 30 d)	Cytotoxicity	Sensitization	Irritation or Intracutaneous reactivity	Systemic toxicity (acute)	Subchronic toxicity (subacute toxicity)	Genotoxicity	Implantation	Haemocompatibility
Category	Contact									
Implant device	Tissue/bone	A	X	X	X					
		B	X	X	X	X	X	X	X	
		C	X	X	X	X	X	X	X	
	Blood	A	X	X	X	X	X		X	X
		B	X	X	X	X	X	X	X	X
		C	X	X	X	X	X	X	X	X

Referencias bibliográficas

- A. Giacomello, S. Meloni, M. Chinappi, C.M. Casciola, *Cassie-baxter and wenzel states on a nanostructured surface: Phase diagram, metastabilities, and transition mechanism by atomistic free energy calculations*, *Langmuir*. 28 (2012) 10764–10772. <https://doi.org/10.1021/la3018453>
- Abkowitz, S. M., Abkowitz, S., & Fisher, H. (2011). Breakthrough claimed for titanium PM. *Metal Powder Report*, 66(6), 16–21. [https://doi.org/10.1016/S0026-0657\(12\)70015-2](https://doi.org/10.1016/S0026-0657(12)70015-2)
- Abkowitz, S., Abkowitz, S., & Fisher, H. (2015). Titanium alloy components manufacture from blended elemental powder and the qualification process. In *Titanium Powder Metallurgy: Science, Technology and Applications*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800054-0.00017-4>
- Ahlfors, M., Hjärne, J., & Shipley, J. (2018). Cost effective Hot Isostatic Pressing. A cost calculation study for AM parts. *Quintus Technologies*, September, 1–6.
- Ahmed, M., Gazder, A. A., Savvakina, D. G., Ivasishin, O. M., & Pereloma, E. V. (2012). Microstructure evolution and alloying elements distribution between the phases in powder near- β titanium alloys during thermo-mechanical processing. *Journal of Materials Science*, 47(19), 7013–7025. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6652-3>

- Amigó-Borrás, V., Lario-Femenía, J., Amigó-Mata, A., & Vicente-Escuder, Á. (2021). Titanium, Titanium Alloys and Composites. *Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys*, 1, 179–199. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819726-4.00044-2>
- Anon. (2018). World Preview 2018, Outlook to 2024. Evaluate Pharma, June. <http://info.evaluategroup.com/rs/607-YGS-364/images/WP2018.pdf>
- Antonello Vincenzo. “Anodic growth of titanium oxide: Electrochemical behaviour and morphological evolution”. *Electrochimica Acta*, 2012
- Aparicio, C., Padrós, A., & Gil, F. J. (2011). *In vivo evaluation of micro-rough and bioactive titanium dental implants using histometry and pull-out tests*. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 4(8), 1672–1682. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2011.05.005>
- ASM Handbook Volume 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. ASM International, October 01, 1990. ISBN: 978-0-87170-378-1
- ASM Handbook Volume 7. Powder Metal Technologies and Applications. 1998 by ASM International. ISBN 0-87170-387-4. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v07.a0006034>
- ASM Handbook, Volume 15: Casting Volume 15 Handbook Committee, p 1-8. <https://doi.org/10.1361/asmhba0005200>
- Assis, S. L. de, Wolyneec, S., & Costa, I. (2006). *Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques*. *Electrochimica Acta*, 51(8–9), 1815–1819. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.121>
- Ban, S., Iwaya, Y.*, H., & Sato, H. (2006). *Surface modification of titanium by etching in concentrated sulfuric acid*. *Dental Materials*, 22(12), 1115–1120. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.09.007>
- Bauer, S., Pittrof, A., Tsuchiya, H., & Schmuki, P. (2011). *Size-effects in TiO₂ nanotubes: Diameter dependent anatase/rutile stabilization*. *Electrochemistry Communications*, 13(6), 538–541. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.03.003>
- Berger, S., Albu, S. P., Schmidt-Stein, F., Hildebrand, H., Schmuki, P., Hammond, J. S., Reichmaier, S. (2011). *The origin for tubular growth of TiO₂ nanotubes: A fluoride rich layer between tube-walls*. *Surface Science*, 605(19–20), L57–L60. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2011.06.019>
- Bjursten, L. M., Rasmusson, L., Oh, S., Smith, G. C., Brammer, K. S., & Jin, S. (2010). *Titanium dioxide nanotubes enhance bone bonding in vivo*. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, 92(3), 1218–1224. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.32463>
- Bolzoni, L., Ruiz-Navas, E. M., Zhang, D., & Gordo, E. (2012). *Modification of sintered titanium alloys by hot isostatic pressing*. *Key Engineering Materials*, 520(July 2014), 63–69. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.520.63>

- Brammer, K. S., Oh, S., Cobb, C. J., Bjursten, L. M., Heyde, H. van der, & Jin, S. (2009). *Improved bone-forming functionality on diameter-controlled TiO₂ nanotube surface*. *Acta Biomaterialia*, 5(8), 3215–3223. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.05.008>
- Branemark, P.-I., Hansson, H.-A., Lindstrom, J., Li, J. P., Li, S. H., Griss, P. (1981). *Osseointegrated titanium implants*. *Journal of Biomedical Materials Research. Part A*, 14(3), 223–33. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.30278>
- Cai, Q., Yang, L., & Yu, Y. (2006). *Investigations on the self-organized growth of TiO₂ nanotube arrays by anodic oxidization*. *Thin Solid Films*, 515(4), 1802–1806. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.06.040>
- Çalışkan, N., Bayram, C., Erdal, E., Karahaliloğlu, Z., & Denkbaş, E. B. (2014). *Titania nanotubes with adjustable dimensions for drug reservoir sites and enhanced cell adhesion*. *Materials Science and Engineering C*, 35(1), 100–105. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.10.033>
- Cao, W., Chen, K., & Xue, D. (2021). *Highly ordered TiO₂ nanotube arrays with engineered electrochemical energy storage performances*. *Materials*, 14(3), 1–12. <https://doi.org/10.3390/ma14030510>
- Chen, G., Zhao, S. Y., Tan, P., Wang, J., Xiang, C. S., & Tang, H. P. (2018). *A comparative study of Ti-6Al-4V powders for additive manufacturing by gas atomization, plasma rotating electrode process and plasma atomization*. *Powder Technology*, 333, 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.04.013>
- Chennell, P., Feschet-chassot, E., Devers, T., & Awitor, K. O. (2013). *In vitro evaluation of TiO₂ nanotubes as cefuroxime carriers on orthopaedic implants for the prevention of periprosthetic joint infections*. *International Journal of Pharmaceutics*, 455(1–2), 298–305. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2013.07.014>
- Cho, K., Niinomi, M., Nakai, M., Hieda, J., & Kanekiyo, R. (2013). *Improvement of tensile and fatigue properties of β -titanium alloy while maintaining low young's modulus through grain* <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2013151>
- Conference Updated industrial strategy: towards a more resilient and strategically autonomous EU industry. Economic, E., & Committee, S. (2021). ISBN 978-92-830-5395-8, <https://doi.org/10.2864/017471>
- Cremasco, A., Messias, A. D., Esposito, A. R., Duek, E. A. D. R., & Caram, R. (2011). *Effects of alloying elements on the cytotoxic response of titanium alloys*. *Materials Science and Engineering C*, 31(5), 833–839. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2010.12.013>
- Cremasco, A., Osório, W. R., Freire, C. M. A., Garcia, A., & Caram, R. (2008). *Electrochemical corrosion behavior of a Ti-35Nb alloy for medical prostheses*. *Electrochimica Acta*, 53(14), 4867–4874. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.02.011>

- Critical Raw Materials : civil society calls for firm and fast action to secure supply and maintain a strong industrial base in the EU Position paper. Economic, E., & Committee, S. (2021). ISBN 978-92-830-5337-8, <https://doi.org/10.2864/211997>
- Cui, C., Hu, B. M., Zhao, L., & Liu, S. (2011). *Titanium alloy production technology, market prospects and industry development*. Materials and Design, 32(3), 1684–1691. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.09.011>
- Das, K., Bose, S., & Bandyopadhyay, A. (2007). *Surface modifications and cell-materials interactions with anodized Ti*. Acta Biomaterialia, 3(4), 573–585. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2006.12.003>
- Das, K., Bose, S., & Bandyopadhyay, A. (2009). *TiO₂ nanotubes on Ti: Influence of nanoscale morphology on bone cell-materials interaction*. Journal of Biomedical Materials Research - Part A, 90(1), 225–237. <http://doi.org/10.1002/jbm.a.32088>
- DERA (2019) Pricelist of raw materials/. Available at: https://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Min_rohstoffe/Produkte/produkte_node.html?tab=Rohstoffpreise (Accessed: 7 July 2019).
- Diamanti, M. V., Spreafico, F. C., & Pedferri, M. P. (2013). *Production of anodic TiO₂ nanofilms and their characterization*. Physics Procedia, 40, 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.12.004>
- Dong, S., Wang, B., Song, Y., Ma, G., Xu, H., Savvakina, D., & Ivasishin, O. (2021). *Comparative Study on Cold Compaction Behavior of TiH₂ Powder and HDH-Ti Powder*. Advances in Materials Science and Engineering, 2021. <https://doi.org/10.1155/2021/9999541>
- Duraccio, D., Mussano, F., & Faga, M. G. (2015). *Biomaterials for dental implants: current and future trends*. Journal of Materials Science, 50(14), 4779–4812. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9056-3>
- Eisenbarth, E., Velten, D., Müller, M., Thull, R., & Breme, J. (2004). Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys. Biomaterials, 25(26), 5705–5713. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.01.021>
- Encyclopedia of Materials: Science and Technology. ISBN: 0-08-0431526
- Estrin, Y., Kim, H., Pang, H., Lapovok, R., Ng, H. P., & Jo, J. (2013). Available from Deakin Research Online: Mechanical Strength and Biocompatibility of Ultrafine-Grained Commercial Purity Titanium, 2013, 1–6. <https://doi.org/10.1155/2013/914764>
- European Commission, Directorate-General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs, Study on the review of the list of critical raw materials: final report, Publications Office, 2017, <https://data.europa.eu/doi/10.2873/876644>
- EvaluatePharma. (2016). World Preview 2016, Outlook to 2022. June, 1–39. www.evaluate.com/MedtechWorldPreview2016

- Fan, J., Li, J., Kou, H., Hua, K., Tang, B., & Zhang, Y. (2016). Microstructure and mechanical property correlation and property optimization of a near β titanium alloy Ti-7333. *Journal of Alloys and Compounds*, 682, 517–524. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.303>
- Fang, Z. Z., & Sun, P. (2012). Pathways to optimize performance/cost ratio of powder metallurgy titanium - A perspective. *Key Engineering Materials*, 520, 15–23. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.520.15>
- Fang, Z. Z., Paramore, J. D., Sun, P., Chandran, K. S. R., Zhang, Y., Xia, Y., Cao, F., Koopman, M., & Free, M. (2018). Powder metallurgy of titanium—past, present, and future. *International Materials Reviews*, 63(7), 407–459. <https://doi.org/10.1080/09506608.2017.1366003>
- Fernandes, D., Prokofiev, E., Valiev, R., Almeida, A., Monteiro, E., & Elias, C. (2018). Corrosion Susceptibility of Surface Etched Ultrafine Grained Titanium and its Alloys under Physiological. 5(July), 1–10. <https://doi.org/10.20944/preprints201807.0464.v1>
- Ferreira, C. P., Gonçalves, M. C., Caram, R., Bertazzoli, R., & Rodrigues, C. A. (2013). Effects of substrate microstructure on the formation of oriented oxide nanotube arrays on Ti and Ti alloys. *Applied Surface Science*, 285(PARTB), 226–234. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.08.041>
- Froes, F. H. (2015). *Titanium: Physical Metallurgy, Processing, and Applications*. ASM International, ISBN 10: 1-62708-079-1. <https://doi.org/10.31399/asm.tb.tppma.9781627083188>
- Froes, F. H., Friedrich, H., Kiese, J., & Bergoint, D. (2004). Titanium in the Family Automobile: The Cost Challenge. *Jom*, 56(2), 40–44. <https://doi.org/10.1007/s11837-004-0144-0>
- Gautam, S., Bhatnagar, D., Bansal, D., Batra, H., & Goyal, N. (2022). Recent advancements in nanomaterials for biomedical implants. *Biomedical Engineering Advances*, 3(March), 100029. <https://doi.org/10.1016/j.bea.2022.100029>
- Gerdemann, S. J., & Jablonski, P. D. (2011). Compaction of titanium powders. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 42(5), 1325–1333. <https://doi.org/10.1007/s11661-010-0520-z>
- Gibson, I., Rosen, D. W., & Stucker, B. (2010). Additive Manufacturing Technologies. In *Development*. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1120-9>
- Hanawa, T. *Metals and Medicine*. *Mater. Trans.* 2021, 62, 139–148. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MT-M2020268>
- Handbook of Materials for Medical Devices, by J.R. Davis; published by ASM International, 9639 Kinsman Road, Materials Park, OH 44073; © 2003; ISBN 0-87170-790-X.

- Hang, R., Liu, Y., Zhao, L., Gao, A., Bai, L., Huang, X., Zhang, X., Tang, B., & Chu, P. K. (2014). Fabrication of Ni-Ti-O nanotube arrays by anodization of NiTi alloy and their potential applications. *Scientific Reports*, 4, 21–24. <https://doi.org/10.1038/srep07547>
- Hartman, A. D., Gerdemann, S. J., Hansen, J. S., & Turner, P. C. (1998). Producing lower-cost titanium for automotive applications. *Jom*, 50(9), 16–19. <https://doi.org/10.1007/s11837-998-0408-1>
- He, B., Cheng, X., Li, J., Li, G. C., & Wang, H. M. (2017). ω -assisted α phase and hardness of Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe during low temperature isothermal heat treatment after laser surface remelting. *Journal of Alloys and Compounds*, 708, 1054–1062. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.089>
- Herrero-Climent, M., Lázaro, P., Vicente Rios, J., Lluch, S., Marqués-Calvo, M. S., Guillem-Martí, J., & Gil, F. J. (2013). Influence of acid-etching after grit-blasted on osseointegration of titanium dental implants: In vitro and in vivo studies. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 24(8), 2047–2055. <https://doi.org/10.1007/s10856-013-4935-0>
- Hollander, D. a., Von Walter, M., Wirtz, T., Sellei, R., Schmidt-Rohlfing, B., Paar, O., & Erli, H. J. (2006). Structural, mechanical and in vitro characterization of individually structured Ti-6Al-4V produced by direct laser forming. *Biomaterials*, 27(7), 955–963. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.07.041>
- Holt, G., Parel, S., & Branemark, P. (1986). Osseointegrated Titanium Implants. *Facial Plastic Surgery*, 3(02), 113–124. <https://doi.org/10.1055/s-2008-1064831>
- Huang, H. H., Wu, C. P., Sun, Y. S., & Lee, T. H. (2013). Improvements in the corrosion resistance and biocompatibility of biomedical Ti-6Al-7Nb alloy using an electrochemical anodization treatment. *Thin Solid Films*, 528, 157–162. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.08.063>
- Hung, K. Y., Lin, Y. C., & Feng, H. P. (2017). The effects of acid etching on the nanomorphological surface characteristics and activation energy of titanium medical materials. *Materials*, 10(10). <https://doi.org/10.3390/ma10101164>
- Implementing the EIP on Raw Materials in selected EU Member States. Economic, E., & Committee, S. (2015). ISBN 978-92-830-2917-5, <https://doi.org/10.2864/203767>
- J. Lario (2019). Efecto del anodizado electroquímico en la obtención de nanotubos en la superficie de aleaciones beta de titanio. Universitat Politècnica de València. <https://doi.org/10.4995/Thesis/10251/129867>
- J.M. Macak, L. V. Taveira, H. Tsuchiya, K. Sirotna, J. Macak, P. Schmuki, Influence of different fluoride containing electrolytes on the formation of self-organized titania nanotubes by Ti anodization, *J. Electroceramics*. 16 (2006) 29–34. <https://doi.org/10.1007/s10832-006-3904-0>

- J.R. Davis (2003), Handbook of Materials for Medical Devices. ASM International. <https://doi.org/10.1361/hmmd2003p001>
- Jang, S. H., Choe, H. C., Ko, Y. M., & Brantley, W. A. (2009). Electrochemical characteristics of nanotubes formed on Ti-Nb alloys. *Thin Solid Films*, 517(17), 5038–5043. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.166>
- Jeong, Y., Kim, E., Brantley, W. A., & Choe, H. (2014). Morphology of hydroxyapatite nanoparticles in coatings on nanotube-formed Ti e Nb e Zr alloys for dental implants. *Vacuum*, 107, 297–303. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.03.004>
- Karimi-Sibaki, E., Kharicha, A., Wu, M., Ludwig, A., & Bohacek, J. (2020). A Parametric Study of the Vacuum Arc Remelting (VAR) Process: Effects of Arc Radius, Side-Arcing, and Gas Cooling. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 51(1), 222–235. <https://doi.org/10.1007/s11663-019-01719-5>
- Kedici, S. P., Aksüt, a, Kılıçarslan, M. a, Bayramoğlu, G., & Gökdemir, K. (1998). Corrosion behaviour of dental metals and alloys in different media. *Journal of Oral Rehabilitation*, 25(10), 800–808. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2842.1998.00305.x>
- Kim, E.S. et al., 2013. Formation of titanium dioxide nanotubes on Ti-30Nb-xTa alloys by anodizing. *Thin Solid Films*, 549, pp.141–146. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.08.058>.
- Kim, H. S., Yoo, S. J., Ahn, J. W., Kim, D. H., & Kim, W. J. (2011). Ultrafine grained titanium sheets with high strength and high corrosion resistance. *Materials Science and Engineering A*, 528(29–30), 8479–8485. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.07.074>
- Kim, W., Choe, H. & Brantley, W.A., 2011. Nanostructured surface changes of Ti – 35Ta – xZr alloys with changes in anodization factors. *Thin Solid Films*, 519(15), pp.4663–4667. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.013>.
- Kuroda, D., Niinomi, M., Morinaga, M., Kato, Y., & Yashiro, T. (1998). Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials. *Materials Science and Engineering A*, 243(1–2), 244–249. [https://doi.org/10.1016/s0921-5093\(97\)00808-3](https://doi.org/10.1016/s0921-5093(97)00808-3)
- Lampman, S. (2018). Compressibility and Compactibility of Metal Powders. *Powder Metallurgy*, 7, 171–178. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v07.a0006032>
- Landolt, D. (2007). Corrosion and surface chemistry of metals. In *Corrosion and Surface Chemistry of Metals*. <https://doi.org/10.5860/choice.45-0897>

- Langdon, T. G. (2008). Processing of ultrafine-grained materials using severe plastic deformation: Potential for achieving exceptional properties. *Revista de Metalurgia (Madrid)*, 44(6), 556–564. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.0838>
- Lario, J., Amigó, A., Segovia, F., & Amigó, V. (2018). Surface modification of Ti-35Nb-10Ta-1.5Fe by the double acid-etching process. *Materials*, 11(4), 1–11. <https://doi.org/10.3390/ma11040494>
- Lario, J., Fombuena, V., Segovia, F., & Amigó, V. (2018). Influencia de la morfología nanotubular en la mojabilidad y ángulo de contacto de las aleaciones Ti6Al4V ELI, 54(4), 1–10. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.130>
- Lario, J., Fombuena, V., Vicente, Á. & Amigó, V. (2018). Influence of Heat Treatment and UV Irradiation on the Wettability of Ti35Nb10Ta Nanotubes. *Metals*. <https://doi.org/10.3390/met8010037>
- Lario, J., Vicente Escuder, Á., Segovia, F., & Amigó, V. (2022). Electrochemical corrosion behavior of Ti–35Nb–7Zr–5Ta powder metallurgic alloys after Hot Isostatic Process in fluorinated artificial saliva. *Journal of Materials Research and Technology*, 16, 1435–1444. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.12.085>
- Lario, J., Vicente, Á., & Amigó, V. (2021). Evolution of the microstructure and mechanical properties of a Ti35Nb2Sn alloy post-processed by hot isostatic pressing for biomedical applications. *Metals*, 11(7). <https://doi.org/10.3390/met11071027>
- Lario, J., Viera, M., Segovia, F., & Amigo, V. (2018). Artículo Regular Efecto de un tratamiento térmico sobre la composición química y morfología de nanotubos de TiO₂ obtenidos por anodizado Artículo Regular, 38(1), 100–109.
- Lario, J., Viera, M., Vicente, Á., Igual, A., & Amigó, V. (2019). Corrosion behaviour of Ti6Al4V ELI nanotubes for biomedical applications. *Journal of Materials Research and Technology*, x x, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.023>
- Lario-femenía, J., Amigó-mata, A., Vicente-escuder, Á., & Segovia-lópez, F. (2016). Desarrollo de las aleaciones de titanio y tratamientos superficiales para incrementar la vida útil de los implantes. *Revista de Metalurgia*, 52(4), 1–13. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.084>
- Le Guehennec, L., Lopez-Heredia, M. A., Enkel, B., Weiss, P., Amouriq, Y., & Layrolle, P. (2008). Osteoblastic cell behaviour on different titanium implant surfaces. *Acta Biomaterialia*, 4(3), 535–543. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2007.12.002>
- Lee, J. K., Choi, D. S., Jang, I., & Choi, W. Y. (2015). Improved osseointegration of dental titanium implants by tio2 nanotube arrays with recombinant human bone morphogenetic protein-2: A pilot in vivo study. *International Journal of Nanomedicine*, 10, 1145–1154. <https://doi.org/10.2147/IJN.S78138>

- Lee, K. O., & Lee, S. B. (2012). Modeling of materials behavior at various temperatures of hot isostatically pressed superalloys. *Materials Science and Engineering A*, 541, 81–87. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.02.005>
- Lee, K., Jeong, Y., Brantley, W. A., & Choe, H. (2013). Surface characteristics of hydroxyapatite films deposited on anodized titanium by an electrochemical method. *Thin Solid Films*, 546, 185–188. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.04.077>
- Lentino JR. Prosthetic joint infections: bane of orthopedists, challenge for infectious disease specialists. *Clin Infect Dis* 2003; 36:1157–61. <https://doi.org/10.1086/374554>
- Lewandowska, M., Pisarek, M., Rozniatowski, K., Gradzka-Dahlke, M., Janik-Czachor, M., & Kurzydłowski, K. J. (2007). Nanoscale characterization of anodic oxide films on Ti-6Al-4V alloy. *Thin Solid Films*, 515(16 SPEC. ISS.), 6460–6464. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.11.074>
- Li, D., Ferguson, S. J., Beutler, T., Cochran, D. L., Sittig, C., Hirt, H. P., & Buser, D. (2002). Biomechanical comparison of the sandblasted and acid-etched and the machined and acid-etched titanium surface for dental implants. *Journal of Biomedical Materials Research*, 60(2), 325–332. <https://doi.org/10.1002/jbm.10063>
- Li, Y., & Xu, J. (2017). Is niobium more corrosion-resistant than commercially pure titanium in fluoride-containing artificial saliva? *Electrochimica Acta*, 233, 151–166. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.015>
- Lin, W. C., Chuang, C. C., Wang, P. T., & Tang, C. M. (2018). A comparative study on the direct and pulsed current electrodeposition of cobalt-substituted hydroxyapatite for magnetic resonance imaging application. *Materials*, 12(1). <https://doi.org/10.3390/ma12010116>
- Lind, M., Overgaard, S., Bünger, C., & Søballe, K. (1999). Improved bone anchorage of hydroxyapatite coated implants compared with tricalcium-phosphate coated implants in trabecular bone in dogs. *Biomaterials*, 20(9), 803–808. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(98\)00216-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(98)00216-6)
- Liu, Y., Chen, L. F., Tang, H. P., Liu, C. T., Liu, B., & Huang, B. Y. (2006). Design of powder metallurgy titanium alloys and composites. *Materials Science and Engineering A*, 418(1–2), 25–35. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.10.057>
- Liu, Y., Minagawa, K., Kakisawa, H., & Halada, K. (2003). Hybrid atomization: Processing parameters and disintegration modes. *International Journal of Powder Metallurgy (Princeton, New Jersey)*, 39(2), 29–37.
- Liu, Y., Zhao, X. H., Lai, Y. J., Wang, Q. X., Lei, L. M., & Liang, S. J. (2020). A brief introduction to the selective laser melting of Ti6Al4V powders by supreme-speed plasma rotating electrode process. *Progress in Natural Science: Materials International*, 30(1), 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2019.12.004>

- Liu, Z., Wang, Y., Peng, X., Li, Y., Liu, Z., Liu, C., Huang, Y. (2012). Photoinduced superhydrophilicity of TiO₂ thin film with hierarchical Cu doping, 13, 1–5. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/13/2/025001>
- Long, M., & HJ, R. (1998). Titanium alloys in total joint replacement - A materials science perspective. *Biomater*, 19, 1621–1639 [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(97\)00146-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(97)00146-4)
- M.V. Diamanti. “Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation”. *Corrosion Science* Vol 49, 939-948, 2007 <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.04.002>
- Macak, J. M., Tsuchiya, H., Ghicov, A., Yasuda, K., Hahn, R., Bauer, S., & Schmuki, P. (2007). TiO₂nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 11(1–2), 3–18. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2007.08.004>
- Mahboubi Soufiani, A., Karimzadeh, F., & Enayati, M. H. (2012). Formation mechanism and characterization of nanostructured Ti6Al4V alloy prepared by mechanical alloying. *Materials and Design*, 37, 152–160. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.12.044>
- Manam, N. S., Harun, W. S. W., Shri, D. N. A., Ghani, S. A. C., Kurniawan, T., Ismail, M. H., & Ibrahim, M. H. I. (2017). Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 701, 698–715. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.196>
- Masuda H, Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science* 1995; 268: 1466–8. <https://doi.org/10.1126/science.268.5216.1466>
- Materials for Medical Devices. Roger J. Narayan, ASM HANDBOOK VOL.23. ISBN electronic: 978-1-62708-198-6. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v23.9781627081986>
- Matsuno, H., Yokoyama, A., Watari, F., Uo, M., & Kawasaki, T. (2001). Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium. *Biomaterials*, 22(11), 1253–1262. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00275-1](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00275-1)
- Mazăre, A., Voicu, G., Truscă, R., & Ioniță, D. (2011). Heat treatment of TiO₂ nanotubes, a way to significantly change their behaviour. *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*, 73(1), 97–108.
- Mendonça, G., Mendonça, D. B. S., & Araga, F. J. L. (2008). Biomaterials Advancing dental implant surface technology – From micron- to nanotopography, 29, 3822–3835. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.05.012>

- Minagar, S., Berndt, C. C., Wang, J., Ivanova, E., & Wen, C. (2012). A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces. *Acta Biomaterialia*, 8(8), 2875–2888.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.04.005>
- Molaei, R., Fatemi, A., & Phan, N. (2018). Significance of hot isostatic pressing (HIP) on multiaxial deformation and fatigue behaviors of additive manufactured Ti-6Al-4V including build orientation and surface roughness effects. *International Journal of Fatigue*, 117(July), 352–370.
<https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2018.07.035>
- Muley, A. V., Aravindan, S., & Singh, I. P. (2015). Nano and hybrid aluminum based metal matrix composites: An overview. *Manufacturing Review*, 2.
<https://doi.org/10.1051/mfreview/2015018>
- Murr, L. E., Gaytan, S. M., Ramirez, D. A., Martinez, E., Hernandez, J., Amato, K. N., Shindo, P. W., Medina, F. R., & Wicker, R. B. (2012). Metal Fabrication by Additive Manufacturing Using Laser and Electron Beam Melting Technologies. *Journal of Materials Science and Technology*, 28(1), 1–14.
[https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(12\)60016-4](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(12)60016-4)
- Nakada H, Numata Y, Sakae T, Okazaki Y, Tanimoto Y, Tamaki H, et al. Comparison of bone mineral density and area of newly formed bone around Ti–15%Zr–4%Nb–4%Ta alloy and Ti–6%Al–4%V alloy implants. *J Hard Tissue Biol* 2008;17:99–108. <https://doi.org/10.2485/jhtb.17.99>
- National Center for Health, S. (2015). Health, United States. Health, United States, 2014: With Special Feature on Adults Aged 55-64.
- Navarro Laboulais, J., Amigó Mata, A., Amigó Borrás, V., & Igual Muñoz, A. (2017). Electrochemical characterization and passivation behaviour of new beta-titanium alloys (Ti35Nb10Ta-xFe). *Electrochimica Acta*, 227, 410–418.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.125>
- Nazari, K. A., Nouri, A., & Hilditch, T. (2015). Effects of milling time on powder packing characteristics and compressive mechanical properties of sintered Ti-10Nb-3Mo alloy. *Materials Letters*, 140, 55–58.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.10.143>
- Neide K. Kuromoto. “Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages”. *Materials Characterization Vol 58*, 114-121, 2007
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.03.020>
- Neikov, O. D. (2019). Atomization and Granulation. In *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders* (2nd ed.). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100543-9.00004-x>
- Neikov, O. D., & Gopienko, V. G. (2019). Production of Titanium and Titanium Alloy Powders. In *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders* (2nd ed.). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100543-9.00018-x>

- Niinomi, M. (1998). Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Science and Engineering A*, 243(1–2), 231–236. [https://doi.org/10.1016/s0921-5093\(97\)00806-x](https://doi.org/10.1016/s0921-5093(97)00806-x)
- Niinomi, M. (2008). Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 1(1), 30–42. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2007.07.001>
- Niinomi, M.; Nakai, M. Titanium-based biomaterials for preventing stress shielding between implant devices and bone. *Int. J. Biomater.* 2011, 2011, 1–10. <https://doi.org/10.1155/2011/836587>
- Okazaki, Y., & Gotoh, E. (2005). Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. *Biomaterials*, 26(1), 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.02.005>
- Oleg D. Neikov (2019). Chapter 3 Mechanical Alloying. *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100543-9.00003-8>
- Ossowska, A. et al., 2014. Morphology and properties of nanotubular oxide layer on the “Ti–13Zr–13Nb” alloy. *Surface and Coatings Technology*, 258, pp.1239–1248. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.054>
- Ozaltin, K., Chrominski, W., Kulczyk, M., Panigrahi, A., Horky, J., Zehetbauer, M., & Lewandowska, M. (2014). Enhancement of mechanical properties of biocompatible Ti-45Nb alloy by hydrostatic extrusion. *Journal of Materials Science*, 49(20), 6930–6936. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8397-7>
- Pan, J., Thierry, D., & Leygraf, C. (1996). Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application. *Electrochimica Acta*, 41(7–8), 1143–1153. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00465-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00465-3)
- Pan, Y., Witt, P. J., Kuan, B., & Xie, D. (2014). EXTENDED ABSTRACT - 15 CFD Modelling of Dry Slag Granulation Using a Novel Spinning Disc Process. *High Temperature Processing Symposium*, 57–60.
- Park, I. S., & Bae, T. S. (2014). The bioactivity of enhanced Ti-32Nb-5Zr alloy with anodic oxidation and cyclic calcification. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 15(8), 1595–1600. <https://doi.org/10.1007/s12541-014-0508-5>
- Paz, A., Martín, Y., Pazos, L. M., Parodi, M. B., Ybarra, G. O., & González, J. E. (2011). Obtención de recubrimientos de hidroxiapatita sobre titanio mediante el método biomimético (•) Obtaining hydroxyapatite coatings on titanium by the biomimetic method, 47(2). <https://doi.org/10.3989/revmetalmadrid.1009>
- Peters, C. L. and M. (2003). *Titanium and Titanium Alloys* Edited by WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. ISBN: 3-527-30534-3

- Peters, M. (2003). *Titanium and Titanium Alloys Fundamentals and Applications* (Vol. 1). ISBN: 3-527-30534-3. WILEY-VCH Verlag GmbH.
<https://doi.org/10.1002/3527602119>
- Photo, M. B. / A. S. (2016). 2016 Global Life Sciences Outlook Moving Forward With Cautious Optimism. 1–28.
<https://www2.deloitte.com/content/dam/Deloitte/global/Documents/Life-Sciences-Health-Care/gx-lshc-2016-life-sciences-outlook.pdf>
- Puckett, S. D., Taylor, E., Raimondo, T., & Webster, T. J. (2010). Biomaterials The relationship between the nanostructure of titanium surfaces and bacterial attachment. *Biomaterials*, 31(4), 706–713.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.09.081>
- Pypen, C. M. J. M., Plenk, H., Ebel, M. F., Svagera, R., & Wernisch, J. (1997). Characterization of microblasted and reactive ion etched surfaces on the commercially pure metals niobium, tantalum and titanium. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 8(12), 781–784.
<https://doi.org/10.1023/A:1018568830442>
- R. Narayanan, S.K. Seshadri, Phosphoric acid anodization of Ti–6Al–4V—structural and corrosion aspects, *Corros. Sci.* 49 (2007) 542.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.06.021>
- Raducanu, D., Vasilescu, E., Cojocar, V. D., Cinca, I., Drob, P., Vasilescu, C., & Drob, S. I. (2011). Mechanical and corrosion resistance of a new nanostructured Ti-Zr-Ta-Nb alloy. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 4(7), 1421–1430. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2011.05.012>
- Ramasamy, D., Mohanesen, K., Maria, R., Samykano, M., Kadirgama, K., & Rahman, M. M. (2020). Analysis of Alumina Particles Size and Shape Formation from Developed Planetary Ball Mill. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 736(5). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/736/5/052032>
- Rebuttal comments of titanium metals corporation united states department of commerce (2019). UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE. BIS-2018-0027
- Regonini, D., Bowen, C. R., Jaroenworarluck, A., & Stevens, R. (2013). A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 74(12), 377–406.
<https://doi.org/10.1016/j.mser.2013.10.001>
- Reinforcing European industrial competitiveness. European Economic and Social Committee. ISBN 978-92-830-2529-0 <https://doi.org/10.2864/95698>
- Roguska, A., Pisarek, M., Belcarz, A., Marcon, L., Holdynski, M., Andrzejczuk, M., & Janik-czachor, M. (2016). Applied Surface Science Improvement of the bio-functional properties of TiO₂ nanotubes, 388, 775–785.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.128>

- Romero, C., Yang, F., & Bolzoni, L. (2018). Fatigue and fracture properties of Ti alloys from powder-based processes – A review. *International Journal of Fatigue*, 117(August), 407–419. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2018.08.029>
- S. Van Gilsa. “Colour properties of barrier anodic oxide films on aluminium and titanium studied with total reflectance and spectroscopic ellipsometry”. *Surface and coating technology*. 2004. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.01.021>
- Saha, R. L., & Jacob, K. T. (1986). Casting of Titanium and Its Alloys. *Defence Science Journal*, 36(2), 121–141. <https://doi.org/10.14429/dsj.36.5967>
- Saji, V. S., Cheol, H., & Brantley, W. A. (2009). An electrochemical study on self-ordered nanoporous and nanotubular oxide on Ti – 35Nb – 5Ta – 7Zr alloy for biomedical applications. *Acta Biomaterialia*, 5(6), 2303–2310. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.02.017>
- Salou, L., Hoornaert, A., Louarn, G., & Layrolle, P. (2015). Enhanced osseointegration of titanium implants with nanostructured surfaces: An experimental study in rabbits. *Acta Biomaterialia*, 11, 494–502. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.10.017>
- Samarov, V., Seliverstov, D., & Froes, F. H. (2015). Fabrication of near-net-shape cost-effective titanium components by use of prealloyed powders and hot isostatic pressing. In *Titanium Powder Metallurgy: Science, Technology and Applications*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800054-0.00018-6>
- Schindhelm, K., & Milthorpe, B. K. (n.d.). An overview of biomaterials. *Australasian Physical & Engineering Sciences in Medicine / Supported by the Australasian College of Physical Scientists in Medicine and the Australasian Association of Physical Sciences in Medicine*, 9, 29–32. <https://doi.org/10.1361/hmmd2003p001>
- Semenova, I. P., Valiev, R. Z., Yakushina, E. B., Salimgareeva, G. H., & Lowe, T. C. (2008). Strength and fatigue properties enhancement in ultrafine-grained Ti produced by severe plastic deformation. *Journal of Materials Science*, 43(23–24), 7354–7359. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2984-4>
- Shaping Europe – Recent EESC Achievements (2012). Committee, E. E., & Social. ISBN 978-92-830-2760-7, <https://doi.org/10.2864/562577>
- Shingu, H. (1990). Mechanical alloying. In *Journal of Japan Institute of Light Metals* (2nd ed., Vol. 40, Issue 11). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.2464/jilm.40.850>
- Shuster, R. E. (2013). Modeling of Aluminum Evaporation During Electron Beam Cold Hearth Melting of Titanium Alloy Ingots. *June*, 105.
- Simchi, a., Petzoldt, F., & Pohl, H. (2003). On the development of direct metal laser sintering for rapid tooling. *Journal of Materials Processing Technology*, 141(3), 319–328. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(03\)00283-8](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(03)00283-8)

- Sista, S., Nouri, A., Li, Y., Wen, C., Hodgson, P. D., & Pande, G. (2013). Cell biological responses of osteoblasts on anodized nanotubular surface of a titanium-zirconium alloy. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, 101(12), 3416–3430. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.34638>
- Smirnov, M. A., Kaplan, M. A., & Sevostyanov, M. A. (2018). Receiving finely divided metal powder by inert gas atomization. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 347(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/347/1/012033>
- Song, H. J., Kim, M. K., Jung, G. C., Vang, M. S., & Park, Y. J. (2007). The effects of spark anodizing treatment of pure titanium metals and titanium alloys on corrosion characteristics. *Surface and Coatings Technology*, 201(21 SPEC. ISS.), 8738–8745. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.11.022>
- Suárez, H. E. J., Sanchez, N. A. de, & Diaz, J. A. A. (2018). Titanium Carbide (TiC) Production by Mechanical Alloying. *Powder Technology*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.76690>
- Sun, P., Fang, Z. Z., Zhang, Y., & Xia, Y. (2017). Review of the Methods for Production of Spherical Ti and Ti Alloy Powder. *Jom*, 69(10), 1853–1860. <https://doi.org/10.1007/s11837-017-2513-5>
- Tan, A. W., Pingguan-murphy, B., Ahmad, R., & Akbar, S. A. (2012). Review of titania nanotubes : Fabrication and cellular response. *Ceramics International*, 38(6), 4421–4435. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.03.002>
- Torralba, J. M., & Campos, M. (2014). Toward high performance in Powder Metallurgy. *Revista de Metalurgia*, 50(2). <https://doi.org/10.3989/revmetalm.017>
- Traini, T., Mangano, C., Sammons, R. L., Mangano, F., Macchi, a., & Piattelli, a. (2008). 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*, 24(11), 1525–1533. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2008.03.029>
- Truong, V. K., Lapovok, R., Estrin, Y. S., Rundell, S., Wang, J. Y., Fluke, C. J., Crawford, R. J., & Ivanova, E. P. (2010). The influence of nano-scale surface roughness on bacterial adhesion to ultrafine-grained titanium. *Biomaterials*, 31(13), 3674–3683. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.01.071>
- U.S. Geological Survey. (2011). Titanium and titanium dioxide 1. *World*, 1(703), 172–173.
- U.S. Strategic Material Supply Chain Assessment: Titanium. (2016). U.S. Department of Commerce Bureau of Industry and Security Office of Technology Evaluation.
- UNE-EN ISO 10993: 2010 “Evaluación biológica de productos sanitarios
- UNE-EN ISO 25178-2 Calidad superficial: Áreas Parte 2: Términos, definiciones y parámetros de calidad superficial.

- UNE-EN ISO 7405: 2009 “Odontología. Evaluación de la biocompatibilidad de los productos sanitarios utilizados en odontología”
- Ungureanu, E., Vranceanu, D. M., Vladescu, A., Parau, A. C., Tarcolea, M., & Cotrut, C. M. (2021). Effect of doping element and electrolyte’s ph on the properties of hydroxyapatite coatings obtained by pulsed galvanostatic technique. *Coatings*, 11(12), 1–16. <https://doi.org/10.3390/coatings11121522>
- Valiev, R. Z., Estrin, Y., Horita, Z., Langdon, T. G., Zehetbauer, M. J., & Zhu, Y. (2016). Producing Bulk Ultrafine-Grained Materials by Severe Plastic Deformation: Ten Years Later. *Jom*, 68(4), 1216–1226. <https://doi.org/10.1007/s11837-016-1820-6>
- Valiev, R. Z., Parfenov, E. V., & Parfenova, L. V. (2019). Developing nanostructured metals for manufacturing of medical implants with improved design and biofunctionality. *Materials Transactions*, 60(7), 1356–1366. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MF201943>
- Valiev, R. Z., Semenova, I. P., Latysh, V. V., Rack, H., Lowe, T. C., Petruzelka, J., Dluhos, L., Hrusak, D., & Sochova, J. (2008). Nanostructured titanium for biomedical applications. *Advanced Engineering Materials*, 10(8), 8–11. <https://doi.org/10.1002/adem.200800026>
- Vasilescu, C., Drob, S. I., Neacsu, E. I., & Mirza Rosca, J. C. (2012). Surface analysis and corrosion resistance of a new titanium base alloy in simulated body fluids. *Corrosion Science*, 65, 431–440. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.08.042>
- Vranceanu, D. M., Ungureanu, E., Ionescu, I. C., Parau, A. C., Kiss, A. E., Vladescu, A., & Cotrut, C. M. (2022). Electrochemical Surface Biofunctionalization of Titanium through Growth of TiO₂ Nanotubes and Deposition of Zn Doped Hydroxyapatite. *Coatings*, 12(1). <https://doi.org/10.3390/coatings12010069>
- Wang, B. R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., & Kitamura, A. (1998). Photogeneration of Highly Amphiphilic TiO₂ Surfaces **, 135–138. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199801\)10:2<135::AID-ADMA135>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199801)10:2<135::AID-ADMA135>3.0.CO;2-M)
- Wang, D., Ling, X., & Peng, H. (2015). Simulation of ligament mode breakup of molten slag by spinning disk in the dry granulation process. *Applied Thermal Engineering*, 84, 437–447. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.03.003>
- Wang, N., Peng, H., Ling, X., Kang, J., & Xu, M. (2017). Experimental Investigation of Slag Particles of Ligament Mode Disintegration in Spinning Disk Atomizing. *Energy Procedia*, 105, 622–627. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.365>
- Wu, H., Jiang, J., Liu, H., Sun, J., Gu, Y., Tang, R., Zhao, X., & Ma, A. (2017). Fabrication of an ultra-fine grained pure titanium with high strength and good ductility via ECAP plus cold rolling. *Metals*, 7(12). <https://doi.org/10.3390/met7120563>

- Yan Liu, Ziyin Lin, Wei Lin, † Kyoung Sik Moon, and C. P. Wong (2012). Reversible Superhydrophobic–Superhydrophilic Transition of ZnO Nanorod/Epoxy Composite Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2012, 4, 3959–3964. <https://doi.org/10.1021/am300778d>
- Yan, Y., Zhang, X., Huang, Y., Ding, Q., & Pang, X. (2014). Antibacterial and bioactivity of silver substituted hydroxyapatite/TiO₂nanotube composite coatings on titanium. *Applied Surface Science*, 314, 348–357. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.027>
- Yao, C., & Webster, T. J. (2009). Prolonged antibiotic delivery from anodized nanotubular titanium using a co-precipitation drug loading method. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, 91(2), 587–595. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.31433>
- Yoo, H., Kim, M., Kim, Y. T., Lee, K., & Choi, J. (2018). Catalyst-doped anodic TiO₂ nanotubes: Binder-free electrodes for (photo) electrochemical reactions. *Catalysts*, 8(11), 1–25. <https://doi.org/10.3390/catal8110555>
- Young-Taeg Sul, Carina B. Johansson, Yongsoo Jeong, Tomas Albrektsson. “The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes”. *Medical Engineering & Physics* 23 (2001) 329–346 [https://doi.org/10.1016/S1350-4533\(01\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S1350-4533(01)00050-9)
- Yu, W. Q., Zhang, Y. L., Jiang, X. Q., & Zhang, F. Q. (2010). In vitro behavior of MC3T3-E1 preosteoblast with different annealing temperature titania nanotubes. *Oral Diseases*, 16(7), 624–630. <https://doi.org/10.1111/j.1601-0825.2009.01643.x>
- Zadra, M. (2013). Mechanical alloying of titanium. *Materials Science and Engineering A*, 583, 105–113. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.06.064>
- Zhang, Y., Figueiredo, R. B., Alhajeri, S. N., Wang, J. T., Gao, N., & Langdon, T. G. (2011). Structure and mechanical properties of commercial purity titanium processed by ECAP at room temperature. *Materials Science and Engineering A*, 528(25–26), 7708–7714. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.06.054>
- Zhao, Y., Cui, Y., Numata, H., Bian, H., Wako, K., Yamanaka, K., Aoyagi, K., & Chiba, A. (2020). Centrifugal granulation behavior in metallic powder fabrication by plasma rotating electrode process. *Scientific Reports*, 10(1), 1–15. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-75503-w>
- Zherebtsov, S. V., Dyakonov, G. S., Salem, A. A., Malysheva, S. P., Salishchev, G. A., & Semiatin, S. L. (2011). Evolution of grain and subgrain structure during cold rolling of commercial-purity titanium. *Materials Science and Engineering A*, 528(9), 3474–3479. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.01.039>

- Zhou, Y. L., Niinomi, M., Akahori, T., Fukui, H., & Toda, H. (2005). Corrosion resistance and biocompatibility of Ti-Ta alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering A*, 398(1–2), 28–36.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.03.032>
- Zhu, Y. T., & Langdon, T. G. (2004). The fundamentals of nanostructured materials processed by severe plastic deformation. *Jom*, 56(10), 58–63.
<https://doi.org/10.1007/s11837-004-0294-0>
- Zwilling V, Ceretti ED, Forveille AB. Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media: an electrochemical approach. *Electrochim Acta* 1999; 45:921–9. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00283-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00283-2)