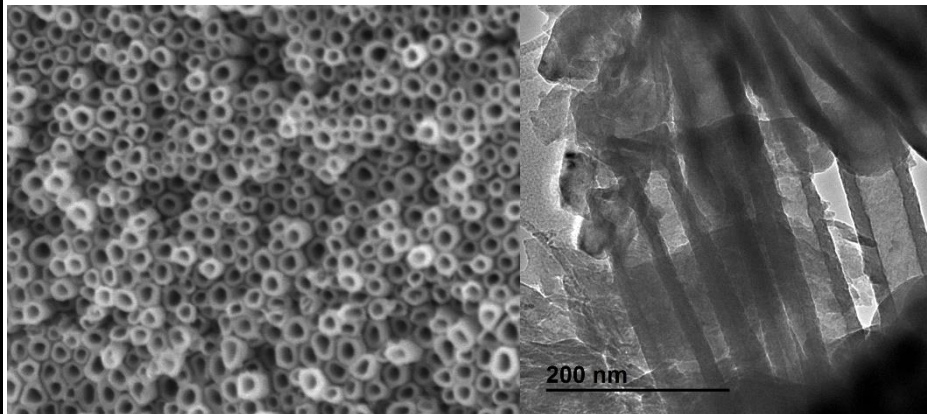




UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

# Efecto del anodizado electroquímico en la obtención de nanotubos en la superficie de aleaciones beta de titanio



TESIS DOCTORAL

Programa Doctoral en Ingeniería y Producción Industrial

Autor: Joan Lario Femenia  
Director: Vicente Amigó Borrás



Valencia, abril 2019



*A mi familia, muy en  
especial a Carla y Victoria.*



## AGRADECIMIENTOS

A mi director de Tesis Dr. D. Vicente Amigó Borrás del Departamento de Ingeniería Mecánica y Materiales (DIMM) por haberme dado la oportunidad de realizar esta Tesis Doctoral, por el tiempo que me ha dedicado, sus consejos y conocimientos que me han transmitido. Así y como, al Dr. D. Emilio Francisco Segovia por haberme ayudado en la etapa experimental de la Tesis.

A todos los miembros del Instituto de Tecnología de Materiales (ITM) por su acogida, charlas y apoyo durante la investigación. A Angel Vicente por haberme ayudado durante la puesta a punto del proceso de anodizado electroquímico. A Mauricio Viera y Angélica Amigó por las tardes que compartimos en el laboratorio y los congresos que asistimos. A Alba Dalmau y Jenny Zambrano por la ayuda prestada durante caracterización electroquímica. A Rafael Balart y Vicent Fombuena por abrirme las puertas del ITM de Alcoy siempre que se lo pedí.

A mi familia que han sido el apoyo más importante durante estos años. A mi padre por sus consejos y conocimientos. A mi madre y hermano por estar siempre ahí. A Carla por entenderme y aguantarme durante los cinco años de la tesis, donde junto a ella estoy disfrutando de la experiencia de ser padres. Y a mi Vicky porque una sonrisa suya alegra cualquier mal día.



## RESUMEN

La estrategia de la Unión Europea es promover la salud en una población con una elevada esperanza de vida y junto a la necesidad de reducir el gasto sanitario, obligan al desarrollo de aleaciones de titanio y tratamientos superficiales que incrementen el ciclo de vida de los implantes y reduzcan los tiempos de hospitalización.

Las aleaciones de titanio beta con un acabado superficial a escala nanométrica se postulan como una alternativa viable para mejorar la biocompatibilidad de las actuales prótesis. La reducción del módulo elástico, mediante la incorporación de un alto contenido de elementos refractarios, mejora la compatibilidad mecánica con el hueso y reduce la problemática de reabsorción ósea que provoca el fallo de la prótesis tras largos periodos de implantación. Los procesos de oxidación anódica están centrando el interés de los investigadores, en el campo de los acabados superficiales, porque permiten dotar a las aleaciones de titanio de una topografía nanotubular. Esta modificación superficial incrementa el área superficial específica, modifica la composición química y la fase cristalina de los óxidos presentes en la superficie. Todo ello, tiene un impacto directo en la resistencia a la corrosión y la liberación de iones de las aleaciones de titanio. Estos factores influyen en el crecimiento y la diferenciación celular, acelerando el proceso de regeneración del hueso y mejorando a corto y largo plazo la tasa de osteointegración de los implantes.

En esta tesis doctoral se propone el desarrollo del proceso de anodizado electroquímico para la obtención de un recubrimiento nanotubular en las aleaciones de titanio beta. Su objetivo principal es la caracterización del recubrimiento superficial con topografía nanotubular en las aleaciones titanio  $\beta$  para aplicaciones biomédicas.

Se ha evaluado el efecto que presenta la temperatura máxima de sinterizado y el tamaño de partícula del polvo de niobio en la porosidad, microestructura y propiedades mecánicas de las aleaciones pulvimetalúrgicas de Ti35Nb10Ta. Se ha estudiado la morfología, composición química, estructura cristalina, rugosidad, mojabilidad y resistencia a la corrosión de los recubrimientos nanotubulares en la aleación beta de origen pulvimetalúrgico. Este mismo estudio se ha replicado en la aleación biomédica de colada Ti6Al4V ELI. Su objetivo ha sido poder comparar los resultados obtenidos en la aleación pulvimetalúrgica con una aleación de titanio empleada en la actualidad para la fabricación de implantes.

Para la caracterización microestructural se ha utilizado la microscopía óptica, la microscopía electrónica de barrido, la espectroscopía de energías dispersivas de rayos X, la difracción de rayos X y un sistema de detección por infrarrojos, para determinar la porosidad residual, la distribución de fases, la homogeneidad química, identificar las fases y cuantificar el

contenido de oxígeno presente en la aleación Ti35Nb10Ta de origen pulvimetalúrgico. El estudio microestructural del recubrimiento con morfología nanotubular se ha realizado empleando la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, la espectroscopía de energías dispersivas de rayos X, difracción de rayos X y la microscopía de transmisión de electrones.

El efecto del proceso de anodizado electroquímico, empleado para la obtención de la topografía nanotubular, sobre la rugosidad superficial se evaluó empleando un microscopio confocal. La mojabilidad de los diferentes acabados superficiales se evaluó empleando un goniómetro óptico. La medición de los ángulos de contacto, de los diferentes líquidos patrón, ha permitido calcular la energía libre superficial en función del acabado. La caracterización electroquímica, mediante OCP/EIS/ensayos potenciodinámicos empleando un electrolito de 1M NaCl, ha permitido conocer la resistencia a la corrosión de las aleaciones de titanio en función de su tratamiento superficial y su naturaleza.

Los resultados obtenidos muestran que la reducción del tamaño de partícula de los polvos refractarios y el incremento de la temperatura máxima de sinterizado, reduce la porosidad residual e incrementa las propiedades mecánicas de la aleación pulvimetalúrgica de Ti35Nb10Ta. El proceso de anodizado electroquímico, empleando el electrolito compuesto por 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y 0,8% en peso de NaF, ha permitido obtener una topografía nanotubular en la aleación de Ti35Nb10Ta. La aplicación de un tratamiento térmico, posterior al anodizado, reduce el contenido de flúor presente en el óxido con topografía nanotubular y estabiliza la estructura cristalina del óxido de titanio en las aleaciones  $\beta$  pulvimetalúrgicas. El proceso de anodizado electroquímico, para la obtención de un recubrimiento nanotubular en las aleaciones de Ti35Nb10Ta, incrementa la rugosidad superficial. La topografía nanotubular incrementa el ángulo de contacto y la energía superficial de las aleaciones de titanio. La irradiación con luz ultravioleta modifica a hidrofílico el comportamiento hidrofóbico de las superficies nanotubulares de titanio. La resistencia a la corrosión del acabado superficial de nanotubos, sin tratamiento térmico, es menor que el resto de los acabados superficiales estudiados por su incremento del área superficial relativa. El tratamiento térmico realizado a las superficies nanotubulares estabiliza las fases cristalinas (anatasa y rutilo) del óxido de titanio e incrementa la resistencia a la corrosión de las aleaciones de titanio.

Por último, para poder introducir la pulvimetalurgia y el acabado superficial nanotubular en el campo de los biomateriales se necesita seguir investigando en subprocesos que mejoren la homogeneidad química/microestructural, sus propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión, así como cuantificación del grado mejora de la biocompatibilidad de estos nuevos acabados superficiales.



## RESUM

L'estratègia de la Unió Europea és promoure la salut en una població amb una elevada esperança de vida, al costat de la necessitat de reduir la despesa sanitària, obliguen al desenvolupament d'aliatges de titani i tractaments superficials que incrementen el cicle de vida dels implants i reduïsquen els temps d'hospitalització.

Els aliatges de titani beta amb un acabat superficial a escala \*nanométrica es postulen com una alternativa viable per a millorar la biocompatibilitat de les actuals pròtesis. La reducció del mòdul elàstic, mitjançant la incorporació d'un alt contingut d'elements refractaris, millora la compatibilitat mecànica amb l'os i redueix la problemàtica de reabsorció òssia que provoca la fallada de la pròtesi després de llargs períodes d'implantació. Els processos d'oxidació anòdica estan centrant l'interès dels investigadors, en el camp dels acabats superficials, perquè permeten dotar als aliatges de titani d'una topografia nanotubular. Aquesta modificació superficial incrementa l'àrea superficial específica, modifica la composició química i la fase cristal·lina dels òxids presents en la superfície. Tot això, té un impacte directe en la resistència a la corrosió i l'alliberament d'ions dels aliatges de titani. Aquests factors influeixen en el creixement i la diferenciació cel·lular, accelerant el procés de regeneració de l'os i millorant a curt i llarg termini la taxa d'osteointegració dels implants.

En aquesta tesi doctoral es proposa el desenvolupament del procés de anoditzat electroquímic per a l'obtenció d'un recobriment nanotubular en els aliatges de titani beta. El seu objectiu principal és la caracterització del recobriment superficial amb topografia nanotubular en els aliatges  $\beta$  titani per a aplicacions biomèdiques.

S'ha avaluat l'efecte que presenta la temperatura màxima de sinterització i la grandària de partícula de la pols de niobi a la porositat, microestructura i propietats mecàniques dels aliatges pulvimetal·lúrgics de Ti35Nb10Ta. S'ha estudiat la morfologia, composició química, estructura cristal·lina, rugositat, mullabilitat i resistència a la corrosió dels recobriments nanotubulars en l'aliatge beta d'origen pulvimetal·lúrgic. Aquest mateix estudi s'ha replicat en l'aliatge biomèdica de colada Ti6Al4V ELI. El seu objectiu ha estat poder comparar els resultats obtinguts en l'aliatge pulvimetal·lúrgic amb un aliatge de titani emprada en l'actualitat per a la fabricació d'implants.

Per a la caracterització microestructural s'ha utilitzat la microscòpia òptica, la microscòpia electrònica de rastreig, l'espectroscòpia d'energies dispersives de raigs X, la difracció de raigs X i un sistema de detecció per infrarojos, per a determinar la porositat residual, la distribució de

fases, l'homogeneïtat química, identificar les fases i quantificar el contingut d'oxigen present en l'aliatge Ti35Nb10Ta d'origen pulvimetal·lúrgic. L'estudi microestructural del recobriment amb morfologia nanotubular s'ha realitzat emprant la microscòpia electrònica de rastreig d'emissió de camp, l'espectroscòpia d'energies dispersives de raigs X, difracció de raigs X i la microscòpia de transmissió d'electrons.

L'efecte del procés de anoditzat electroquímic, emprat per a l'obtenció de la topografia nanotubular, sobre la rugositat superficial es va avaluar emprant un microscopi confocal. La mullabilitat dels diferents acabats superficials es va avaluar emprant un goniòmetre òptic. El mesurament dels angles de contacte, dels diferents líquids patró, ha permès calcular l'energia lliure superficial en funció de l'acabat. La caracterització electroquímica, mitjançant OCP/EIS/assajos potencio-dinàmics emprant un electròlit de 1 M NaCl, ha permès conèixer la resistència a la corrosió dels aliatges de titani en funció del seu tractament superficial i la seva naturalesa.

Els resultats obtinguts mostren que la reducció de la grandària de partícula de les pols refractaris i l'increment de la temperatura màxima de sinterització, redueixen la porositat residual i incrementen les propietats mecàniques de l'aliatge pulvimetal·lúrgic de Ti35Nb10Ta. El procés de anoditzat electroquímic, emprant l'electròlit compost per 1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> i 0,8% en pes de NaF, ha permès obtenir una topografia nanotubular en l'aliatge de Ti35Nb10Ta. L'aplicació d'un tractament tèrmic, posterior a l'anoditzat, redueix el contingut de fluor present en l'òxid amb topografia nanotubular i estabilitza l'estructura cristal·lina de l'òxid de titani en els aliatges β pulvimetal·lúrgics. El procés de anoditzat electroquímic, per a l'obtenció d'un recobriment nanotubular en els aliatges de Ti35Nb10Ta, incrementa la rugositat superficial. La topografia nanotubular incrementa l'angle de contacte i l'energia superficial dels aliatges de titani. La irradiació amb llum ultraviolada modifica a hidrofílic el comportament hidrofòbic de les superfícies nanotubulars de titani. La resistència a la corrosió de l'acabat superficial de nanotubs, sense tractament tèrmic, és menor que la resta dels acabats superficials estudiats pel seu increment de l'àrea superficial relativa. El tractament tèrmic realitzat a les superfícies nanotubulars estabilitza les fases cristal·lines (anatasa i rútil) de l'òxid de titani i incrementa la resistència a la corrosió dels aliatges de titani.

Finalment, per poder introduir la pulverimetal·lúrgia i l'acabat superficial nanotubular en el camp dels biomaterials es necessita continuar investigant en subprocessos que milloren l'homogeneïtat química/microestructural, les seves propietats mecàniques i la resistència a la corrosió, així com la quantificar del grau millora de la biocompatibilitat d'aquests nous acabats superficials.

## ABSTRACT

The European Union's strategy is to promote health in a population with an elevated life expectancy, together with the necessity of reducing healthcare costs, forces the development of titanium alloys and surface treatments that increase the implants life cycle and reduce hospitalization times.

Beta titanium alloys with a nanoscale surface treatment are appointed as a viable alternative to improve the current prostheses biocompatibility. The elastic modulus reduction, through the incorporation of a high content of refractory elements, improves bone-prosthesis mechanical compatibility and decrease bone resorption effect that causes the prosthesis failure after long implantation periods. The anodic oxidation processes are focusing the interest researchers, in the surface treatment field, because they enable a nanotubular topography on titanium alloys surfaces. This surface treatment increases the specific surface area, modifies the chemical composition and crystalline phase of the oxides present in the surface, these changes has an influence on the corrosion resistance and ions release of titanium alloys. These factors modify cell growth and differentiation rate, accelerating the bone regeneration process and improving, in the short and long term, implant osseointegration rate.

In this Doctoral Thesis, the development of the electrochemical anodizing process is proposed to obtain a nanotubular coating in beta titanium alloys. The main objective is the characterization of the surface treatment, which presents a nanotubular topography, in  $\beta$  titanium alloys for biomedical applications.

The maximum sintering temperature and the niobium powder particle size influence has been evaluated on the porosity, microstructure and mechanical properties for powder metallurgical Ti35Nb10Ta alloys. The morphology, chemical composition, crystalline structure, roughness, wettability, and corrosion resistance have been studied for the nanotubular surface treatment obtained in powder metallurgical beta alloy. This same study has been replicated for the biomedical Ti6Al4V ELI casting alloy. The objective has been to compare the results obtained in the powder metallurgical alloy with a titanium alloy currently used to manufacture implants.

For the microstructural characterization the optical microscopy, scanning electron microscopy, X-ray dispersive energy spectroscopy, X-ray diffraction, and an infrared detection system have been used to determine the residual porosity, phase distribution, chemical homogeneity, identify the phases and quantify the oxygen content present in the Ti35Nb10Ta powder metallurgical alloy. The microstructural study for the surface treatment with nanotubular morphology was carried out using field emission scanning electron microscopy, X-ray scattering energy spectroscopy, X-ray diffraction, and electron transmission microscopy.

The effect of the electrochemical anodizing process, employed to obtain the nanotubular topography, on the surface roughness was evaluated using a confocal microscope. The wettability for different surface finishes was evaluated using an optical goniometer. The contact angle measurements, for different standard liquids, has allowed the calculation of surface free energy for different surface treatments. The electrochemical characterization, through OCP / EIS / potentiodynamic tests using a 1M NaCl solution, has allowed obtaining the titanium alloys corrosion resistance depending on their surface treatment and their nature.

The results show that the particle size reduction on refractory powders and higher maximum sintering temperature reduce the residual porosity and increase the mechanical properties of Ti35Nb10Ta powder metallurgical alloy. The electrochemical anodizing process, using the electrolyte composed of 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and 0.8% w.t NaF, is capable of obtaining a nanotubular topography in the Ti35Nb10Ta alloy. Heat treatment cycle, after the anodizing process, reduces the fluorine content present in the nanotubular oxide layer and stabilizes the titanium oxide crystalline structure on the powder metallurgy  $\beta$  titanium alloys. The electrochemical anodization process, to obtain a nanotubular layer in Ti35Nb10Ta alloys, increases the surface roughness. Nanotubular topography increases the contact angle and surface free energy of titanium alloys. The ultraviolet light irradiation modifies the nanotubular titanium surfaces behavior from hydrophobic to hydrophilic. The corrosion resistance for nanotubular surfaces, without heat treatment, is lower than the rest of the surface treatments studied due to its increase in relative surface area. The heat treatment carried out on the nanotubular surfaces stabilizes the titanium oxide crystalline phases (anatase and rutile) and increases titanium alloys corrosion resistance.

Finally, in order to introduce the powder metallurgy and the nanotubular surface treatment in biomedical applications, it is necessary to continue researching in subprocesses that will improve the chemical/microstructural homogeneity, the mechanical properties, and corrosion resistance, as well as quantify the degree of biocompatibility improvement on this new surface treatments.

## Contenido

Capítulo 1: Introducción.....	1
1.1 Introducción .....	3
1.1.1 El envejecimiento de la población y la necesidad de nuevos biomateriales .....	4
1.1.2 Diseño de prótesis en función de las necesidades del paciente .....	7
1.1.3 Justificación tratamientos superficiales en los Biomateriales .....	9
1.1.4 Desarrollo de aleaciones beta de titanio para su empleo como biomateriales .....	11
1.2 Motivación .....	13
1.3 Objetivos .....	14
1.4 Aportaciones de la investigación .....	15
Capítulo 2: Antecedentes científicos.....	17
2.1 El titanio como biomaterial .....	19
2.2 Evolución de las aleaciones de titanio .....	22
2.3 Desarrollo de tratamientos superficiales para incrementar la tasa de osteointegración ....	23
2.3.1 Proyección térmica.....	25
2.3.2 Arenado .....	25
2.3.3 Grabado ácido .....	26
2.3.4 Oxidación electroquímica en electrolitos que presentan iones de flúor .....	29
2.3.4.1 Oxidación electroquímica: Formación de nanotubos .....	30
2.3.4.2 Oxidación electroquímica: Control de las dimensiones de los nanotubos .....	32
2.3.4.3 Oxidación electroquímica: Modificación de la estructura cristalina de los nanotubos .....	34
2.3.4.4 Oxidación electroquímica: Mejora del grado de biocompatibilidad de los nanotubos .....	34
2.4 Desarrollo de recubrimientos bioactivos para incrementar la tasa de osteointegración ....	35
2.4.1 Recubrimientos bioactivos de hidroxiapatita y fosfato de calcio realizados en nanotubos .....	37
2.4.2 Recubrimientos antibacterianos realizados en nanotubos.....	37
Capítulo 3: Planificación de la investigación.....	40
3. Planificación de la investigación.....	43
3.1 Fase 1: Diseño y fabricación de las aleaciones pulvimetalúrgicas $\beta$ de titanio .....	44
3.1.1 Tecnología de fabricación empleada .....	44
3.1.2 Selección de los parámetros de fabricación pulvimetalúrgicos .....	45

3.1.3	Formulación de las aleaciones $\beta$ pulvimetalúrgicas .....	45
3.1.4	Sinterizado de las aleaciones $\beta$ pulvimetalúrgicas .....	46
3.1.5	Sinteribilidad de los polvos .....	47
	Densidad mediante la técnica de Arquímedes.....	48
3.2	Etapa 1.1: Caracterización mecánica de las aleaciones pulvimetalúrgicas $\beta$ de titanio	51
3.2.1	Ensayos de Flexión .....	51
3.2.2	Determinación del módulo elástico por ultrasonidos.....	52
3.2.3	Ensayos de dureza.....	53
3.3	Etapa 1.2: Caracterización microestructural de las aleaciones pulvimetalúrgicas $\beta$ de titanio	54
3.3.1	Microscopía óptica .....	55
3.3.2	Microscopía electrónica de barrido .....	55
3.3.3	Determinación del contenido de oxígeno.....	56
3.4	Etapa 1.3: Caracterización de las aleaciones de colada de partida. ....	56
3.5	Fase 2: Obtención y puesta a punto del proceso de anodizado electroquímico para la obtención de un recubrimiento de nanotubos en aleaciones de titanio .....	57
3.6	Etapa 2.1: Caracterización microestructural del recubrimiento de nanotubos.....	58
3.6.1	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo.....	58
3.6.2	Difracción de rayos X.....	58
3.6.3	Microscopía electrónica de transmisión .....	58
3.7	Etapa 2.2: Caracterización de la rugosidad del recubrimiento de nanotubos.....	59
3.8	Etapa 2.3: Caracterización del ángulo de contacto y tensión superficial del recubrimiento de nanotubos .....	65
3.9	Fase 3: Caracterización electroquímica del recubrimiento de nanotubos .....	65
3.9.1	Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	66
3.9.2	Ensayos de polarización potenciodinámicos.....	73
	Capítulo 4: Materiales y Métodos.....	77
4.1	Fase 1: Fabricación de las aleaciones pulvimetalúrgicas $\beta$ de titanio .....	79
4.1.1	Tecnología de fabricación empleada .....	79
4.1.2	Selección de los parámetros de fabricación pulvimetalúrgicos .....	80
4.1.3	Sinteribilidad de los polvos (Técnica de Arquímedes).....	81
4.2	Etapa 1.1: Caracterización mecánica de las aleaciones pulvimetalúrgicas $\beta$ de titanio .	82
4.2.1	Ensayos de Flexión .....	82
4.2.2	Determinación del módulo elástico por ultrasonidos.....	82

4.2.3	Ensayos de dureza.....	82
4.3	Caracterización microestructural de las aleaciones de colada y pulvimetalúrgicas $\beta$ de titanio	83
4.3.1	Microscopía óptica.....	83
4.3.2	Microscopía electrónica de barrido .....	83
4.3.3	Determinación del contenido de oxígeno.....	84
4.3.4	Caracterización de las aleaciones de colada de partida.....	84
4.4	Fase 2: Obtención y puesta a punto del proceso de anodizado electroquímico para la obtención de un recubrimiento de nanotubos en aleaciones de titanio .....	86
4.5	Etapa 2.1: Caracterización microestructural del recubrimiento nanotubular .....	96
4.5.1	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo.....	96
4.5.2	Difracción de rayos X.....	96
4.5.3	Microscopía de transmisión de electrones .....	96
4.6	Etapa 2.2: Caracterización de la rugosidad del recubrimiento de nanotubos.....	97
4.7	Etapa 2.3: Caracterización del ángulo de contacto y tensión superficial del recubrimiento de nanotubos .....	97
4.8	Fase 3: Caracterización electroquímica del recubrimiento de nanotubos .....	100
4.8.1	Puesta a punto del ensayo de corrosión electroquímico.....	100
4.8.2	Procedimiento ensayo de corrosión electroquímico .....	103
Capítulo 5: Resultados.....		105
5.1	Caracterización de las aleaciones pulvimetalúrgicas $\beta$ de titanio.....	107
5.2	Caracterización mecánica de las aleaciones pulvimetalúrgicas $\beta$ de titanio .....	111
5.3	Caracterización microestructural de las aleaciones pulvimetalúrgicas $\beta$ de titanio.....	115
5.4	Recubrimiento de nanotubos en aleaciones de titanio mediante anodizado electroquímico .....	123
5.5	Caracterización de la rugosidad del recubrimiento de nanotubos.....	137
5.6	Ángulo de contacto y tensión superficial del recubrimiento de los nanotubos .....	142
5.7	Caracterización electroquímica del recubrimiento de nanotubos.....	149
5.7.1	Evaluación de la resistencia a la corrosión de los diferentes acabados superficiales en la aleación de Ti6Al4V ELI.....	149
5.7.2	Evaluación de la resistencia a la corrosión de los diferentes acabados superficiales en la aleación de Ti35Nb10Ta. ....	160

Capítulo 6: Análisis y discusión de resultados.....	169
6.1 Fabricación de aleaciones pulvimetalúrgicas $\beta$ titanio .....	171
6.2 Modificación superficial de las aleaciones de titanio .....	181
6.2.1 Caracterización microestructural de la topografía nanotubular .....	191
6.2.2 Rugosidad de los recubrimientos nanotubulares .....	193
6.2.3 Mojabilidad de los recubrimientos nanotubulares.....	200
6.2.4 Resistencia a la corrosión de los recubrimientos nanotubulares .....	206
Capítulo 7: Conclusiones.....	220
Capítulo 8: Líneas futuras de Investigación.....	226
Bibliografía .....	234
Publicaciones derivadas de la Tesis Doctoral.....	243



## Índice de figuras

<b>Figura 1.</b> Pirámides demográficas española: a) Año 1995 y b) Año 2015.....	4
<b>Figura 2.</b> Pirámides demográficas Unión Europea: a) Año 1995 y b) Año 2015.....	4
<b>Figura 3.</b> Tasa de altas por fracturas por cada 10.000 habitantes. Fuente: Adaptado de “National Center for Health Statistics (2015)” .....	5
<b>Figura 4.</b> Evolución de la esperanza de vida y gasto sanitario en España en periodo comprendido entre 2004–2012. Fuente: Adaptado del Eurostat .....	5
<b>Figura 5.</b> Cirugías de cadera y rodilla realizadas en España. Fuente: Adaptado de Eurostat. ....	6
<b>Figura 6.</b> Expresión células ALP en Ti CP pulida y con nanotubos. a) Ti CP pulida a los 5 días. b) Nanotubos de TiO <sub>2</sub> a los 5 días. c) Ti CP pulida a los 11 días. b) Nanotubos de TiO <sub>2</sub> a los 11 días. Fuente: Kakoli Das <i>et al.</i> (2007) “TiO <sub>2</sub> nanotubes on Ti: Influence of nanoscale morphology on bone cell–materials interaction” .....	10
<b>Figura 7.</b> Implantes de Ti CP con diferentes acabados superficiales tras cuatro semanas implantados en el fémur de conejo. a) Mecanizado (MA). b) Arenado con alumina (MICRO). c) Nanotubos TiO <sub>2</sub> (NANO). Fuente: Salou <i>et al.</i> (2015) “Enhanced osseointegration of titanium implants with nanostructured surfaces: An experimental study in rabbits” .....	11
<b>Figura 8.</b> Requisitos de los implantes para aplicaciones ortopédicas. Fuente: Adaptado de Niinomi, 1998. ....	12
<b>Figura 9.</b> Remodelación ósea en función del módulo elástico del implante. Fuente: Niinomi, 2008 “Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications” .....	12
<b>Figura 10.</b> Relación entre la resistencia a la polarización y biocompatibilidad de los metales puros. Fuente: Handbook of Materials for Medical Devices. ASM International. ISBN: 0-87170-790-X. ....	20
<b>Figura 11.</b> Módulo elástico de diferentes aleaciones metálicas. Fuente: Handbook of Materials for Medical Devices. ASM International. ISBN: 0-87170-790-X. ....	21
<b>Figura 12.</b> Proyección térmica de titanio. Fuente: Elaboración propia. ....	25
<b>Figura 13.</b> Superficie de titanio arenada y grabada con ácido. Fuente: Elaboración propia.....	26
<b>Figura 14.</b> Superficie de Ti6Al4V ELI grabada con ácido. Fuente: Elaboración propia.....	27
<b>Figura 15.</b> Crecimiento celular (MG63) en función del acabado superficial. Fuente: M.Herrero <i>et al.</i> (2013) “Influence of acid-etching after grit-blasted on osseointegration of titanium dental implants: in vitro and in vivo studies” .....	28
<b>Figura 16.</b> Formación regular de nanotubos de TiO <sub>2</sub> . A) Reacción catódica. B) Reacción anódica. C) Estado de transición de la capa de TiO <sub>2</sub> . D) Formación de los nanotubos. (e) Nanotubos de TiO <sub>2</sub> . Fuente: Minagaret <i>et al.</i> , 2012 “A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces” .....	30

<b>Figura 18:</b> Diagonales de la impronta del indentador. ....	54
<b>Figura 26:</b> Representación gráfica de la rugosidad media aritmética. Fuente: Leach R K 2009 “Fundamental Principles of Engineering Nanometrology” .....	60
<b>Figura 27:</b> Alturas de un perfil de rugosidad. Fuente: ISO 4287.....	61
<b>Figura 28:</b> Representación gráfica de la rugosidad máxima. Fuente: ISO 4287. ....	61
<b>Figura 29:</b> Representación gráfica de la cresta de mayor del perfil. Fuente: ISO 4287.....	61
<b>Figura 30:</b> Representación gráfica del valle más profundo. Fuente: ISO 4287.....	62
<b>Figura 31:</b> Representación gráfica de la profundidad total de la rugosidad. Fuente: ISO 4287. ....	62
<b>Figura 32:</b> Representación gráfica de la profundidad de elevamiento. Fuente: ISO 4287. ....	62
<b>Figura 33:</b> Representación gráfica de la altura media aritmética de la superficie con límite de escala. Fuente: www.olympus-ims.com. ....	63
<b>Figura 34:</b> Representación gráfica de la máxima altura de la superficie con límite de escala. Fuente: www.olympus-ims.com. ....	63
<b>Figura 35:</b> Representación gráfica de la altura cuadrática media de la superficie con límite de escala. Fuente: www.olympus-ims.com. ....	64
<b>Figura 35:</b> Representación gráfica de la máxima altura de pico de la superficie con límite de escala. Fuente: www.olympus-ims.com. ....	64
<b>Figura 37:</b> Representación gráfica de la máxima altura de hoyo de la superficie con límite de escala. Fuente: www.olympus-ims.com. ....	64
<b>Figura 38:</b> Representación gráfica de la máxima altura de la superficie con límite de escala. Fuente: www.olympus-ims.com. ....	64
<b>Figura 41:</b> Diferentes diagramas de Nyquist en nanotubos de titanio.....	70
<b>Figura 32:</b> Diferentes diagramas de Nyquist en nanotubos de titanio.....	71
<b>Figura 33:</b> Diferentes circuitos equivalentes. A) Superficie pulida Ti35Nb5Ta7Zr. B) Nanotubos Ti35Nb5Ta7Zr. C) Nanotubos en Ti CP. D) Nanotubos Ti6Al4V. Fuente: A y B Ti35Nb5Ta7Zr Viswanathan <i>et al.</i> 2009 “An electrochemical study on self-ordered nanoporous and nanotubular oxide on Ti–35Nb–5Ta–7Zr alloy for biomedical applications”, C Monetta <i>et al.</i> 2017 “TiO2 Nanotubes on Ti Dental Implant. Part 2: EIS Characterization in Hank’s Solution”, D) Mohan <i>et al.</i> 2015 “Electrochemical behaviour and bioactivity of self-organized TiO2 nanotube arrays on Ti-6Al-4V in Hanks’ solution for biomedical applications”. ....	73
<b>Figura 34:</b> Esquema de los principales dominios en las curvas potenciodinámicas del titanio. Fuente: A. Dalmau <i>et al.</i> (2012) “Caracterización y estudio del comportamiento electroquímico de aleaciones de titanio para uso biomédico” .....	75

<b>Figura 35:</b> Metalografía de la aleación Ti6Al4V ELI 4. A) Corte transversal. B) Corte longitudinal. .....	85
<b>Figura 36:</b> Ti CP Grado 2 anodizado electroquímico a 15V y 60 min. (A) Superficie a 5000 x. (B) Superficie a 20000 x. (C) Superficie a 40000 x. (D) Superficie a 100000 x. ....	87
<b>Figura 37:</b> Ti CP Grado 2 anodizado electroquímico a 25V y 60 min. (A) Superficie a 10000 x. (B) Superficie a 20000 x. (C) Superficie a 20000 x. (D) Superficie a 40000 x. (E) Superficie a 100000 x. (F) Superficie a 200000 x. ....	89
<b>Figura 38:</b> Ti CP Grado 2 anodizado electroquímico a 35V y 60 min. (A) Superficie a 20000 x. (B) Superficie a 40000 x. (C) Superficie a 100000 x. (D) Superficie a 200000 x. ....	90
<b>Figura 39:</b> Muestra 1 de Ti6Al4V ELI zona con capa amorfa y globular de TiO <sub>2</sub> . (A) Superficie a 1500 x. (B) Superficie a 10000 x. (C) Superficie a 30000 x. (D) Superficie a 60000 x. ....	91
<b>Figura 40:</b> Muestra 2 de Ti6Al4V ELI zona con nanotubos. (A) Superficie a 10000 x. (B) Superficie a 4000 x. (C) Superficie a 10000 x. (D) Superficie a 30000 x. (E) Superficie a 60000 x. ....	92
<b>Figura 41:</b> Diagrama 1 proceso de limpieza tras el anodizado electroquímico. ....	94
<b>Figura 42:</b> Ti35Nb10Ta zona con nanotubos. (A) Superficie a 10.000 x. (B) Superficie a 15.000 x. ....	94
<b>Figura 43:</b> Goniómetro óptico Easydrop Standardr FM140. Fuente: KRÜSS GmbH. ....	98
<b>Figura 44:</b> Equipo empleado para los ensayos de corrosión. A) Potenciostato Galvanostato. B) Montaje experimental de la celda de corrosión. ....	100
<b>Figura 45:</b> Curvas de Tafel de la muestra Ti6Al4V en función del procedimiento experimental de corrosión empleado. ....	103
<b>Figura 46:</b> Evolución de la densidad relativa en función de la composición y temperatura de sinterizado. ....	110
<b>Figura 47:</b> Evolución del Módulo Elástico en función del tamaño del polvo y temperatura de sinterizado. ....	114
<b>Figura 48:</b> Imágenes de microscopía óptica de la aleación Ti35Nb10Ta en función de los parámetros pulvimetalúrgicos. A) Superficie Ti35Nb10Ta Polvo Nb >35 µm y 1300 °C B) Medición del poro con tratamiento de imagen de la superficie Ti35Nb10Ta Polvo Nb >35 µm y 1300 °C, C) Superficie Ti35Nb10Ta Polvo Nb >35 µm y 1350 °C D) Medición del poro con tratamiento de imagen de la superficie Ti35Nb10Ta Polvo Nb >35 µm y 1350 °C, E) Superficie Ti35Nb10Ta Polvo Nb 1-5 µm y 1300 °C, F) Medición del poro con tratamiento de imagen de la superficie Ti35Nb10Ta Polvo Nb 1-5 µm y 1300 °C, G) Superficie Ti35Nb10Ta Polvo Nb 1-5 µm y 1350 °C, H) Medición del poro con tratamiento de imagen de la superficie Ti35Nb10Ta Polvo Nb 1-5 µm y 1350 °C. ....	117

**Figura 49:** Imágenes de microscopía óptica de la aleación Ti35Nb10Ta atacada con reactivo Kroll. A) Sin tratamiento de imagen para identificar las fases (Polvo Nb > 35µm y sinterizada a 1300 °C). B) Con tratamiento de imagen para identificar las fases. .... 118

**Figura 50:** Microestructura para la aleación Ti35Nb10Ta. A) Polvo Nb > 35µm y sinterizada a 1300 °C). B) Polvo Nb > 35µm y sinterizada a 1350 °C. C) Polvo Nb > 1-5µm y sinterizada a 1300 °C. D) Polvo Nb > 1-5µm y sinterizada a 1350 °C. .... 119

**Figura 51:** Microestructura mediante electrones retrodispersados para la aleación Ti35Nb10Ta . A) Polvo Nb > 35µm y sinterizada a 1300 °C). B) Polvo Nb > 35µm y sinterizada a 1350 °C. C) Polvo Nb > 1-5µm y sinterizada a 1300 °C. D) Polvo Nb > 1-5µm y sinterizada a 1350 °C. .... 120

**Figura 54:** Análisis cualitativo mediante microscopía electrónica de barrido de la aleación Ti35Nb10Ta. .... 121

**Figura 53:** Nanotubos en la aleación Ti6Al4V ELI en función del voltaje de anodizado. A) Ti6AL4V ELI anodizada a 15V durante 45minutos a 20.000x. B) Ti6AL4V ELI anodizada a 15V durante 45minutos a 100.000x. C) Ti6AL4V ELI anodizada a 15V durante 45minutos con T.T. a 320 °C durante 30min a 50.000x. D) Ti6AL4V ELI anodizada a 15V durante 45minutos con T.T. a 320 °C durante 30min a 80.000x. .... 123

**Figura 54:** Nanotubos en la aleación Ti35Nb10Ta en función del voltaje de anodizado. A) Superficie anodizada a 15V durante 45minutos a 20.000x. B) Superficie anodizada a 35V durante 45minutos a 50.000x. .... 125

**Figura 55:** Difracción de rayos X en función de su tratamiento superficial. Ti6Al4V ELI desbastada (marrón). Nanotubos Ti6Al4V ELI anodizado a 15V durante 45minutos (amarilla). Nanotubos Ti6Al4V ELI anodizada a 15V durante 45minutos con tratamiento térmico a 320 °C durante 30minutos (violeta). Nanotubos Ti6Al4V ELI anodizada a 15V durante 45minutos con tratamiento térmico a 450 °C durante 120minutos (verde). .... 128

**Figura 56:** Difracción de rayos X en la aleación β de titanio en función de su tratamiento superficial. Nanotubos Ti35NbTa10 anodizado a 15V durante 45minutos (azul). Nanotubos Ti35NbTa10 anodizado a 15V durante 45minutos con tratamiento térmico a 320 °C durante 30minutos (rojo). Nanotubos Ti35NbTa10 ELI anodizado a 15V durante 45minutos con tratamiento térmico a 450 °C durante 120minutos (verde). .... 130

**Figura 57:** TEM nanotubos Ti6Al4V ELI con tratamiento térmico a 320 °C durante 30 minutos. A) Nanotubos delaminados. B) Alta resolución de los nanotubos amorfos. C) SADP. .... 132

**Figura 58:** TEM nanotubos Ti6Al4V ELI con tratamiento térmico a 450 °C durante 120 minutos. A) Nanotubos delaminados. B) Alta resolución de los nanotubos cristalinos. C) SADP. .... 133

**Figura 59:** TEM nanotubos Ti35Nb10Ta con tratamiento térmico a 320 °C durante 30 minutos. A) Nanotubos delaminados. B) Alta resolución del nanotubo amorfos. C) SADP. .... 134

**Figura 60:** TEM nanotubos Ti35Nb10Ta con tratamiento térmico a 450 °C durante 120 minutos. A) Nanotubos delaminados. B) Alta resolución de los nanotubos cristalinos. C) SADP. .... 135

<b>Figura 61:</b> TEM nanotubos Ti35Nb10Ta con tratamiento térmico a 450 °C durante 120 minutos. A) BF Nanotubos delaminados. B) Mapeo EDS nanotubos. C) Mapeo EDS Titanio. E) Mapeo EDS Niobio. F) Mapeo EDS oxígeno.....	136
<b>Figura 62:</b> Rugosidad superficial del Ti6Al4V ELI desbastado mostrada mediante microscopía confocal.....	138
<b>Figura 63:</b> Rugosidad superficial de la muestra de Ti6Al4V ELI anodizada a 15V durante 45 minutos.....	138
<b>Figura 64:</b> Rugosidad superficial del Ti6Al4V ELI anodizada a 35V y 45 minutos mostrada mediante microscopía confocal. A) Topografía 2D de la superficie anodizada a 35V. B) Perfil de la rugosidad lineal de la superficie anodizada a 35V.....	139
<b>Figura 65:</b> Rugosidad superficial del Ti35Nb10Ta desbastado mostrada mediante microscopía confocal.....	140
<b>Figura 66:</b> Rugosidad superficial de la muestra de Ti35Nb10Ta anodizada a 15V durante 45 minutos.....	141
<b>Figura 67:</b> Rugosidad superficial del Ti35Nb10Ta anodizada a 35V y 45 minutos mostrada mediante microscopía confocal. A) Topografía 2D de la superficie anodizada a 35V. B) Perfil de la rugosidad lineal de la superficie anodizada a 35V.....	141
<b>Figura 68:</b> Mojabilidad de las superficies de Ti6Al4V ELI grabada con ácido. A) Superficie Ti6Al4V ELI (SEM). B) Ángulo de contacto en agua. C) Ángulo de contacto en diiodometano. D) Ángulo de contacto en formamida. E) Ángulo de contacto en Glicerol.....	143
<b>Figura 69:</b> Mojabilidad de las superficies de Ti6Al4V ELI anodizada 35V durante 45min sin tratamiento térmico. A) Superficie Ti6Al4V ELI (FESEM). B) Ángulo de contacto en agua. C) Ángulo de contacto en diiodometano. D) Ángulo de contacto en formamida. E) Ángulo de contacto en Glicerol.....	144
<b>Figura 70:</b> Ángulo de contacto en agua para los diferentes acabados superficiales en las aleaciones de titanio. A) Superficie Ti35Nb10Ta desbastada. B) Superficie de nanotubos obtenidos a 15V y 45 minutos. C) Superficie de nanotubos obtenidos a 35V y 45 min. D) Superficie de nanotubos obtenidos a 15V y 45 minutos con tratamiento térmico. E) Superficie de nanotubos obtenidos a 35V y 45 minutos con tratamiento térmico.....	146
<b>Figura 71:</b> Evolución del ángulo de contacto en agua para tratamiento superficial de nanotubos obtenidos a 15V y 45 min en la aleación de Ti35Nb10Ta.....	148
<b>Figura 72:</b> Potencial a circuito abierto en función del tiempo para diferentes acabados superficiales de la aleación Ti6Al4V ELI de colada.....	150
<b>Figura 73:</b> Superficie Ti6Al4V ELI anodizada a 15V durante 45min. tras el tratamiento térmico realizado a 120 min. y 450 °C.....	151
<b>Figura 74:</b> Diagrama de Nyquist para los diferentes acabados superficiales realizados en la aleación Ti6Al4V ELI.....	152

<b>Figura 75:</b> Diagrama de Bode para los diferentes acabados superficiales realizados en la aleación Ti6Al4V ELI.....	152
<b>Figura 76:</b> Circuito equivalente para la superficie desbastada de la aleación Ti6Al4V ELI. ....	153
<b>Figura 77:</b> Circuito equivalente para la superficie de Ti6Al4V ELI anodizada a diferentes condiciones. ....	154
<b>Figura 78:</b> Diagrama de Nyquist y Bode de los valores experimentales y del circuito equivalente para la superficie de Ti6Al4V ELI anodizada a 15V en 1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . A) Diagrama de Nyquist. B) Diagrama de Bode.....	154
<b>Figura 79:</b> Esquematación del comportamiento del circuito eléctrico equivalente simple en serie. A) Circuito equivalente de la capa espontánea de óxido. B) Esquema de la superficie del material desbastado.....	156
<b>Figura 80:</b> Esquematación del comportamiento del circuito eléctrico equivalente doble en paralelo. A) Circuito equivalente de la doble capa por anodizado. B) Esquema de la superficie del material con morfología nanotubular.....	156
<b>Figura 81:</b> Curvas potenciodinámicas de la aleación Ti6Al4V ELI con diferentes acabados superficiales. ....	158
<b>Figura 82:</b> Potencial a circuito abierto en función del tiempo para diferentes acabados superficiales de la aleación Ti35Nb10Ta.....	161
<b>Figura 83:</b> Diagrama de Nyquist para los diferentes acabados superficiales realizados en la aleación Ti35Nb10Ta.....	162
<b>Figura 84:</b> Diagrama de Bode para los diferentes acabados superficiales realizados en la aleación Ti35Nb10Ta. ....	163
<b>Figura 85:</b> Circuito equivalente para las superficies de Ti35Nb10Ta.....	163
<b>Figura 86:</b> Diagrama de Nyquist y Bode de los valores experimentales y del circuito equivalente para la superficie nanotubular de Ti35Nb10Ta anodizada a 15V y 45 minutos en un electrolito 1M de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 0,85% peso de NaF. A) Diagrama de Nyquist. B) Diagrama de Bode.....	164
<b>Figura 87:</b> Esquematación del sistema bicapa en función del tratamiento superficial. A) Superficie de Ti35Nb10Ta. B) Superficie de Ti35Nb10Ta anodizada a 15V, 15 seg., 1M de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . C) Superficie nanotubular de Ti35Nb10Ta anodizada a 15V y 45 minutos en un electrolito 1M de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 0,85% peso de NaF. D) Superficie nanotubular con tratamiento térmico a 320 °C durante 30 minutos. ....	165
<b>Figura 88:</b> Capa nanotubular de óxido formada en la superficie de la Ti35Nb10Ta (FESEM). ..	166
<b>Figura 89:</b> Curvas potenciodinámicas de la aleación Ti35Nb10Ta con diferentes acabados superficiales. ....	167
<b>Figura 90:</b> Procesos Convencionales de Fabricación de Implantes Dentales de Titanio. ....	172

<b>Figura 91:</b> Procesos de Fabricación de Implantes: Convencionales & Pulvimetalurgia.....	174
<b>Figura 92:</b> Gráfica tensión deformación del titanio pulvimetalúrgico en función PCA empleado en el aleado mecánico. Fuente: Keivan A. Nazari (2015) <i>“Effects of milling time on powder packing characteristics and compressive mechanical properties of sintered Ti-10Nb-3Mo alloy”</i> . .....	175
<b>Figura 93:</b> Microestructura de Ti CP 2 en función de procesado. A) Grano equiaxial Ti CP 2 B) Grano Ti CP 2 tras ECAP. Fuente: Y. Estrin <i>et al.</i> , 2013. ....	177
<b>Figura 94:</b> Micrografías de la aleación TNZTO. (a) Aleación sin adicción de oxígeno. (b) Adicción de 0,5% de oxígeno. (c) Adicción de 1,0% de oxígeno. (d) Adicción de 1,5% de oxígeno. Fuente: Wei <i>et al.</i> (2011) <i>“Influence of oxygen content on microstructure and mechanical properties of Ti-Nb-Ta-Zr alloy”</i> . .....	179
<b>Figura 95:</b> $\alpha$ -case formada en la superficie de la aleación de titanio. Fuente: Chamorro <i>et al.</i> (2005) <i>“Efecto de la incorporación de cargas metálicas en la estabilidad del ZrSiO<sub>4</sub> frente a la reacción con Ti - 6Al - 4V”</i> . ....	180
<b>Figura 96:</b> Topografía nanotubular a diferente magnificación en la aleación Ti6Al4V ELI de colada. A) FESEM 5000x. B) FESEM 10.000x. C) FESEM 27.000 x. D) FESEM 40.000x. ....	183
<b>Figura 97:</b> Deposición de hidroxiapatita mediante el anodizado pulsado. A) Superficie de titanio puro anodizado recubierto con hidroxiapatita. B) Superficie de titanio puro anodizado. Fuente: K. Lee <i>et al.</i> (2013) <i>“Surface characteristics of hydroxyapatite films deposited on anodized titanium by an electrochemical method”</i> . .....	187
<b>Figura 98:</b> 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. Fuente: Elaboración propia con la colaboración de Oscar Castaño. ....	188
<b>Figura 99:</b> Tasa de supervivencia de bacterias <i>S. epidermidis</i> en función del acabado superficial. ....	190
<b>Figura 100:</b> Estructura cristalina de los nanotubos de TiO <sub>2</sub> formados en titanio puro. A) Patrones de difracción de rayos X en función del tratamiento superficial. B) Patrones de difracción SAED. Fuente: Macak <i>et al.</i> (2007) <i>“TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications”</i> . .....	192
<b>Figura 101:</b> Patrones de difracción de rayos X en una topografía nanotubular en función tratamiento térmico para la aleación Ti6Al7Nb. Fuente: Mohan <i>et al.</i> (2015) <i>“Electrochemical behavior and effect of heat treatment on morphology, crystalline structure of self-organized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays on Ti6Al7Nb for biomedical applications”</i> . ....	193
<b>Figura 102:</b> Imágenes de SEM de varios acabados superficiales en las aleaciones de titanio. a) Superficie mecanizada. B) Grabada con ácido. C) Arenada. D) Arenada y grabada con ácido. Fuente: A. Conrado <i>et al.</i> (2011) <i>“In vivo evaluation of micro-rough and bioactive titanium dental implants using histometry and pull-out tests”</i> . .....	194

- Figura 103:** 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. Fuente: V. Amigó *et al.* (2011) “*Microstructural evolution of Ti–6Al–4V during the sintering of microspheres of Ti for orthopedic implants*”..... 195
- Figura 104:** Imágenes de SEM de diferentes acabados superficiales realizados en titanio CP. A) Acabado pulido. B) Arenada con polvo de alúmina. C) Arenada y grabada con ácido SLA. D) Arenada con hidroxiapatita. Fuente: Le Guehennec *et al.* (2008) “*Osteoblastic cell behaviour on different titanium implant surfaces*”..... 196
- Figura 105:** Comparativa de la microestructura de las aleaciones de titanio. A) Aleación pulvimetalúrgica de Ti35Nb10Ta. B) Aleación de colada de Ti6Al4V ELI. .... 198
- Figura 106:** Mejora de la osteointegración del acabado nanotubular de TiO<sub>2</sub>. A) Ensayo mecánico de extracción en función del acabado superficial. B) Mapeo EDS en función del acabado superficial. .... 199
- Figura 107:** Imágenes de SEM de aleaciones de aluminio recubierta con recubrimiento polimérico. A) Polidimetilsiloxano. B) Polidimetilsiloxano + óxido de grafeno fluorado. Fuente: T. Bharathidasan *et al.* 2014 “*Above 170° water contact angle and oleophobicity of fluorinated graphene oxide based transparent polymeric films*”. .... 202
- Figura 108:** Imágenes de SEM de una superficie microestructurada compuesta por nanofibras fluoradas en una matriz de polimérica de PVDF. Fuente: Zha *et al.* (2017) “*Superhydrophobicity of polymer films via fluorine atoms covalent attachment and surface nano-texturing*”..... 203
- Figura 109:** Biocompatibilidad de los metales puros. (a) Citotoxicidad de los metales puros. (b) Relación entre resistencia a la polarización y biocompatibilidad de los metales puros. Fuente: D. Kuroda *et al.* (1998) “*Design and mechanical properties of new b type titanium alloys for implant materials*”..... 207
- Figura 110:** Diagrama de Bode para los diferentes acabados superficiales realizados en la aleación Ti35Nb5Ta7Zr. A) Superficie pulida. B) Superficie nanoporosa. C) Superficie nanotubular. Fuente: S. Viswanathan *et al.* (2009) “*An electrochemical study on self-ordered nanoporous and nanotubular oxide on Ti–35Nb–5Ta–7Zr alloy for biomedical applications*”. 210
- Figura 111:** Comparación de microestructuras de las aleaciones Ti35Nb10Ta y Ti24Nb4Zr8Sn. .... 212
- Figura 112:** Resistencia a la corrosión de las aleaciones Ti10Ag. A) Microestructura Ti10Ag obtenida mediante mezcla de polvos (BE). B) Microestructura Ti10Ag obtenida mediante aleado mecánico (MA). C) Diagrama de Nyquist Ti10Ag, Ti CP y Ag CP. D) Diagrama de Bode Ti10Ag, Ti CP y Ag CP. Fuente: J. Zambrano *et al.* (2018) “*Influence of the powder mixture in the fabrication process of TiAg Biomedical alloys obtained by powder metallurgy*”. .... 213
- Figura 113:** Curvas de potenciodinámicas de la aleación pulvimetalúrgica titanio-plata. Fuente: J. Zambrano *et al.* (2018) “*Influence of the powder mixture in the fabrication process of TiAg Biomedical alloys obtained by powder metallurgy*”. .... 215
- Figura 114:** Procesos de Fabricación de Implantes: Tratamientos superficiales. .... 217



**Figura 115:** Proceso Pulvimetalúrgico Convencional para la fabricación de aleaciones de titanio mediante de compactación y sinterizado. .... 230

**Figura 116:** Proceso Pulvimetalúrgico para la fabricación de aleaciones de titanio beta. .... 231

**Figura 117:** Evaluación general de la seguridad biológica de un implante en contacto con hueso. .... 232

## Índice de tablas

<b>Tabla 1:</b> Formulación de las aleaciones de titanio $\beta$ .....	45
<b>Tabla 2:</b> Ciclos térmicos empleados para la sinterización de las aleaciones Ti-35Nb-10Ta. ....	47
<b>Tabla 3:</b> Propiedades de los polvos utilizados. ....	80
<b>Tabla 4:</b> Propiedades mecánicas y composición química del Ti6Al4V ELI. ....	85
<b>Tabla 5:</b> Parámetros de anodizado electroquímico de la segunda prueba. ....	86
<b>Tabla 6:</b> Muestra 1, morfología de las nanocavidades. ....	87
<b>Tabla 7:</b> Muestra 2, morfología de las nanocavidades. ....	88
<b>Tabla 8:</b> Muestra 2, morfología de los nanotubos.....	88
<b>Tabla 9:</b> Parámetros de anodizado electroquímico de la segunda prueba. ....	90
<b>Tabla 10:</b> Prueba 3, muestra 2 Ti6Al4V. Morfología de los nanotubos. ....	93
<b>Tabla 11:</b> Parámetros de anodizado electroquímico de la segunda prueba. ....	94
<b>Tabla 12:</b> Características de los cuatro líquidos patrón.....	98
<b>Tabla 13:</b> Parámetros de corrosión de los gráficos de polarización .....	102
<b>Tabla 14:</b> Densidad en verde y porosidad de las probetas compactadas.....	107
<b>Tabla 15:</b> Datos de las pesadas y las mediciones dimensionales de las probetas sinterizadas a 1300°C.....	108
<b>Tabla 16:</b> Datos de las pesadas y las mediciones dimensionales de las probetas sinterizadas a 1350°C.....	108
<b>Tabla 17:</b> Datos del ensayo densidad mediante la técnica de Arquímedes de las probetas sinterizadas a 1300°C.....	109
<b>Tabla 18:</b> Datos del ensayo densidad mediante la técnica de Arquímedes de las probetas sinterizadas a 1350°C.....	109
<b>Tabla 19:</b> Valores promediados de la densidad relativa, de la porosidad abierta y porosidad cerrada en función del tamaño del polvo y temperatura de sinterizado. ....	109
<b>Tabla 20:</b> Contracción de las diferentes aleaciones en función de tamaño de polvo y temperatura de sinterizado.....	111
<b>Tabla 21:</b> Resultados del ensayo de flexión para las aleaciones sinterizadas a 1300°C. ....	111
<b>Tabla 22:</b> Resultados del ensayo de flexión para las aleaciones sinterizadas a 1350°C. ....	112

<b>Tabla 23:</b> Valores promediados de la resistencia a la flexión y el módulo de flexión rectangular en función de la composición y temperatura de sinterizado. ....	112
<b>Tabla 24:</b> Resultados del ensayo de ultrasonidos para las aleaciones sinterizadas a 1300°C. .	113
<b>Tabla 25:</b> Resultados del ensayo de ultrasonidos para las aleaciones sinterizadas a 1350°C. .	113
<b>Tabla 26:</b> Valores promediados del Módulo Elástico y el Coeficiente de Poisson en función de la composición y temperatura de sinterizado. ....	114
<b>Tabla 27:</b> Durezas Vickers (HV) de las aleaciones de titanio. ....	115
<b>Tabla 28:</b> Porcentaje de porosidad interna en función de los parámetros pulvimetalúrgicos para la aleación Ti35Nb10Ta. ....	116
<b>Tabla 29:</b> Caracterización microestructural de las aleaciones Ti35Nb10Ta. ....	118
<b>Tabla 30:</b> Contenido de oxígeno presente en la aleación de Ti35Nb10Ta Pulvimetalúrgica....	121
<b>Tabla 31:</b> Composición química de los polvos utilizados para la aleación Ti35Nb10Ta procesada en condiciones ambientales.....	122
<b>Tabla 32:</b> Diámetro promedio de los nanotubos y espesor de pared en función del voltaje en la Ti6Al4V ELI.....	124
<b>Tabla 33:</b> Composición química en porcentaje en peso de la aleación Ti6Al4V ELI en función del tratamiento superficial.....	124
<b>Tabla 34:</b> Diámetro promedio de los nanotubos y espesor de pared en función del voltaje en la Ti35Nb10Ta. ....	125
<b>Tabla 35:</b> Composición química en porcentaje en peso de la aleación Ti35Nb10Ta en función del tratamiento superficial.....	126
<b>Tabla 36:</b> Composición química de los nanotubos en la aleación Ti35Nb10Ta con tratamiento térmico a 450 °C durante 120 minutos. ....	136
<b>Tabla 37.</b> Parámetros de rugosidad superficial para los diferentes acabados superficiales en la aleación de Ti6Al4V ELI. ....	137
<b>Tabla 38.</b> Parámetros de rugosidad lineal para los diferentes acabados superficiales en la aleación de Ti6Al4V ELI. ....	137
<b>Tabla 39.</b> Parámetros de rugosidad superficial para los diferentes acabados superficiales en la aleación de Ti35Nb10Ta.....	139
<b>Tabla 40.</b> Parámetros de rugosidad lineal para los diferentes acabados superficiales en la aleación de Ti35Nb10Ta.....	140
<b>Tabla 41.</b> Ángulos de contacto aparente en función del acabado superficial y líquido patrón empleado para la aleación Ti6Al4V.....	143

<b>Tabla 42.</b> Energía libre superficial y sus componentes para los diferentes tratamientos superficiales en la aleación Ti6Al4V. ....	144
<b>Tabla 43.</b> Ángulos de contacto aparente en función del acabado superficial y líquido patrón empleado para la aleación Ti35Nb10Ta. ....	146
<b>Tabla 44.</b> Energía libre superficial y sus componentes para los diferentes tratamientos superficiales en la aleación Ti35Nb10Ta. ....	147
<b>Tabla 45.</b> Potencial a circuito abierto para los diferentes acabados superficiales en la aleación de Ti6Al4V ELI. ....	149
<b>Tabla 46.</b> Parámetros de impedancia electroquímicos obtenidos por el ajuste a los circuitos equivalentes para los diferentes acabados superficiales de Ti6Al4V ELI. Fuente: Elaboración propia. ....	155
<b>Tabla 47.</b> Parámetros electroquímicos de las curvas potenciodinámicas de los diferentes acabados superficiales de la aleación Ti6Al4V ELI. ....	159
<b>Tabla 48.</b> Potencial a circuito abierto para los diferentes acabados superficiales en la aleación de Ti35Nb10Ta. ....	160
<b>Tabla 49.</b> Parámetros de impedancia electroquímicos obtenidos por el ajuste al circuito equivalente en función del acabado superficial de la aleación Ti35Nb10Ta. ....	164
<b>Tabla 50.</b> Parámetros electroquímicos de las curvas potenciodinámicas de los diferentes acabados superficiales de la aleación Ti35Nb10Ta. ....	168
<b>Tabla 51.</b> Propiedades mecánicas y composición química de los distintos grados de Ti puro. Fuente: ASTM F136. ....	180
<b>Tabla 52.</b> Dimensiones de los nanotubos en función de la naturaleza de la aleación de titanio y el voltaje empleado durante la oxidación anódica. ....	182
<b>Tabla 53:</b> Composición química de la aleación Ti6Al4V ELI en función del tratamiento superficial. ....	184
<b>Tabla 54.</b> Comparación de la rugosidad superficial nanotubular con diferentes acabados comerciales. ....	197
<b>Tabla 55.</b> Comparación de la rugosidad lineal nanotubular con diferentes acabados comerciales. ....	197
<b>Tabla 56.</b> Ángulos de contacto en agua, energía superficial y rugosidad de diferentes acabados superficiales en aleaciones de titanio. ....	201
<b>Tabla 57.</b> Propiedades fisicoquímicas de los metales y sus óxidos. Fuente: Eisenbarth et al. (2004) "Biocompatibility of $\beta$ -stabilizing elements of titanium alloys" ....	206
<b>Tabla 58.</b> Potencial a circuito abierto de las diferentes aleaciones de titanio en función de su acabado superficial. ....	209

**Tabla 59.** Parámetros de impedancia electroquímicos obtenidos por el ajuste a los circuitos equivalentes para los diferentes acabados superficiales..... 211

**Tabla 60.** Influencia de la aleación de titanio y tratamiento superficial en los parámetros electroquímicos de las curvas potenciodinámicas..... 214

**Tabla 61.** Parámetros electroquímicos de los recubrimientos nanotubulares + HA en las aleaciones Ti30Nb<sub>x</sub>Zr. Fuente: H. Choe *et al.* (2010) “*Surface characteristics of HA coated Ti-30Ta-xZr and Ti-30Nb-xZr alloys after nanotube formation*”. ..... 216

## **Índice de ecuaciones**

Ecuación 1: Grabado ácido del titanio con ácido sulfúrico .....	27
Ecuación 2: Disociación del agua .....	31
Ecuación 3: Liberación de cationes de titanio.....	31
Ecuación 4: Reacción de los cationes de titanio con el hidróxido.....	31
Ecuación 5: Reacción de los cationes de titanio con el hidróxido.....	31
Ecuación 6: Disociación del hidróxido de titanio. ....	31
Ecuación 7: Disolución del óxido de titanio. ....	31
Ecuación 8: Disolución del óxido de titanio. ....	31
Ecuación 9: Reacción global de oxidación del titanio. ....	31
Ecuación 10: Disolución del hidróxido de titanio.....	32
Ecuación 11: Disolución del óxido de titanio. ....	32
Ecuación 12: Volumen Teórico.....	48
Ecuación 13: Volumen Exterior .....	48
Ecuación 14: Volumen de Poro Abierto .....	49
Ecuación 15: Volumen Parte Impermeable.....	49
Ecuación 16: Porosidad Aparente .....	49
Ecuación 17: Porosidad Cerrada .....	49
Ecuación 18: Densidad Experimental.....	49
Ecuación 19: Contracción .....	50
Ecuación 20: Tensión máxima a flexión .....	51
Ecuación 21: Módulo de flexión rectangular (MPa).....	51
Ecuación 22: Módulo Elástico por ultrasonidos.....	52
Ecuación 23: Dureza Vickers .....	53
Ecuación 24: Dureza Vickers .....	53
Ecuación 25: Rugosidad media aritmética .....	60

<i>Ecuación 26: Rugosidad media</i> .....	60
<i>Ecuación 27: Rugosidad media cuadrática</i> .....	61
<i>Ecuación 28: Altura media de las crestas</i> .....	62
<i>Ecuación 29: Profundidad media de los valles</i> .....	63
<i>Ecuación 30: Altura media aritmética de la superficie con límite de escala</i> .....	63
<i>Ecuación 31: Altura cuadrática media de la superficie con límite de escala</i> .....	63
<i>Ecuación 32: Máxima altura de pico de la superficie con límite de escala</i> .....	64
<i>Ecuación 33: Impedancia de transferencia electroquímica</i> .....	67
<i>Ecuación 34: Relación entre la forma polar y cartesian de la impedancia</i> .....	68
<i>Ecuación 35: Relación de los componentes real e imaginario con el módulo de impedancia</i> ....	68
<i>Ecuación 36: Impedancia de un circuito equivalente</i> .....	70
<i>Ecuación 37: Impedancia de Warburg</i> .....	71
<i>Ecuación 38: Elemento de fase constante</i> .....	72
<i>Ecuación 39: Energía superficial método Owens-Wendt</i> .....	99

## Abreviaturas y símbolos

AgHAp - Hidroxiapatita dopada con iones de plata.

ASM – Sociedad Americana de Materiales, *American Society of Materials*.

ATI - Allegheny Technologies Incorporated.

BE – Mezcla elemental del polvos, *Blend elements*.

BS - Electrones retrodispersados, *Backscattered Electron*.

C – Capacitancia.

Ca - Capacidad de la interfaz estudiada.

CA- Camara con atmosfera de argón.

CaP - Fosfato de calcio.

CENIM - Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas.

CP – Comercialmente puro, *Commercial Pure*.

CPE - Elemento de fase constante, *Constant Phase Element*.

CSIC - Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

DCD - Deposición de nanocristales, *Discrete Crystal Deposition*.

DRX - Difracción de Rayos X.

EB-PVD - Electron Beam- Plasma Vapor Deposition.

EBS – Detector de electrones retrodispersados difractados, *Electron Backscatter Diffraction*.

ECAP - Prensado en canal angular, *Equal Channel Angular Pressing*.

$E_{corr}$  - Potencial de corrosión.

EDX - Energía Dispersivas de Rayos X.

EEC – Circuito eléctrico equivalente, *Equivalent Electric Circuit*.

EIS - Espectroscopía de impedancia electroquímicas, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*.

ELI – Extra Low Interstitial.

FESEM - Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo, *Field Emission Scanning Electron Microscope*.

G – Conductancia.

HA – Hidroxiapatita.

HIP – Presado isostático en caliente, *Hot Isostatic Pressing*.

HV – Hardness Vickers.

$I_{corr}$  = Corriente de pasivación.

ISO – International Standard Organization

ITM - Instituto de Tecnología de Materiales.

$j_{corr}$  = Densidad de corriente de pasivación.



MA - Aleado mecánico, *Mechanical Alloying*.

$M_{\text{aleación}}$  - Masa de aleación necesaria para obtener el número "x" de probetas de flexión.

$M_{\text{elemento}}$  - Masa de cada uno de los elementos que conforman la aleación de titanio.

$m_p$  - Masa de las probetas compactadas.

OCP - Potencial a circuito abierto, *Open Circuit Potential*.

$P_c$  = Presión de compactación.

$P_c$  = Presión de compactación.

PCA - Parámetros de proceso de aleado mecánico, *Process Control Agent*.

PIB – Producto Interior Bruto.

Ppm – Parte por millón.

PR = Resistencia a la polarización, *Polarization Resistance*.

QPE- Capacitancia.

Ra - Rugosidad media aritmética.

Rmax - Rugosidad máxima.

Rp - Altura máxima de pico.

Rp - Resistencia de transferencia de cargas.

Rpi - Profundidad de elevamiento.

Rpm - Altura media de las crestas.

Rq - Rugosidad media cuadrática.

Rs - Resistencia eléctrica del medio de trabajo.

Rt - Altura máxima pico-valle.

Rv - Profundidad máxima de valle.

Rvm - Profundidad media de los valles.

Rz - Altura de las irregularidades.

Sa - Altura media aritmética de la superficie.

SADP - Difracción de electrones de área seleccionada.

SEM - Microscopia Electrónica de Barrido, *Scanning Electron Microscope*.

Sk - Altura del núcleo.

SLA - Arenado/grabada con ácido.

Sp - Altura cuadrática media.

Spk - Altura de pico reducida.

Sq - Altura cuadrática media.

Sv - Máxima altura de hoyo.

Svk - Altura de valle reducida.

Sz - Máxima altura de la superficie.

Sz - Máxima altura de la superficie.

TCP - Fosfato de tricalcio, *Tricalcium Phosphate*.

TEM - Microscopía Electrónica de Transmisión, Transmission Electron Microscope.

$t_{hom}$  - Tiempo de homogeneización.

$T_{hom}$  - Temperatura de homogeneización.

$T_{max.sint}$  - Temperatura máxima de sinterizado.

T.T. – Tratamiento térmico.

UE - Unión Europea.

UPV - Universidad Politécnica de Valencia.

UV – Ultravioleta.

$v_c$  - Velocidad de calentamiento.

$v_{enf}$  - Velocidad de enfriamiento.

$V_{flexión}$  - Volumen de una probeta de flexión.

Z - Impedancia de transferencia electroquímica del material.

Z' - Parte real de la impedancia.

Z'' - Parte imaginaria de la impedancia.

$Z_W$  - Impedancia de Warburg.

$\rho_{material}$  - Densidad del material.

$\rho_{parcial}$  - Densidad parcial.

$\rho_{teo}$  - Densidad teórica de las probetas.

$\rho_v$  - Densidad en verde de las probetas compactadas.

$\rho_{aleación}$  - Densidad aleación.

|Z| - Módulo de la impedancia.

$\gamma_L^d$  - Componente dispersivo de la energía libre superficial.

$\gamma_L^p$  - Componente dispersivo de la energía libre superficial.

$\gamma_L$  - Energía libre superficial total.

$\gamma_I^d$  - Componente Dispersivo de la Energía Libre Superficial del líquido.

$\gamma_I^p$  - Componente Polar de la Energía Libre Superficial del líquido.

$\gamma_S^d$  - Componente Dispersivo de la Energía Libre Superficial de la superficie.

$\gamma_S^p$  - Componente Polar de la Energía Libre Superficial de la superficie.

$\theta$  - Ángulo de contacto.

# **Capítulo 1**

## **Introducción**



## 1.1 Introducción

La importancia de la investigación sobre biomateriales y sobre todo de sus tratamientos superficiales se justifica en dos aspectos. Por una parte, por el sucesivo envejecimiento de la población, en los países desarrollados y en vías de desarrollo, con los consiguientes problemas de desgaste y fallos en la funcionalidad ósea y estructural. Y por otra parte la necesidad de prótesis adecuadas para su uso en pacientes de distinta edad y estado de salud.

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 (J.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 en 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.

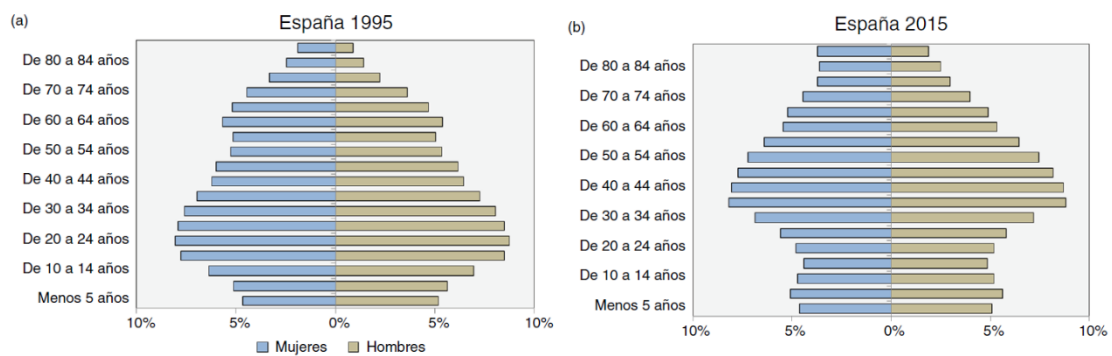
El éxito clínico de los implantes está basado en la consecución de la osteointegración, este se consigue mediante la modificación de la rugosidad/topografía y composición química de la superficie que afecta al proceso de regeneración del hueso (Ban *et al.*, 2006). La oxidación electroquímica permite obtener una capa superficial de óxido de titanio con estructura nanotubular, que mejora significativamente el anclaje de las células en el implante (Bjursten *et al.*, 2009). Por lo tanto, la superficie de las aleaciones de titanio necesita de un tratamiento superficial para optimizar sus propiedades y mejorar su biocompatibilidad.

Las prótesis metálicas fabricadas con aleaciones beta de titanio disponen de una elevada 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 (Niinomi, 2008). También una elevada biocompatibilidad también se puede obtener mediante el empleo de materiales refractarios como el niobio y el tantalio empleados como elementos de aleación (Eisenbarth *et al.*, 2004).

### 1.1.1 El envejecimiento de la población y la necesidad de nuevos biomateriales

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.

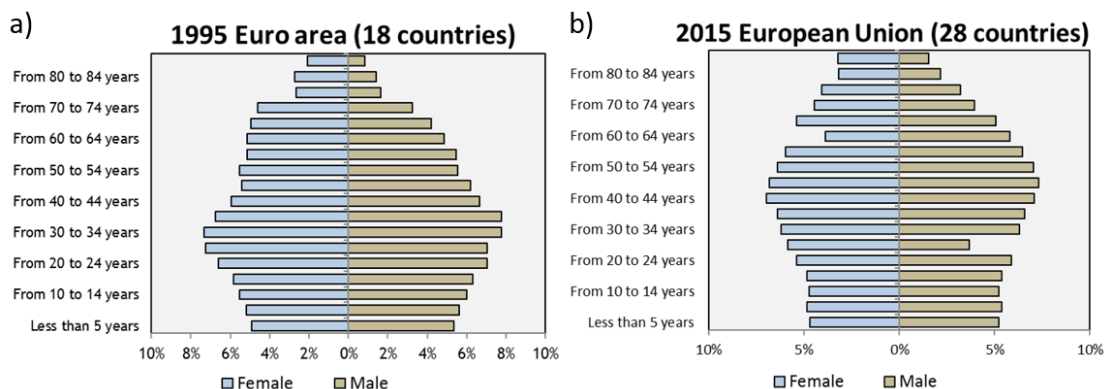
En la Fig. 1 aparecen representadas las pirámides demográficas de España en el año 1995 y 2015 (Eurostat, [www.ec.europa.eu/eurostat](http://www.ec.europa.eu/eurostat)). Se observa que la parte inferior se está cerrando debido a la baja tasa de natalidad, mientras que la parte superior se está expandiendo por un incremento de la esperanza de vida y una baja tasa de mortalidad.



**Figura 1.** Pirámides demográficas española: a) Año 1995 y b) Año 2015.

Fuente: Adaptado del Eurostat, [www.ec.europa.eu/eurostat](http://www.ec.europa.eu/eurostat)

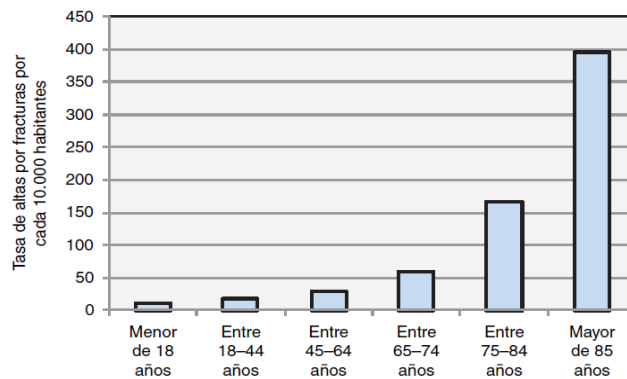
La problemática del envejecimiento de la población no se trata de un hecho aislado que únicamente suceda en España, sino que se trata de un fenómeno global que afecta a los países occidentales. En la Fig. 2 se constata el fenómeno de envejecimiento de la población en la Unión Europea.



**Figura 2.** Pirámides demográficas Unión Europea: a) Año 1995 y b) Año 2015.

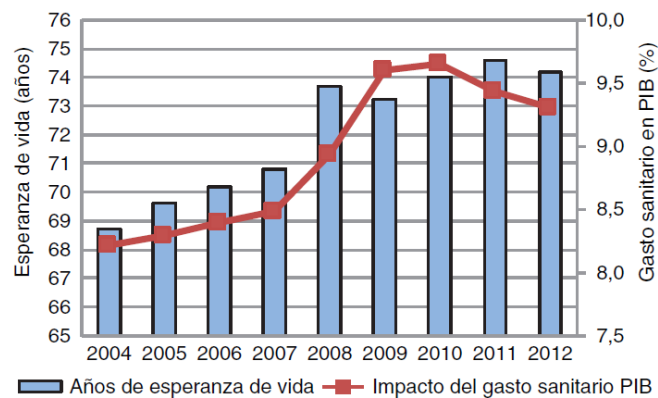
Fuente: Adaptado del Eurostat, [www.ec.europa.eu/eurostat](http://www.ec.europa.eu/eurostat)

De los datos publicados por el “National Center for Health Statistics” del gobierno de Estados Unidos, la Fig. 3 muestra la cantidad de intervenciones médicas realizadas para atender fracturas (Health, United States, 2014 With Special Feature on Adults Aged 55-64, 2015). 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.



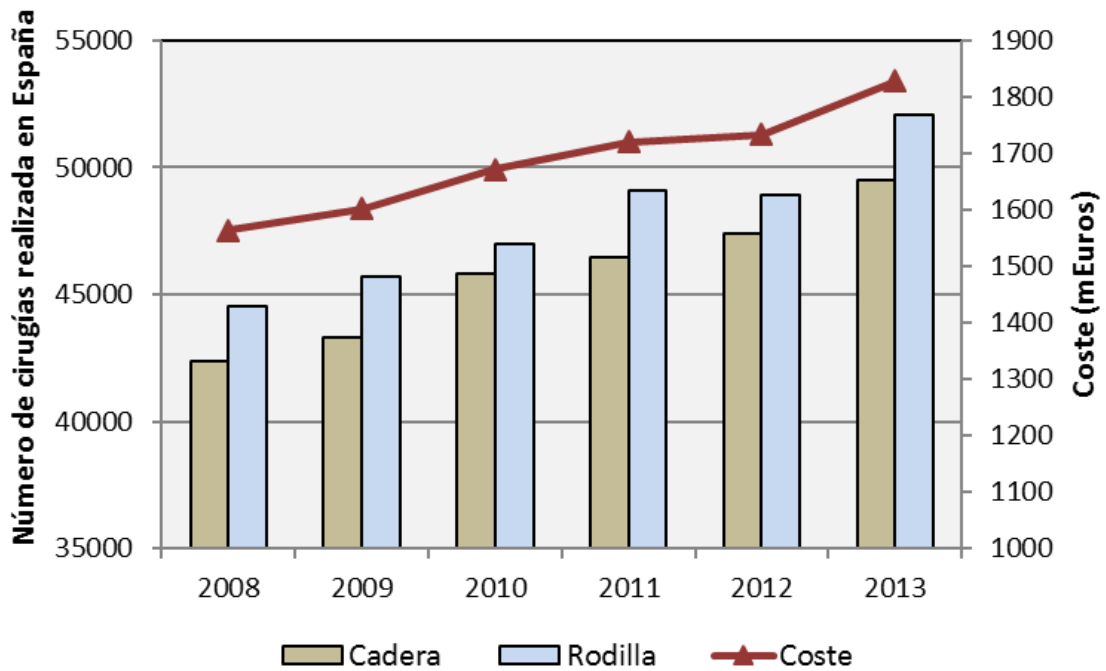
**Figura 3.** Tasa de altas por fracturas por cada 10.000 habitantes.  
Fuente: Adaptado de “National Center for Health Statistics (2015)”.

En la Fig. 4 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](http://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 4.** Evolución de la esperanza de vida y gasto sanitario en España en periodo comprendido entre 2004–2012. Fuente: Adaptado del Eurostat

Otro dato importante para tener en cuenta es el número de cirugías de cadera y rodilla realizadas en España (Fig. 5), 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 5.** Cirugías de cadera y rodilla realizadas en España.  
Fuente: Adaptado de 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, reduzcan 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.



### **1.1.2 Diseño de prótesis en función de las necesidades del paciente**

Ante los problemas de degradación del implante, de la compatibilidad ósea y en definitiva de la calidad de vida del paciente, se han de considerar varias alternativas de actuación para la mejora del ciclo de vida de los implantes y sus efectos en el organismo humano.

- Una primera sería la re-implantación de la propia prótesis inicial mejorada mediante un acabado superficial tecnológicamente más avanzado.
- Otra posibilidad sería implantar una nueva prótesis fabricada con una aleación de titanio que presente una mayor compatibilidad con el hueso (de menor módulo elástico y formulada con elementos de mayor grado de biocompatibilidad) y con un acabado superficial tradicional o comercial (granallado, arenado, grabado con ácido).
- Por último, la alternativa más novedosa para conseguir prótesis con un elevado ciclo de vida estaría compuesta por una aleación beta de titanio con un acabado superficial tecnológicamente más avanzado (nanotubos). La combinación de estas dos características permitiría fabricar prótesis con elevada compatibilidad mecánica con el hueso y con una elevada biocompatibilidad por su tratamiento superficial, que reduciría la problemática de reabsorción ósea y la citotoxicidad a largo plazo en el paciente.

A continuación, se plantean tres posibles casos clínicos donde el diseño de prótesis en función de los requisitos del paciente podría utilizarse para seleccionar el material y el acabado superficial que mejor se adapte a las necesidades del paciente.

#### **Caso Clínico 1**

Un paciente con una edad de 65 años cuya prótesis de aleación tradicional (Ti-6Al-4V ELI) y con acabado comercial alcanza una situación de fallo óseo con la consiguiente necesidad de revisión quirúrgica.

En este caso y dada la esperanza de vida restante del paciente afectado, se podría concretar en una nueva prótesis de una aleación de titanio comercial (Ti-6Al-4V ELI o Ti CP) con un nuevo tratamiento superficial. Se lograría así el objetivo de mejorar la tasa de osteointegración, reduciendo el tiempo de hospitalización y de recuperación de este paciente. Lo anterior permitiría una mejor adecuación entre el ciclo de vida de la prótesis y la esperanza media de vida restante del paciente.

### **Caso Clínico 2**

Una persona adulta de entre 25 y 35 años con una patología de desgaste excesivo en una articulación e incluso su fractura. En este caso el paciente necesitará de una prótesis para recuperarse. Dada la esperanza de vida media restante, superior a los 40 años, y teniendo en cuenta que las propiedades mecánicas de las actuales aleaciones provocarán que la prótesis implantada fallase transcurridos 20 años, se dará también la posterior exigencia de una revisión quirúrgica. No puede olvidarse que sucesivas implantaciones acarrearán el problema de la degradación del hueso, siendo fundamental la durabilidad de ese primer implante quirúrgico. Se necesitará dotar a la prótesis de una mayor compatibilidad mecánica con el hueso, mediante el empleo aleaciones beta de titanio, y de esta forma se reduciría el problema de reabsorción ósea que provoca el fallo de la prótesis tras largos periodos de osteointegración.

Ante la necesidad de reducir el módulo elástico, causante del fenómeno de apantallamiento de cargas que provoca la reabsorción ósea, se tratará de validar los tratamientos superficiales comerciales en este tipo de nuevas aleaciones. En definitiva, para mejorar la compatibilidad ósea de estas nuevas aleaciones, se trataría de estabilizar a temperatura ambiente la fase  $\beta$  del Titanio, mediante la incorporación de un alto contenido de elementos refractarios (Nb, Ta, Mo, etc.), el empleo de elementos intersticiales (oxígeno, etc.) y tratamientos térmicos.

### **Caso Clínico 3**

En el caso de un paciente de entre 45 y 65 años se puede presentar una patología clínica que conlleve el empleo de un primer implante o la revisión del existente. Aquí la calidad ósea del paciente puede haber disminuido por la edad, dándose la problemática de una baja tasa de osteointegración que se traduce en largos tiempos de recuperación y de hospitalización. También se puede producir, a largo plazo, el fallo de la prótesis por el fenómeno de apantallamiento de cargas, dado que la esperanza media de vida restante del paciente es superior al ciclo medio de vida de la prótesis.

Se plantean pues, dos objetivos a alcanzar igual que en el caso clínico 2. Por una parte, la mejora de la tasa de osteointegración mediante la utilización de nuevos acabados superficiales. Y por la otra, la mejora de la biocompatibilidad mecánica a través del empleo de aleaciones  $\beta$  de Titanio, que reducirán el fenómeno de apantallamiento de cargas y aumentarán el ciclo de vida del implante.

### **1.1.3 Justificación tratamientos superficiales en los Biomateriales**

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.

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.

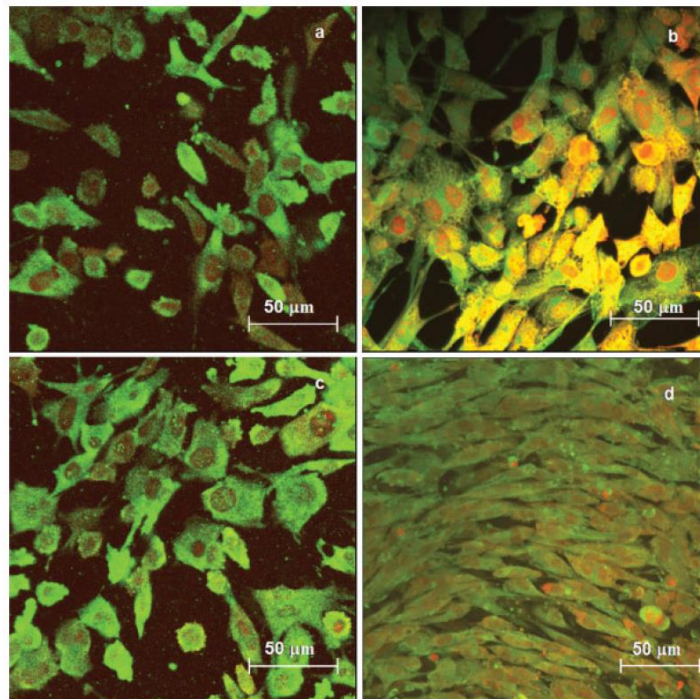
La necesidad e importancia de los acabados superficiales se justifica a través de la bibliografía consultada sobre el tema. La mayoría de los implantes fallan porque se pierde la interfase entre el implante y el hueso, sugiriendo que existe una deficiente osteointegración que contribuye a su fallo. Bjursten *et al.* (2009) resaltaron la importancia de incrementar la unión del implante al hueso, dado que la vida media de un implante ortopédico está comprendida entre los 10-15 años, lo que implica que los pacientes deben de someterse a dificultosas operaciones de revisión con largos periodos de rehabilitación.

Entre los primeros tratamientos superficiales empleados para obtener recubrimientos o modificar la rugosidad se pueden citar el plasma spray, el arenado, el tratamiento ácido y el sinterizado de polvos esféricos (Duraccio *et al.*, 2015). Estos recubrimientos mejoran el crecimiento del hueso y afianzan el implante, si se compara con un implante sin tratamiento. 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 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).

Dentro de los tratamientos superficiales se encuentran aquellas técnicas que permiten producir una capa de óxido, ampliamente utilizadas en las aleaciones de titanio. 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.

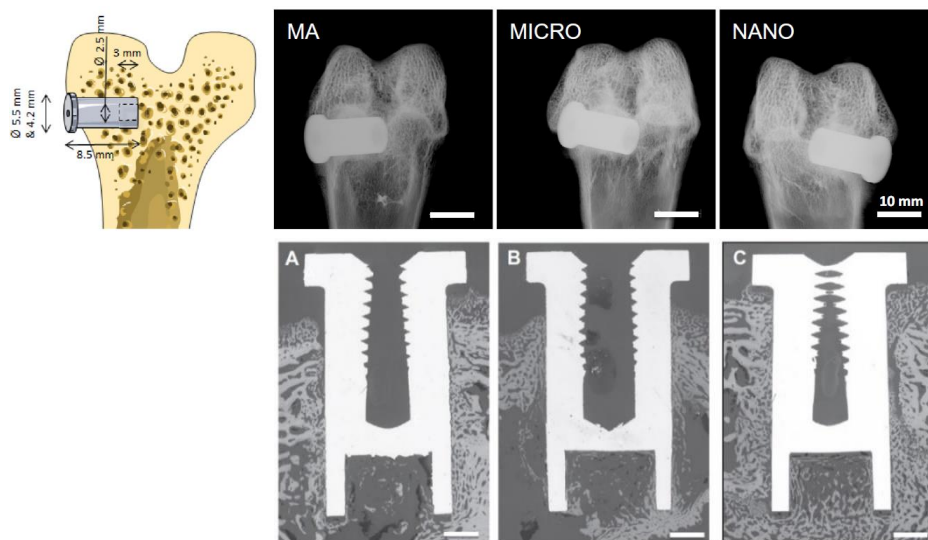
Gracias a la capa de óxido que se forma en la superficie de la aleación al entrar en contacto con el oxígeno, presentan una alta resistencia a la corrosión, protegiéndola y evitando que se siga oxidando. Esta capa de óxido, así mismo, actúa como barrera protectora para evitar la cesión de cualquier tipo de ion desde el interior del metal hacia el medio fisiológico. El crecimiento celular está influenciado por la liberación de iones y partículas de los materiales empleados como implantes, como consecuencia de los procesos de corrosión (Cremasco *et al.*, 2011).

La oxidación electroquímica, entre estas técnicas, está centrando 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; Çalişkan *et al.*, 2014). La morfología de los nanotubos de titanio, definida por una elevada nanorugosidad, elevada energía superficial y bajo ángulo de contacto mejoran significativamente el anclaje de las células en el implante. Subhash 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 con las superficies pulidas. Kakoli Das *et al.* (2007) 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.



**Figura 6.** Expresión células ALP en Ti CP pulida y con nanotubos. a) Ti CP pulida a los 5 días. b) Nanotubos de TiO<sub>2</sub> a los 5 días. c) Ti CP pulida a los 11 días. d) Nanotubos de TiO<sub>2</sub> a los 11 días.  
Fuente: Kakoli Das *et al.* (2007) "TiO<sub>2</sub> nanotubes on Ti: Influence of nanoscale morphology on bone cell-materials interaction"

Salou *et al.* (2015) realizaron un estudio comparativo de osteointegración de diferentes acabados superficiales en implantes de Ti6Al4V en fémures de conejos. Se comparaba implantes mecanizados, implantes arenados con alúmina y atacados con ácido y nanoestructurados. Los resultados de los ensayos de extracción, contacto implante-hueso y crecimiento de hueso indicaron que las superficies con una matriz de nanotubos presentan una mejor osteointegración en el hueso que los implantes con superficies arenadas y grabadas con ácido, y mucho mejor que los implantes simplemente mecanizados. Lars M. 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.



**Figura 7.** Implantes de Ti CP con diferentes acabados superficiales tras cuatro semanas implantados en el fémur de conejo. a) Mecanizado (MA). b) Arenado con alumina (MICRO). c) Nanotubos TiO<sub>2</sub> (NANO). Fuente: Salou *et al.* (2015) “Enhanced osseointegration of titanium implants with nanostructured surfaces: An experimental study in rabbits”.

#### 1.1.4 Desarrollo de aleaciones beta de titanio para su empleo como biomateriales

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.

Requisitos de los implantes		
<u>Compatibilidad</u>  <i>Reacción con los tejidos</i> - Biocompatibilidad - Osteointegración - Bioactividad  <i>Resistencia a la corrosión</i> - Liberación de iones - Capa de óxido - Pasividad - Potencial de corrosión  <i>Propiedades superficiales</i> - Rugosidad - Topografía - Mojabilidad - Energía superficial - Cristalinidad	<u>Propiedades Mecánicas</u>  - Tenacidad - Resistencia a la rotura  - Ductilidad - Módulo Elástico - Resistencia a fatiga  - Dureza  - Resistencia al desgaste	<u>Procesabilidad</u>  - Métodos de fabricación - Consistencia y conformidad - Disponibilidad materias primas - Calidad materias primas - Esterilidad - Capacidad de producción - Costes de producción

**Figura 8.** Requisitos de los implantes para aplicaciones ortopédicas.  
Fuente: Adaptado de Niinomi, 1998.

En la Fig. 8 se resumen los requisitos que deben cumplir los materiales para poder ser empleados como implantes. Nakada *et al.* (2008) proponen 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. Duraccio *et al.* (2015) resaltaron la importancia que presenta la aleación de titanio para distribuir las fuerzas, de forma homogénea, entre el implante y el tejido óseo circundante.



**Figura 9.** Remodelación ósea en función del módulo elástico del implante.  
Fuente: Niinomi, 2008 "Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications".

Las aleaciones beta de titanio 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 o reabsorción ósea en el tejido cercano al biomaterial implantado. La Figura 9 muestra el estudio de remodelación ósea en función del módulo elástico realizado por Niinomi en tibias de conejo (Niinomi, 2008). Se observa un incremento de reabsorción ósea en los materiales con mayor módulo elástico (Acero 316L>Ti6Al4V ELI>Ti29Nb13Ta4.6Zr).

Mediante la modificación de la composición química de la aleación se consigue estabilizar la fase beta de titanio a temperatura ambiente, mejorándose la resistencia a la corrosión y biocompatibilidad de las aleaciones de titanio. A partir de los años 90 empezaron a desarrollarse gran variedad de aleaciones  $\beta$ , principalmente por su mayor resistencia a la fatiga y a la corrosión, así como por su menor módulo de elasticidad en comparación con las aleaciones  $\alpha+\beta$ , para reducir la problemática del apantallamiento de tensiones y pérdida de masa ósea (Kuroda *et al.*, 1998; Cremasco *et al.*, 2008; Park y Bae, 2014).

Por tanto, el esfuerzo en los últimos años se ha centrado en el desarrollo de nuevas aleaciones tipo  $\beta$  para su aplicación como implantes a partir de elementos de aleación biocompatibles como Nb, Ta, Zr o Mo. Esta familia de aleaciones presenta un bajo módulo elástico y excelente resistencia mecánica.

## 1.2 Motivación

En esta última década se ha centrado el interés en la oxidación anódica, como método para crear y modificar las superficies porosas en las aleaciones de titanio. Mediante esta técnica es posible obtener una matriz de nanotubos de titanio, la cual modifica la rugosidad superficial, promueve la adsorción de proteínas, mejora la adhesión de las células, y posibilita la incorporación de moléculas bioactivas (Ca-P, Ag) o antibióticos que aceleran el crecimiento del hueso.

Estos nanotubos presentan, además, un bajo módulo elástico ( $\approx 36-43$  GPa), con valores más cercanos al del hueso, con lo que podrían prevenir la reabsorción ósea (Xie *et al.*, 2014). Por último, este tratamiento electroquímico ha demostrado un incremento en la resistencia a la corrosión de las aleaciones de titanio mediante la disminución de la tasa de corrosión y la corriente de pasivación, mejorando estas aleaciones para la aplicación como prótesis biomédicas (Okazaki y Gotoh, 2005).

### **1.3 Objetivos**

El objetivo general de esta Tesis Doctoral se centra en evaluar la calidad técnica y funcionalidad del tratamiento electroquímico para la obtención de recubrimientos superficiales de nanotubos de titanio en las aleaciones  $\beta$  del titanio para aplicaciones biomédicas.

Para poder cumplir plenamente el objetivo general se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Definir el proceso de anodizado electroquímico para la obtención de un recubrimiento nanotubular de óxido en la superficie de las aleaciones pulvimetalúrgicas de Ti35Nb10Ta.
- Estudiar la influencia de los parámetros electroquímicos en la morfología del recubrimiento nanotubular.
- Estudiar la composición química y la estructura cristalina del tratamiento superficial de nanotubos en función de las variables y procesos de fabricación realizados, empleando para ello las técnicas de espectroscopía de energías dispersivas de rayos x, la difracción de rayos X de bajo ángulo de incidencia y microscopía de transmisión.
- Estudiar la influencia de las variables de fabricación establecidas en la rugosidad final de la superficie anodizada, empleando la técnica de microscopía confocal.
- Estudiar la influencia del tratamiento superficial de nanotubos en su energía superficial, en función de las variables y procesos de fabricación realizados, empleando para ello la técnica de medición del ángulo de contacto.
- Estudiar la resistencia a la corrosión del recubrimiento de nanotubos mediante las técnicas de potencial de circuito abierto, espectroscopía de impedancia electroquímica y polarización potenciodinámica.

Para alcanzar los objetivos específicos anteriores se ha tenido que:

- Establecer el estado del conocimiento, tanto del proceso de fabricación pulvimetalúrgico como del tratamiento electroquímico mediante la investigación del estado del arte.



- Estudiar la densificación del material sinterizado en un horno Carbolite de alto vacío mediante un análisis geométrico y de la porosidad.
- Caracterizar la microestructura resultante en función del tamaño de partícula de los polvos de partida, mediante estudios de microscopia y análisis de las fases presentes. Lo que tendrá influencia en los procesos de anodizado para la obtención del recubrimiento nanotubular.
- Estudiar las propiedades mecánicas obtenidas mediante ensayos de flexión, ultrasonidos, microdureza para evaluar la calidad técnica de las aleaciones pulvimetalúrgicas para su empleo como biomateriales.

Todo lo anterior se ha experimentado, además, en una aleación Ti6Al4V ELI comercial para comparar sus resultados.

#### **1.4 Aportaciones de la investigación**

La realización de esta investigación permite realizar las siguientes aportaciones al panorama científico:

Se obtendrá información de la influencia que tienen los parámetros de proceso del tratamiento electroquímico y la microestructura de las aleaciones de titanio en la obtención de tratamientos superficiales de nanotubos de titanio.

Se conocerán las consecuencias del recubrimiento nanotubular de óxido, obtenido mediante anodizado, en la composición química y de fases cristalinas presentes en la superficie de la aleación.

Se identificará la influencia de la topografía nanotubular, en función de los parámetros de anodizado, en la rugosidad de las aleaciones de titanio.

Se observará el efecto de la topografía nanotubular, en función de las variables y procesos de fabricación realizados, sobre la energía superficial de las aleaciones de titanio.

Conocer la relación entre los diferentes acabados superficiales de la aleación de titanio con su resistencia a la corrosión.

Como consecuencia del trabajo experimental, llevado a cabo tanto con la aleación comercial biomédica (Ti6Al4V ELI) como con la pulvimetalúrgica (Ti35Nb10Ta) obtenida en esta Tesis, se establecerán las consecuencias entre sus procesos de fabricación y tratamientos en relación con las características del material.

Todo lo anterior, permitirá ampliar el conocimiento sobre los efectos del anodizado electroquímico en la obtención de nanotubos en la superficie de aleaciones comerciales biomédicas y en las aleaciones beta pulvimetalúrgicas de titanio.

# **Capítulo 2**

## **Antecedentes científicos**



## **2.1 El titanio como biomaterial**

Los materiales más empleados en implantes que se encuentran solicitados a carga son los metales. Entre estos se pueden encontrar desde tornillos o placas para la fijación de fracturas, hasta articulaciones completas como las de cadera, rodilla, hombro, etc. entre otras. Para este tipo de aplicaciones estructurales, los implantes, que sustituyen temporal o permanentemente un tejido, ocupan volúmenes hasta cuatro veces menores que el tejido que replazan. Por lo tanto, los implantes deben soportar cargas dieciséis veces o más que aquellas que el hueso humano soporta.

Los metales, o aleaciones, 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).

Los metales o 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).

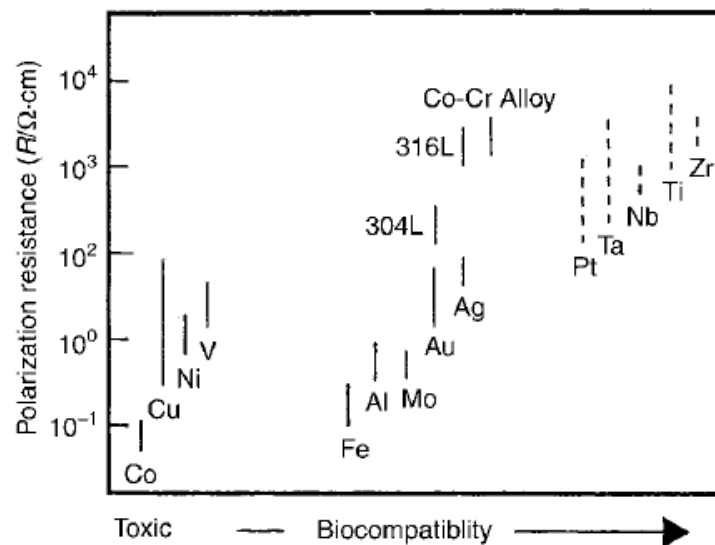
### **Biocompatible**

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 de ser biocompatible, es decir, no debe provocar una respuesta adversa en el cuerpo. Dentro de esta respuesta adversa no debe ser citotóxico o 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.

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, 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. 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. E. Eisenbarth *et al.* (2004) estudiaron la biocompatibilidad de los elementos estabilizantes de la fase  $\beta$  del titanio. En sus investigaciones demostraron la idoneidad de los elementos Nb, Ta, Zr para ser empleados como biomateriales.

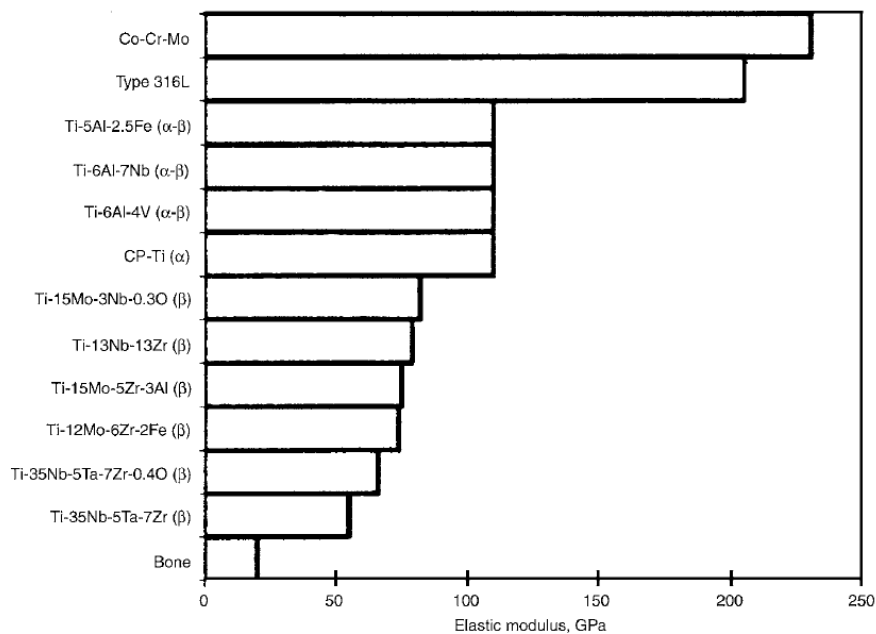
El crecimiento celular está influenciado por la liberación de iones y partículas de los materiales empleados como implantes, como consecuencia de procesos de corrosión (Fig. 10). J.R. Davis *et al.* (2003) reportaron la citotoxicidad de los metales puros y su relación entre biocompatibilidad y resistencia a la polarización de los materiales empleados como implantes, donde el titanio, niobio, tantalio 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  $\beta$  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 10.** Relación entre la resistencia a la polarización y biocompatibilidad de los metales puros. Fuente: Handbook of Materials for Medical Devices. ASM International. ISBN: 0-87170-790-X.

### **Bajo módulo elástico**

La Ley de Wolff “dada la forma, el tejido se adapta para cumplir mejor su función mecánica”, 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. La Figura 11 muestra la reducción del módulo elástico al incrementarse la cantidad de elementos aleantes en las aleaciones beta de titanio.



**Figura 11.** Módulo elástico de diferentes aleaciones metálicas.

Fuente: Handbook of Materials for Medical Devices. ASM International. ISBN: 0-87170-790-X.

### **Resistencia a la degradación**

Las condiciones del cuerpo pueden considerarse como extremas, ya que el biomaterial deberá soportar un ambiente fisiológico y biomecánico con gran cantidad iones y organismos que interaccionarán con la superficie del biomaterial.

Los productos liberados por el fenómeno 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.

## **Resistencia mecánica**

Se estima que una prótesis de cadera, de una persona no activa, deba soportar entre 1-2,5 x 10<sup>6</sup> 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 en función del peso y de la actividad de cada persona, pero con los datos expuestos hace evidente que la prótesis (material y diseño) deberá presentar una elevada carga a fatiga.

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 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.

### **2.2 Evolución de las aleaciones de titanio**

En lo que se refiere a las aleaciones de titanio, a principio de los años 80, tras la aparición de las aleaciones de Ti-6Al-4V como prótesis de articulaciones, aparecieron estudios científicos en los que se destacaba la existencia de elevadas concentraciones de partículas de vanadio en los tejidos cercanos a la zona del implante. La presencia de dichas partículas es tóxica, pudiendo tener efectos carcinogénicos, así como interferencias con reacciones sistemáticas del cuerpo (Huang *et al.*, 2013).



A causa de los problemas de toxicidad a largo plazo que puede presentar el vanadio, en los años 80 se desarrollaron también las aleaciones Ti-6Al-7Nb, que presentan microestructuras y propiedades similares a la Ti-6Al-4V. El vanadio se vio sustituido por niobio para estabilizar la fase  $\beta$  en valores cercanos a la temperatura ambiente. Mediante la modificación de la composición química de la aleación se consigue mejorar la resistencia a la corrosión y biocompatibilidad de las aleaciones  $\alpha+\beta$  (Huang *et al.*, 2013; Iijima *et al.*, 2003).

A partir de los años 90 empezaron a desarrollarse gran variedad de aleaciones  $\beta$ , principalmente por su mayor resistencia a fatiga y su menor módulo de elasticidad en comparación con las aleaciones  $\alpha+\beta$ , para reducir la problemática del apantallamiento de cargas y pérdida de masa ósea. 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. 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 envejecimiento.

Por tanto, en los últimos años el esfuerzo se ha centrado en el desarrollo de nuevas aleaciones tipo  $\beta$  para su aplicación como implantes a partir de elementos de aleación biocompatibles como Nb, Ta, Zr o Mo (Kuroda *et al.*, 1998; Matsuno *et al.*, 2001; Niimi *et al.*, 2008; Cremasco *et al.*, 2011).

### **2.3 Desarrollo de tratamientos superficiales para incrementar la tasa de osteointegración**

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. 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.

La osteointegración es un proceso múltiple que implica la adhesión de los osteoblastos, proliferación, diferenciación, secreción de proteínas y su 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.

Branemark *et al.* (1981) fue el primer investigador en reportar que las superficies de óxido de titanio son las responsables de la osteointegración en 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. 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 (Le Guéhenmec *et al.*, 2007; 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.

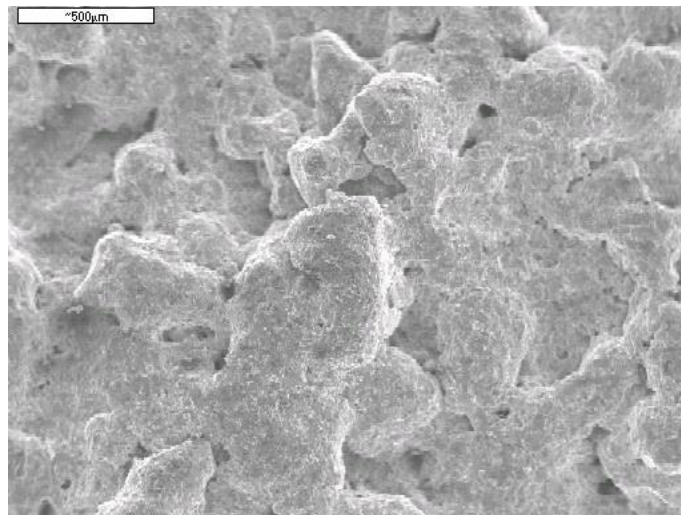
Los recubrimientos y tratamientos superficiales se aplican en las prótesis por varias razones: reducir la tasa de liberación de iones, mejorar el anclaje mecánico, aportar un material con mayor bioactividad y aumentar la resistencia al desgaste. En definitiva, el objeto que persiguen es mejorar el rendimiento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

Entre los primeros tratamientos superficiales empleados para obtener recubrimientos o modificar la rugosidad se pueden citar el plasma spray, el arenado, el tratamiento ácido y el sinterizado de polvos esféricos (Pypen *et al.*, 1997; Cochran *et al.*, 1998). Estos recubrimientos mejoran el crecimiento del hueso y afianzan el implante, si se compara con un implante sin tratamiento. 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.

### 2.3.1 Proyección térmica

La técnica de plasma spray o proyección térmica se puede definir como la aportación de materiales proyectados en forma de partículas fundidas, finamente divididas, sobre un sustrato debidamente preparado. Estos tratamientos superficiales se emplean para modificar la superficie de las aleaciones de titanio, empleando como material de aporte hidroxiapatita, titanio, niobio u otro material biocompatible.

El espesor de la capa formada debe de tener entre los 30-50  $\mu\text{m}$  para ser uniforme, alcanzándose unos valores de rugosidad de alrededor de las 7  $\mu\text{m}$  e incrementándose el área superficial del implante (Duraccio *et al.*, 2015). Este tipo de acabado superficial presenta el inconveniente de la delaminación por la diferencia de tensiones entre el recubrimiento y el sustrato, así y como, el cambio microestructural provocado por las elevadas temperaturas de trabajo.



**Figura 12.** Proyección térmica de titanio.

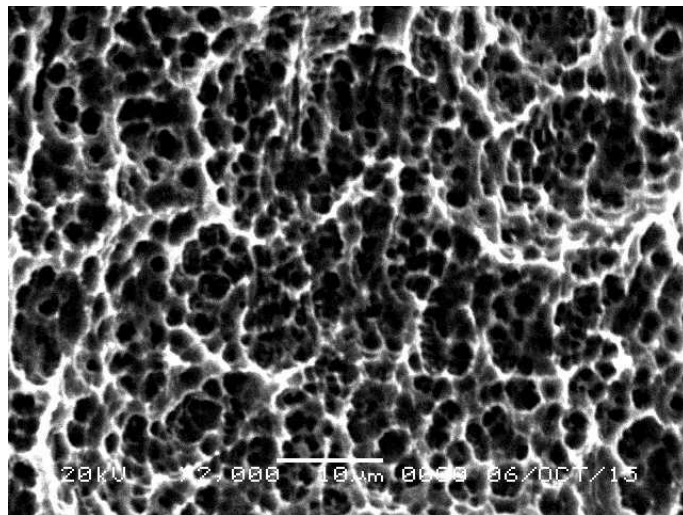
### 2.3.2 Arenado

Otra alternativa para incrementar la rugosidad superficial de los implantes es la de arenarlos. Donde se proyectan partículas abrasivas, a alta presión, sobre la superficie del implante a tratar. Empleándose como partículas abrasivas la alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), titania ( $\text{TiO}_2$ ) e hidroxiapatita, entre otras. La elevada rugosidad resulta en un anclaje mecánico entre el implante y la superficie del hueso.

Esta técnica presenta el inconveniente 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 rugosidad alcanzada tras el arenado es superior a las superficies grabadas con ácido, del rango de 5-15  $\mu\text{m}$ . 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 (M. 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 introducidos por los poros que actúan como defectos de entalla.

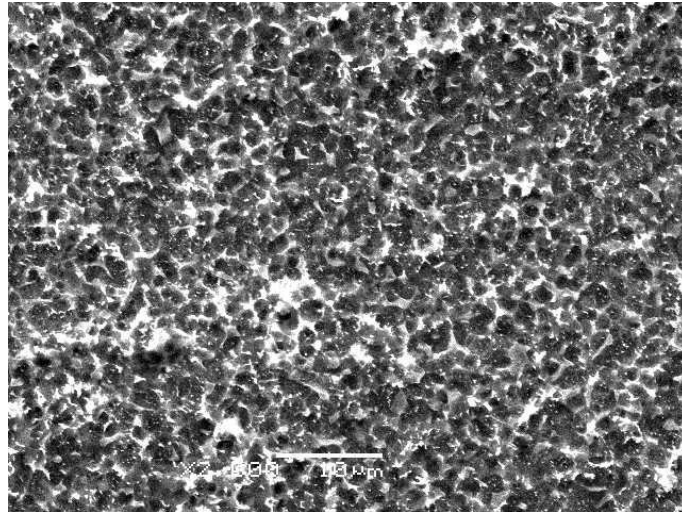


**Figura 13.** Superficie de titanio arenada y grabada con ácido.

### 2.3.3 Grabado ácido

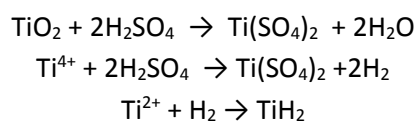
Los tratamientos ácidos permiten obtener superficies con microrugosidades, de alrededor de 0.5 a 4  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro. Este tipo de rugosidades mejoran la unión entre el hueso y la superficie del implante, donde los implantes de titanio se ven atacados químicamente por ácidos fuertes durante periodos cortos de tiempo y a temperaturas inferiores a los 100 °C. Entre los ácidos más empleados se encuentran el ácido clorhídrico, sulfúrico, nítrico o fluorhídrico (Duraccio *et al.*, 2015). El ácido clorhídrico se emplea para eliminar el  $\text{TiH}_2$  formado durante el proceso de grabado ácido cuando el titanio reacciona con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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 al cual se ha realizado el tratamiento ácido. Seiji 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 14.** Superficie de Ti6Al4V ELI grabada con ácido.

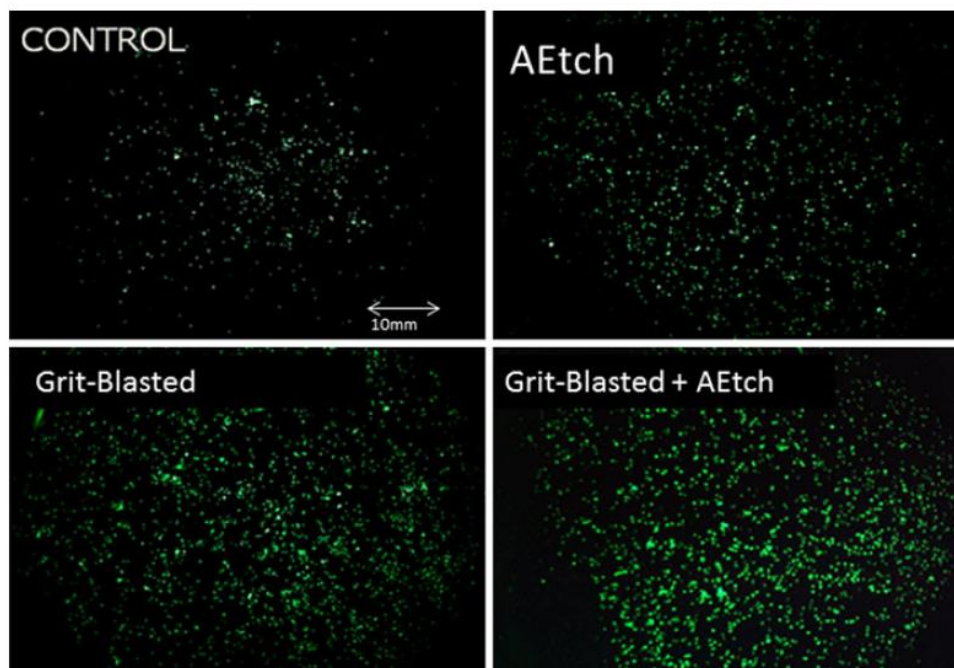
El grabado ácido conduce a la incorporación de iones de hidrogeno en las aleaciones de titanio. La incorporación de hidrogeno más allá de la superficie puede conducir a la fragilización por hidrogeno, lo que deteriora las propiedades mecánicas del material. Según Szmukler-Moncler *et al.* (1998) la solubilidad del hidrógeno en las aleaciones  $\beta$  de titanio es superior que en las aleaciones  $\alpha$  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. S. 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. La reacción química de grabado ácido presenta las siguientes reacciones:



*Ecuación 1: Grabado ácido del titanio con ácido sulfúrico*

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 que en uno 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  $\mu\text{m}$  proporcionada por el arenado y unas microcavidades de 1-3  $\mu\text{m}$  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.



**Figura 15.** Crecimiento celular (MG63) en función del acabado superficial.

Fuente: M.Herrero *et al.* (2013) "Influence of acid-etching after grit-blasted on osseointegration of titanium dental implants: in vitro and in vivo studies".

Los recubrimientos anteriores mejoran el crecimiento del hueso y afianzan el implante, si se compara con un implante sin tratamiento. 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 M. 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.

#### **2.3.4 Oxidación electroquímica en electrolitos que presentan iones de flúor**

Dentro de los tratamientos superficiales se encuentran las técnicas que permiten producir una capa de óxido, ampliamente utilizadas en las aleaciones de titanio. Entre las que se pueden emplear destacan las gaseosas, microarco, CVD, químicas y electroquímicas. Sin embargo, algunos de estos métodos son complejos o requieren 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 puede ser sometido a tratamientos electroquímicos para la modificación de su superficie. Este se puede realizar a través de una reacción de oxidación-reducción, la cual se produce por una diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo (Minagar *et al.*, 2012).

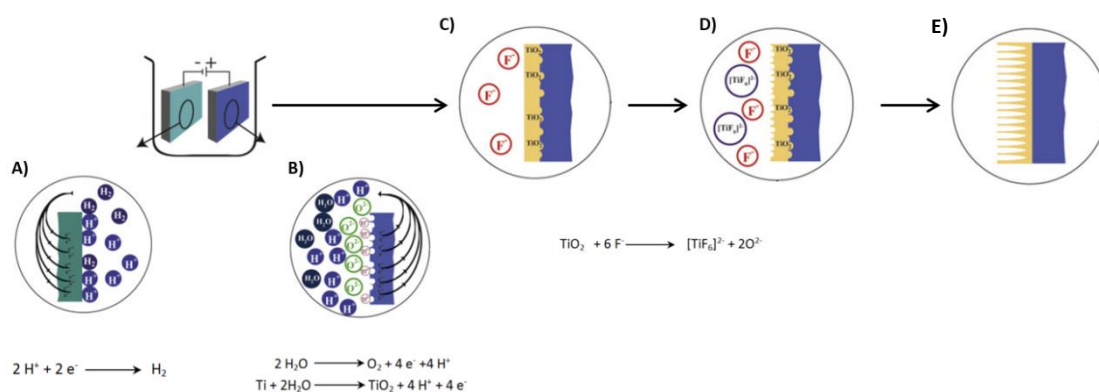
Gracias a la capa de óxido que se forma en la superficie de la aleación al entrar en contacto con el oxígeno, presentan una alta resistencia a la corrosión, protegiéndola y evitando que se siga oxidando. Esta capa de óxido, asimismo, actúa como barrera protectora para evitar la cesión de cualquier tipo de ion desde el interior del metal hacia el medio fisiológico. El crecimiento celular está influenciado por la liberación de iones y partículas de los materiales empleados como implantes, como consecuencia de los procesos de corrosión (Cremasco *et al.*, 2011). Sista *et al.* (2013) observaron un incremento de la adhesión y del crecimiento celular en las superficies anodizadas de las aleaciones TiZr con respecto a las superficies grabadas con ácido o superficies pulidas.

### 2.3.4.1 Oxidación electroquímica: Formación de nanotubos

Masuda y Fukuda fueron pioneros en la obtención de recubrimientos porosos con morfología nanotubular. En 1995 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. En 1999, Zwillling *et al.* 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.*, 2013).

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  $Ti^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$  y  $Zr^{4+}$  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. 16). El avance de esta oxidación selectiva, que separa unas picaduras de otras, permite la formación de los nanotubos (Minagar *et al.*, 2012).

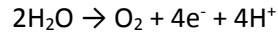


**Figura 16.** Formación regular de nanotubos de  $TiO_2$ . A) Reacción catódica. B) Reacción anódica. C) Estado de transición de la capa de  $TiO_2$ . D) Formación de los nanotubos. (e) Nanotubos de  $TiO_2$ . Fuente: Minagaret *al.*, 2012 "A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces".

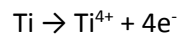


Los electrolitos que presentan iones flúor permiten disolver el óxido de titanio, formándose el complejo de hexafluoruro de titanio ( $\text{TiF}_6^{2-}$ ), estable en agua. El campo eléctrico aplicado reduce la unión entre el titanio y el oxígeno, facilitando la disolución del óxido y la formación del hexafluoruro de titanio.

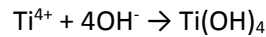
Las reacciones representan el proceso de oxidación del titanio cuando se aplica un campo eléctrico. La diferencia de potencial aplicado controla la tasa de migración de iones de titanio entre la interfase metal y su correspondiente óxido.



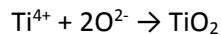
*Ecuación 2: Disociación del agua*



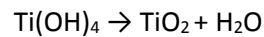
*Ecuación 3: Liberación de cationes de titanio*



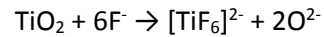
*Ecuación 4: Reacción de los cationes de titanio con el hidróxido.*



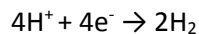
*Ecuación 5: Reacción de los cationes de titanio con el hidróxido.*



*Ecuación 6: Disociación del hidróxido de titanio.*

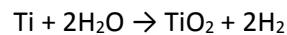


*Ecuación 7: Disolución del óxido de titanio.*



*Ecuación 8: Disolución del óxido de titanio.*

La reacción global de oxidación del titanio aparece resumida en la ecuación 9.



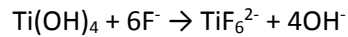
*Ecuación 9: Reacción global de oxidación del titanio.*

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 los aniones de flúor y forman el complejo de hexafluoruro de titanio. Los aniones de oxígeno e hidróxido formados por la disociación del agua (Ec. 4, 5, 6), así como los iones de flúor (Ec. 7), migran hacia

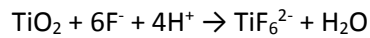
el ánodo (la muestra de titanio). Mientras que la superficie del cátodo se forman burbujas de hidrógeno (Ec. 8). La disociación del agua en iones está provocada por el campo eléctrico generado por la diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo (Ec. 2).

La introducción de iones de flúor en el electrolito presenta la capacidad de disolver la capa hidratada de titanio ( $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ) (Ec. 10) y su correspondiente óxido ( $\text{TiO}_2$ ) (Ec. 11), así como la de reaccionar con los cationes de titanio liberados por acción del campo eléctrico (Ec. 12), formándose el complejo de hexafluoruro de titanio ( $\text{TiF}_6^{2-}$ ). La justificación de la formación de este complejo fluorado de titanio ( $\Delta G_f$  de  $\text{TiF}_6^{2-} = 2118$  kJ/mol) en vez de su correspondiente óxido ( $\Delta G_f$  de  $\text{TiO}_2 = 821,3$  kJ/mol), se debe a que este primer elemento presenta una energía libre de Gibb's de formación superior, lo que provoca que se forme este primer elemento de forma espontánea y estable.

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:



*Ecuación 10: Disolución del hidróxido de titanio.*



*Ecuación 11: Disolución del óxido de titanio.*

#### **2.3.4.2 Oxidación electroquímica: 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  $\text{OH}^-$ . La constante de disociación ( $K_{a1}$ ) del ácido fluorhídrico es de  $6,8 \times 10^{-4}$ , menor en comparación que 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.* 2008). 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.* demostraron que a pH ligeramente ácido se mejora la forma de los nanotubos obtenidos por oxidación anódica. Han-Cheol Choe *et al.* (2010) reportaron 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  $\text{NH}_4\text{F}$  y glicerol, presentan una menor constante de difusión 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 en la constante de difusión. Se ha descartado el empleo de este tipo de electrolitos, en esta Tesis Doctoral, siendo los motivos principales la mayor complejidad en 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 el segundo motivo, mayores tiempos de anodizado, incrementa el tipo de ciclo para la obtención del tratamiento superficial y por lo tanto aumenta el coste de éste.

### **2.3.4.3 Oxidación electroquímica: Modificación de la estructura cristalina de los nanotubos**

La estructura amorfa de los nanotubos obtenidos en el proceso de oxidación anódica se puede modificar realizando un tratamiento térmico posterior a la obtención de los nanotubos. Jang *et al.* (2009) reportaron 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 tantalio 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). La estructura cristalina de los nanotubos de titanio influye en la biocompatibilidad, dado que afecta a la resistencia a la corrosión.

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 ser empleados 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 anatase-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 flúor, que permanecen en la superficie de la aleación y que pueden ser tóxicas para el huésped.

### **2.3.4.4 Oxidación electroquímica: Mejora del grado de biocompatibilidad 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 nanorugosidad, 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) en 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 biactivos. Subhash 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. Kakoli 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. Karla S. 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 (ratio 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 de Ti6Al4V en fémures de conejos. Se comparaba implantes mecanizados, implantes arenados con alúmina y atacados con ácido y nanoestructurados. Los resultados de los ensayos de extracción, contacto implante-hueso y crecimiento de hueso indicaron que las superficies con una matriz de nanotubos presentan una mejor osteointegración en el hueso que los implantes con superficies arenadas y grabadas con ácido, y mucho mejor que los implantes simplemente mecanizados. Lars M. 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.

#### **2.4 Desarrollo de recubrimientos bioactivos para incrementar la tasa de osteointegración**

Paralelamente a los tratamientos superficiales se han desarrollado recubrimientos mediante plasma spray con materiales bioactivos, como la hidroxipatita o fosfato de calcio, para mejorar la biocompatibilidad de las superficies de titanio.

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.

El fosfato de tricalcio  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (TCP) y la hidroxiapatita (HA) son recubrimientos cerámicos que estimulan el anclaje en la superficie de los implantes, por lo que pueden ser considerados como bioactivos. Lind *et al.* (1999) investigaron las diferencias que presentan los recubrimientos TCP y HA en las primeras etapas de osteointegración. El sustrato de partida que utilizó fue el Ti6Al4V 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 como 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.

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.

Además, este tipo de geometrías pueden incorporar en su interior agentes bioactivos (antibióticos, bactericidas, Ca-P), que se liberan gradualmente en las cercanías del implante, mejorando la osteointegración a corto y largo plazo (Xie *et al.*, 2014; Choe *et al.*, 2010; Çalişkan *et al.*, 2014). La liberación prolongada de medicamentos desde el implante permite atacar al foco de la infección, reduciendo la cantidad de medicamentos suministrados al paciente y minimizando la posibilidad de la toxicidad sistemática de los medicamentos. Dentro de los fármacos que pueden incorporarse en el interior de los nanotubos se encuentran aquellos que pueden combatir infecciones, reducir la inflamación y promover el crecimiento celular para la formación del hueso (Çalişkan *et al.*, 2014).

#### **2.4.1 Recubrimientos bioactivos de hidroxiapatita y fosfato de calcio realizados en nanotubos**

En los últimos años está cobrando gran interés el estudio de este tipo de recubrimientos en las superficies de titanio con morfología de nanotubos. La principal ventaja del recubrimiento de nanotubos y la nanodeposición de materiales bioactivos es la reducción de la concentración de tensiones interfaciales y la mejora de la adhesión. El fosfato de calcio y la hidroxiapatita se emplean como material de recubrimiento en los implantes de titanio para mejorar la respuesta de las células, ya que químicamente y cristalográficamente presentan una semejanza con el hueso.

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. Entre estos procesos la deposición electroquímica presenta la ventaja de que el recubrimiento se realiza a baja temperatura. Pero su principal inconveniente es la formación de burbujas de hidrógeno en las cercanías del cátodo. Para reducir la cantidad de burbujas de H<sub>2</sub> que interfieren en la deposición de hidroxiapatita aparece la técnica de deposición electroquímica. Mediante esta técnica se aplican tiempos cortos de corriente y ausencia de corriente, o también llamada tiempos de relajación, que ayudan a reducir la cantidad de burbujas de hidrógeno y permiten una deposición óptima de recubrimientos de fosfato de calcio.

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.

#### **2.4.2 Recubrimientos antibacterianos realizados en nanotubos**

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, y evita 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. Lentino (2003) reportó 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 previenen 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.

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. Chang 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, esto tenía un efecto antibacteriano ante el organismo S.



Aureus, reduciéndose las posibilidades de una infección bacteriana. Roguska *et al.* (2016) demostraron la eficiencia de deposición de nanopartículas de plata en la superficie de nanotubos de óxido de titanio como recubrimiento antibacteriano.

El calcio de la hidroxiapatita puede remplazarse 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<sup>+</sup> 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.

Todos estos fenómenos de la modificación de la superficie, en las aleaciones de titanio, nos lleva a plantearnos como objetivo principal la caracterización microestructural y electroquímica de la superficie nanotubular obtenida mediante anodizado electroquímico.



# **Capítulo 3**

## **Planificación de la investigación**



### 3. Planificación de la investigación

Para alcanzar el objetivo principal de la presente Tesis Doctoral, la obtención de recubrimientos superficiales de nanotubos en aleaciones  $\beta$  del titanio, la planificación de la investigación se traduce en el siguiente plan de trabajo, estructurado en tres fases:

- **Fase 1:** Diseño y fabricación de las aleaciones pulvimetalúrgicas  $\beta$  de titanio.
  - Etapa 1.1:** Caracterización mecánica de las aleaciones pulvimetalúrgicas  $\beta$  de titanio.
  - Etapa 1.2:** Caracterización microestructural de las aleaciones pulvimetalúrgicas  $\beta$  de titanio.
  - Etapa 1.3:** Caracterización de las aleaciones de colada de partida.
  
- **Fase 2:** Obtención y puesta a punto del proceso de anodizado electroquímico para la obtención de un recubrimiento de nanotubos en aleaciones de titanio.
  - Etapa 2.1:** Caracterización microestructural del recubrimiento de nanotubos.
  - Etapa 2.2:** Caracterización de la rugosidad del recubrimiento de nanotubos.
  - Etapa 2.3:** Caracterización del ángulo de contacto y tensión superficial del recubrimiento de nanotubos.
  
- **Fase 3:** Caracterización electroquímica del recubrimiento de nanotubos.

Estas fases se han planteado y estructurado para responder a los objetivos específicos planteados en el apartado “1.3 Objetivos”. Dentro de esta estructura básica se desarrolla la investigación y la metodología experimental para conseguir alcanzar los objetivos planteados.

### **3.1 Fase 1: Diseño y fabricación de las aleaciones pulvimetalúrgicas $\beta$ de titanio**

La presente Tesis Doctoral trata, en su primera fase, sobre la fabricación de aleaciones de Ti-35Nb-10Ta mediante técnicas pulvimetalúrgicas convencionales. Se centra en estudiar la influencia que tienen los parámetros de fabricación pulvimetalúrgicos y su combinación para la obtención de aleaciones  $\beta$ , con elevado grado de homogeneidad microestructural, así como en las propiedades del material.

#### **3.1.1 Tecnología de fabricación empleada**

La Pulvimetalurgia es una tecnología de fabricación de piezas que admite combinaciones o mezclas poco comunes de elementos aleantes, permitiendo lograr grados de porosidad y permeabilidad controlados, lo que es una ventaja cuando se emplea en aleaciones de titanio. Esta tecnología de fabricación es de gran interés para aplicaciones biomédicas donde se demanda osteointegración. Esta técnica permite fabricar con mayor homogeneidad y control del tamaño de grano, factor imprescindible para lograr la formación de enlaces fuertes entre las partículas y para incrementar la dureza y tenacidad de los materiales.

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 con la adecuada homogeneidad.
- Conformado, mediante compactación, de la materia prima para adoptar la forma de la pieza, pero con la resistencia mínima que permite su manipulación.
- Sinterizado de la pieza conformada, obteniendo la resistencia prevista en el diseño.

El desarrollo de las actividades necesarias para la fabricación de las aleaciones beta de titanio se resume en los siguientes puntos:

- Selección de los parámetros de fabricación pulvimetalúrgicos.
- Sinterabilidad de los polvos

### 3.1.2 Selección de los parámetros de fabricación pulvimetalúrgicos

Se seleccionarán los parámetros de proceso empleados (tamaño de polvo, temperatura máxima, rampa de calentamiento, atmósfera, rampa de enfriamiento, etc.) para la fabricación de las probetas, mediante técnicas pulvimetalúrgicas convencionales.

Se planteará un estudio estadístico de los resultados para evaluar la sinterabilidad y grado de homogeneidad alcanzado en el proceso de fabricación de aleaciones beta de titanio. Como parámetros de estudio se han seleccionado el tamaño de partícula del polvo elemental y la temperatura máxima de sinterizado.

Lo anterior permite la obtención de aleaciones  $\beta$  de titanio con baja porosidad y con elevada homogeneidad microestructural.

### 3.1.3 Formulación de las aleaciones $\beta$ pulvimetalúrgicas

Es importante conocer la técnica de obtención de los polvos, dado que las características de los polvos de partida determinan las propiedades finales de la pieza y repercute en las etapas posteriores de fabricación. Las propiedades fundamentales que definen cada tipo de polvo son: forma, composición, granulometría, porosidad y microestructura; y depende de método de fabricación. El polvo de titanio a emplear para la fabricación de las probetas se obtendrá mediante el proceso de hidruración/deshidruración (HDH), dado que produce partículas angulares que son más adecuadas para la compactación en frío y densificación en el proceso de sinterizado.

**Tabla 1:** Formulación de las aleaciones de titanio  $\beta$ .

Material	$\rho_{\text{material}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	% en peso	$\rho_{\text{parcial}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{aleación}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$V_{\text{Flexión}}$ (cm <sup>3</sup> )	Num. probetas	$M_{\text{aleación}}$ (g)	$M_{\text{elemento}}$ (g)
Ti	4,51	55	2,479	5,921	1,920	20	184,135	101,299
Nb <35 $\mu$ m / 1-5 $\mu$ m	8,57	35	2,999					64,463
Ta 1-5 $\mu$ m	16,65	10	1,665					18,418

Nota:  $\rho_{\text{material}}$ = Densidad del material,  $\rho_{\text{parcial}}$ = Densidad parcial,  $\rho_{\text{aleación}}$ = Densidad aleación,  $V_{\text{Flexión}}$ = Volumen de una probeta de flexión,  $M_{\text{aleación}}$ = Masa de aleación necesaria para obtener el número "x" de probetas de flexión,  $M_{\text{elemento}}$ = Masa de cada uno de los elementos que conforman la aleación de titanio.

En la Tabla 1 “Formulación de las aleaciones de titanio  $\beta$ ” aparecen resumidas las cantidades de cada uno de los elementos necesarios para obtener la cantidad necesaria para las probetas de flexión. Cada probeta de flexión presenta un volumen aproximado de 1,92 cm<sup>3</sup>. Para estudiar la influencia de la atmósfera en las propiedades de las aleaciones, se pesarán y prepararán las muestras dentro de una campana con atmósfera de argón. Mediante el empleo de una campana de guantes, será posible mantener controlada una atmósfera de argón durante el pesaje y preparación de los polvos.

Cada una de las aleaciones se pesarán en dos frascos distintos, para poder diferenciar de forma más sencilla las probetas con diferentes tamaños de partícula del polvo de niobio. El procedimiento de pesado se realizará pesando del Ti CP directamente en el frasco, mientras que el Nb y el Ta se pesarán utilizando el vidrio reloj, diferente para cada elemento, y posteriormente se volcarán en el frasco.

Los polvos se mezclarán en túbula durante 30 minutos para evitar segregación o aglomeraciones de los distintos elementos, y mejorar la homogenización de éstos.

Las probetas en verde se obtendrán mediante el prensado uniaxial en frío, con matriz flotante, empleando una prensa hidráulica. En base a la bibliografía consultada se ha decidido trabajar con una presión de compactación de 700 (MPa), por encima de la presión de compactación Ti CP. El motivo principal es que el Nb y el Ta poseen una dureza inherente del metal superior a la del Ti, así como una densidad mayor, lo que influye en la compresibilidad.

#### **3.1.4 Sinterizado de las aleaciones $\beta$ pulvimetalúrgicas**

Las probetas obtenidas por compactación uniaxial en frío se sinterizarán en un horno de alto vacío. Los ciclos de sinterización se realizarán a alto vacío (<10<sup>-4</sup> mbares) para evitar la oxidación del titanio, el cual se ve favorecido por la alta reactividad que presenta a altas temperaturas. La Tabla 2 resume los parámetros del ciclo térmico empleados en la fabricación de los cuatro grupos estudiados.

El ciclo térmico se caracteriza por tener una velocidad de calentamiento de 15 °C/min desde la temperatura ambiente hasta los 800 °C. Alcanzada la temperatura de 800 °C, por debajo de la temperatura de transformación alotrópica a del titanio puro (882 °C), se mantiene esta temperatura durante 30 minutos hasta que todas las muestras y el horno alcanzan una temperatura uniforme, evitando los problemas relacionados con los gradientes de temperatura. A continuación, se modifica la rampa de calentamiento a 10 °C/min hasta alcanzar la



temperatura máxima de sinterizado, donde se mantiene durante 3 horas. Por último, se realiza el enfriamiento hasta la temperatura ambiente, con una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min.

**Tabla 2:** Ciclos térmicos empleados para la sinterización de las aleaciones Ti-35Nb-10Ta.

Parámetros pulvimetalúrgicos	1°	2°	3°	4°
Atmósfera pesaje	CA	CA	CA	CA
Polvo Ti ( $\mu\text{m}$ )	<38			
Polvo Nb ( $\mu\text{m}$ )	<35	1-5	<35	1-5
Polvo Ta ( $\mu\text{m}$ )	<35			
$P_c$ (MPa)	700			
$T_{\text{max.sint.}}$ (°C)	1300	1300	1350	1350
1° $V_c$ (°C/min)	15			
$T_{\text{hom.}}$ (°C)	800			
$t_{\text{hom.}}$ (min)	30			
2° $V_c$ (°C/min)	10			
$t_{\text{max.sint.}}$ (min)	180			
$V_{\text{enf.}}$ (°C/min)	10			

**Nota:** CA= Camara con atmosfera de argón,  $P_c$ =Presión de compactación,  $T_{\text{max.sint.}}$ =Temperatura máxima de sinterizado,  $V_c$ =Velocidad de calentamiento,  $T_{\text{hom.}}$ =Temperatura de homogeneización,  $t_{\text{hom.}}$ = Tiempo de homogeneización,  $t_{\text{max.sint.}}$ =Tiempo a máxima temperatura de sinterizado,  $V_{\text{enf.}}$ =Velocidad de enfriamiento.

### 3.1.5 Sinteribilidad de los polvos

Se evaluará el grado de sinterabilidad obtenido tras haber recibido el ciclo térmico de sinterizado en un horno de alto vacío. Se estudiará cómo influye el tamaño de partícula de los polvos elementales y la temperatura máxima de sinterizado de los polvos en el grado de sinterizado alcanzado.

La caracterización de la sinterabilidad se realizará midiendo el grado de densificación mediante la técnica de Arquímedes, la forma, el tamaño y la distribución del poro mediante tratamiento de imagen, así como los cambios dimensionales sufridos por la probeta en verde hasta el estado sinterizado.

## Densidad mediante la técnica de Arquímedes

La compactabilidad y sinteribilidad se ha caracterizado mediante el método de Arquímedes, basándose en los requisitos establecidos en la norma ASTM C 373 – 88. El procedimiento a seguir para obtener la densidad de Arquímedes de las diferentes probetas es el siguiente:

- Montar el dispositivo de Arquímedes sobre la balanza de precisión, utilizando agua destilada.
- Determinar la masa en seco (D) de la muestra.
- Sumergir la muestra en agua destilada y realizar el vacío, mediante una bomba de vacío, durante 30 min. El objetivo es eliminar el aire ocluido en la muestra.
- Sacar la muestra de la inmersión y situarla en la parte inferior de la balanza para determinar la masa en inmersión en agua tras saturación (S).
- Sacar la muestra, dejar escurrir en un ángulo de 70° durante un minuto para escurrir el agua adherida.
- Determinar la masa del peso al aire tras eliminación sobrante del agua (M).

El volumen teórico de la probeta se determina mediante la densidad teórica del material y pesaje de la masa en seco, calculándose mediante la ecuación:

$$V_t = \frac{(D)}{\rho_t}$$

*Ecuación 12: Volumen Teórico*

$V_t = \text{Volumen teórico (cm}^3\text{)}$   
 $D = \text{Masa en seco de la muestra (g)}$   
 $\rho_t = \text{Densidad teórica del material (g/cm}^3\text{)}$

El volumen de la probeta o volumen exterior se determina mediante el pesado de la masa en seco, la masa en inmersión en agua tras saturación y la densidad del agua. Y este viene dado por la ecuación:

$$V_e = \frac{(D - S)}{\rho_w}$$

*Ecuación 13: Volumen Exterior*

$V_e = \text{Volumen exterior (cm}^3\text{)}$   
 $D = \text{Masa en seco de la muestra (g)}$   
 $S = \text{Masa en inmersión en agua tras saturación (g)}$   
 $\rho_w = \text{Densidad del agua (g/cm}^3\text{)}$

El volumen de poro abierto de la probeta se determina mediante el pesado de la masa en seco y el pesado de la masa al aire tras la eliminación del agua sobrante, calculándose mediante la ecuación:

$$V_{op} = (M - D)$$

*Ecuación 14: Volumen de Poro Abierto*

$V_{op}$  = Volumen de poros abierto ( $cm^3$ )

$M$  = Masa al aire tras eliminación del agua sobrante ( $g$ )

El volumen de la parte impermeable de la probeta se determina mediante el pesado de la masa en seco y el pesaje de la masa en inmersión en agua tras saturación, calculándose mediante la ecuación:

$$V_{ip} = (D - S)$$

*Ecuación 15: Volumen Parte Impermeable*

$V_{ip}$  = Volumen parte impermeable ( $cm^3$ )

La porosidad aparente de la probeta se determina mediante el cociente entre el volumen de poros abierto y el volumen exterior, calculándose mediante la ecuación:

$$P_a = \left( \frac{V_{op}}{V_e} \right) \cdot 100$$

*Ecuación 16: Porosidad Aparente*

$P_a$  = Porosidad aparente (%)

La porosidad cerrada de la probeta es función de la masa en seco, de la masa inmersa en agua tras la saturación y de la densidad teórica del material; se calculan mediante la ecuación:

$$P_c = \left( 1 - \left( \frac{D}{D - S} \right) / \rho_t \right) \cdot 100$$

*Ecuación 17: Porosidad Cerrada*

$P_c$  = Porosidad cerrada (%)

La Densidad experimental de la probeta se determina por el cociente entre la masa en seco de la probeta y el volumen exterior, calculándose mediante la ecuación:

$$\rho_e = \left( \frac{D}{V_e} \right)$$

*Ecuación 18: Densidad Experimental*

$\rho_e$  = Densidad experimental ( $g/cm^3$ )

## Contracción y cambios dimensionales

Para obtener las piezas deseadas se deben tener en cuenta los cambios dimensionales que sufre el compacto durante el sinterizado, ya que esta información se utilizará para diseñar correctamente la matriz.

Para conocer los cambios dimensionales y la contracción de las probetas se medirá, con un pie de rey, las probetas en verde y tras su sinterizado.

Los cambios dimensionales se obtendrán por el cociente entre la dimensión en verde menos la dimensión sinterizada partido por la dimensión en verde. La contracción se obtendrá mediante la ecuación:

$$\text{Contracción (\%)} = \left( \frac{V_e}{V_v} \right) \cdot 100$$

*Ecuación 19: Contracción*

$V_v = \text{Volumen en verde (cm}^3\text{)}$

En base del estudio estadístico de los resultados planteado para fabricación de aleaciones  $\beta$  de titanio, se pretende conocer cómo influye cada una de las variables en la densidad final alcanzada de las probetas.

Tras la evaluación de la densidad de las piezas sinterizadas se pretende tener datos que corroboren que el aumento de la temperatura de sinterizado mejora la etapa de densificación y de crecimiento de grano, mejorando la difusión en el proceso de sinterizado y aumentando la densidad relativa de las aleaciones tras el sinterizado. Además, se tendrá en cuenta el efecto que tiene la disminución del tamaño de partícula de los polvos elementales, el aumento de área superficial por unidad de volumen, la mejora de la difusión y la disminución de la porosidad alcanzada.

### **3.2 Etapa 1.1: Caracterización mecánica de las aleaciones pulvimetalúrgicas $\beta$ de titanio**

Una vez se disponen de las probetas pulvimetalúrgicas de la aleación  $\beta$  de titanio, se procederá con la caracterización del material. Mediante la caracterización mecánica de las aleaciones será posible conocer la dependencia, de algunas de las propiedades del material, en función de los parámetros de fabricación del proceso pulvimetalúrgico.

El desarrollo de las actividades necesarias para la caracterización mecánica de las aleaciones beta de titanio se resume en los siguientes ensayos:

- Ensayo de flexión.
- Determinación del módulo elástico por ultrasonidos.
- Ensayos de microdureza.
- Ensayos de dureza.

#### **3.2.1 Ensayos de Flexión**

Esta técnica permite determinar la tensión máxima a flexión y el módulo de flexión rectangular de las probetas ensayadas. Se experimentará con todas las probetas obtenidas mediante pulvimetalurgia convencional.

Los ensayos de flexión se llevarán a cabo utilizando una máquina universal de ensayos. Donde la probeta se coloca entre los soportes, que están separados una distancia de 23 mm, y se carga de manera central por el cilindro superior. La tensión máxima está definida en el centro de la cara opuesta a la carga. El perfil de tensiones de la probeta rectangular depende de la carga aplicada, de la distancia entre apoyos, de las dimensiones de las probetas y de las propiedades elásticas del material. Por lo tanto, para el cálculo de la resistencia máxima a flexión se utilizará la ecuación:

$$R_{tr} = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2}$$

*Ecuación 20: Tensión máxima a flexión*

$R_{tr}$  = Resistencia a flexión (MPa)  
 $F$  = Carga requerida para la rotura (N)  
 $L$  = Distancia entre apoyos (mm)  
 $b$  = Anchura de la probeta (mm)  
 $h$  = Espesor de la probeta (mm)

$$M_{fr} = \frac{F \cdot L^3}{4 \cdot b \cdot h^4}$$

*Ecuación 21: Módulo de flexión rectangular (MPa)*

$M_{fr}$  = Módulo de flexión rectangular (MPa)

Mediante el estudio de los resultados obtenidos se puede conocer el comportamiento que han tenido las aleaciones Ti35Nb10Ta en función de su temperatura máxima de sinterizado y tamaño de partícula de los polvos elementales empleados.

Se pretende obtener los datos necesarios que corroboren que el menor tamaño de partícula de los polvos elementales, la mayor temperatura de sinterizado y el mayor contenido de elementos estabilizantes de la fase  $\beta$  del titanio, permite obtener aleaciones con una menor resistencia máxima a flexión y límite elástico.

Este hecho estará producido porque la microestructura, con una elevada homogeneidad en la microestructura debida a una mejora de la difusión de los elementos aleantes, tiene una mayor influencia que la porosidad en las propiedades mecánicas obtenidas.

### **3.2.2 Determinación del módulo elástico por ultrasonidos**

Se utilizará esta técnica que permite medir el módulo elástico en la totalidad de la probeta y no es destructiva. El módulo elástico se evalúa en función de las variables seleccionadas para la fabricación de las aleaciones  $\beta$  de titanio mediante pulvimetalurgia convencional. Mediante la medición de la velocidad de propagación de las ondas longitudinales y transversales, conociendo el espesor de la probeta, se puede determinar el comportamiento elástico de un material isotrópico. Se utilizarán dos tipos de palpadores para obtener la velocidad de propagación del sonido en el material. El valor de módulo elástico se obtendrá utilizando la ecuación:

$$E_d = \rho \frac{V_T^2 \cdot (3 \cdot V_L^2 - 4 \cdot V_T^2)}{V_L^2 - V_T^2}$$

*Ecuación 22: Módulo Elástico por ultrasonidos*

$E_d$  = Módulo de elasticidad (MPa)

$V_T$  = Velocidad transversal de propagación de la onda ultrasónica  $\left(\frac{10^3 m}{s}\right)$

$V_L$  = Velocidad longitudinal de propagación de la onda ultrasónica  $\left(\frac{10^3 m}{s}\right)$

$\rho$  = Densidad teórica del material  $\left(\frac{g}{cm^3}\right)$

Mediante el estudio del módulo elástico se puede conocer el comportamiento que presentan las distintas aleaciones en función de su composición, temperatura máxima de sinterizado y tamaño de partícula de sus polvos elementales.

Los datos obtenidos mostrarán una dependencia entre la porosidad y el módulo elástico para las diferentes aleaciones estudiadas. El análisis de los resultados deberá de poner de manifiesto que la utilización de polvos con menor tamaño de partícula, y mayores temperaturas de sinterizado, permite mejorar la difusión de los elementos aleantes y obtener aleaciones con mayor homogeneidad microestructural de la fase  $\beta$  de titanio, traduciéndose en un menor módulo elástico en las aleaciones.

### **3.2.3 Ensayos de dureza**

Se evaluará la dureza alcanzada por la aleación en función de los parámetros pulvimetalúrgicos seleccionados para la fabricación de las aleaciones  $\beta$  de titanio.

Se utilizará el método Vickers, con punta piramidal de base cuadrada, para obtener la dureza real de las diferentes aleaciones por medio de ensayos de dureza. Por lo que la huella producida por este método hace necesario el uso de un microscopio para poder medirla y valorarla. Para realizar el ensayo de dureza será necesario desbastar las probetas hasta un grano 1500.

El valor de la dureza del material se obtendrá mediante la ecuación de dureza Vickers, que se muestra a continuación:

$$HV = \frac{P}{A} = \frac{P}{\frac{d^2}{2 \cdot \sin(\alpha/2)}}$$

*Ecuación 23: Dureza Vickers*

*P = Carga (Kgf)*

*$\alpha$  = Ángulo entre caras específico (°)*

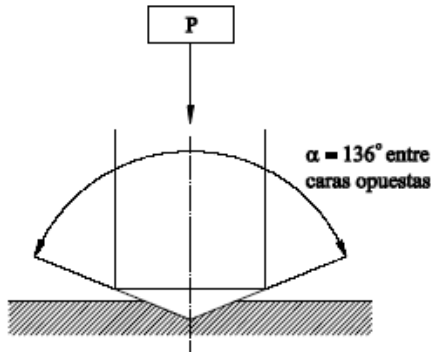
*d = media aritmética de las diagonales (mm)*

Debido a que el valor del ángulo  $\alpha$  es constante e igual a 136 °, en la práctica se utiliza la siguiente fórmula:

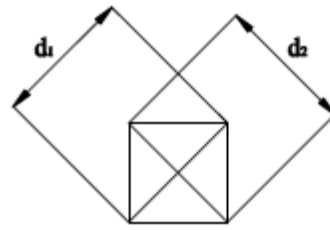
$$HV = \frac{1,8544 \cdot P}{d^2}$$

*Ecuación 24: Dureza Vickers*

Para obtener la dureza Vickers de la superficie de las diferentes aleaciones se presionará contra la probeta un indentador piramidal de diamante con ángulo entre sus caras  $\alpha=136^\circ$ , tal y como se muestra en la Figura 17. La pirámide se mantendrá presionada con una carga de 300 gramos, durante 15 segundos. Luego se retirará la carga y se medirán las dos diagonales de la impronta dejada, tal y como se muestra en la Figura 18. El valor medio de las diagonales ( $d$ ) y el valor de la carga se sustituirá en la Ecuación 24 para obtener el valor de la dureza Vickers. Se realizará esta operación 15 veces para cada una de las probetas estudiadas.



**Figura 17:** Indentador piramidal.  
Fuente ASTM E-92



**Figura 17:** Diagonales de la impronta del indentador.  
Fuente ASTM E-92

La microdureza se determinará mediante el método Vickers. Los resultados deberán demostrar que existe una dependencia en la microdureza en función de la temperatura de sinterizado y del tamaño de partícula de los polvos.

Los datos obtenidos mostrarán que el menor tamaño de los polvos elementales y la mayor temperatura de sinterizado provocan que el contenido de fase  $\beta$  aumente, presentando una mayor homogeneidad microestructural y disminuyendo la dureza de las aleaciones estudiadas.

### **3.3 Etapa 1.2: Caracterización microestructural de las aleaciones pulvimetalúrgicas $\beta$ de titanio**

El objetivo es identificar las fases presentes en la aleación, su morfología, tamaño y distribución, para poder relacionarlas con sus propiedades físicas y mecánicas. Para la evaluación de las fases presentes en la aleación se utilizarán las siguientes técnicas de caracterización:

- Microscopía óptica.
- Microscopia electrónica de barrido.
- Determinación del contenido de oxígeno.



### **3.3.1 Microscopía óptica**

Tras la preparación metalográfica de las muestras, y con la ayuda de un programa de análisis de imágenes, se procederá a realizar la caracterización básica de la microestructura (tamaño de grano, distribución de fases y morfología de la porosidad).

Para su observación se realizará la preparación metalográfica de las muestras hasta el estado de pulido y se ha atacado con reactivo Kroll (3 mL HF, 6ml HNO<sub>3</sub>, 100 mL H<sub>2</sub>O) para revelar su microestructura. La preparación metalográfica para el análisis a nivel microscópico se realiza en las siguientes etapas: corte de las probetas, embutición de las muestras, desbaste y pulido. El corte de las muestras se ha realizará con una cortadora de precisión, a velocidades bajas y con los discos de corte recomendados por el fabricante; el objetivo ha sido evitar problemas de calentamiento excesivo y deformaciones de las probetas.

Para la mejor manipulación durante la etapa de desbaste y pulido será necesario la embutición en resina. Tras el embutido de las muestras se desbastarán y pulirán, con el fin de obtener una superficie plana y lisa a partir de la eliminación del material por abrasión. El último paso será el pulido con pasta de diamante.

Según las imágenes obtenidas de las probetas sinterizadas se podrá evaluar la porosidad interna en función de la temperatura máxima de sinterizado y tamaño de partículas de los polvos elementales. Se deberá poner de manifiesto que una mayor temperatura de sinterizado, así como un menor tamaño de partícula, mejoran el proceso de difusión durante el sinterizando permitiendo obtener aleaciones más densas y con mayor homogeneidad microestructural.

### **3.3.2 Microscopía electrónica de barrido**

La Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de sólido, necesaria para el estudio microestructural de las aleaciones. El SEM permite mayor resolución y profundidad de campo que la microscopia óptica, pudiéndose estudiar las muestras con mayor detalle.

Esta técnica se basa en la detección y visualización de los electrones secundarios y retrodispersados procedentes de la interacción de un haz de electrones sobre la muestra que se va a observar. Mediante las diferentes tonalidades en la escala de grises, producida por las diferencias de pesos atómicos de elementos que conforman la aleación, es posible identificar las diferencias de composición de la muestra y la difusión de los elementos refractarios.

Se utilizará esta técnica para estudiar con mayor resolución las microestructuras presentes, el tipo de fractura que presentan, la distribución de los diferentes compuestos que forman la aleación. Además, a través del análisis mediante espectroscopia de Energías Dispersivas de Rayos X (EDX) se estudiará la distribución de los elementos aleantes dentro de la aleación.

A partir de las imágenes tomadas mediante la técnica de electrones retrodispersados y EDX se pretende demostrar que la disminución del tamaño de partícula de los polvos elementales, y el aumento de la temperatura, mejora la difusión entre los distintos elementos que conforman la aleación, indicando un mayor grado de homogeneidad en las aleaciones estudiadas.

### **3.3.3 Determinación del contenido de oxígeno**

Mediante el empleo de un equipo con un sistema de detección por infrarrojos en estado sólido se cuantificará el contenido de oxígeno de las aleaciones  $\beta$  de titanio procesadas. El objetivo de esta caracterización es conocer la influencia de procesar los polvos en una atmósfera de argón.

El oxígeno puede estabilizar la fase  $\beta$  e inhibir la transformación de fase de  $\beta$  a  $\alpha''$ , incrementando la resistencia, reduciendo el tamaño de grano y el módulo elástico de la aleación.

## **3.4 Etapa 1.3: Caracterización de las aleaciones de colada de partida.**

Las aleaciones de titanio Ti CP Grado 4 y Ti6Al4V ELI de colada son los materiales empleados en la actualidad para la fabricación de implantes. Por lo tanto, estas aleaciones representan el “blanco” para compararlo con las aleaciones  $\beta$  pulvimetalúrgicas obtenidas en la presente Tesis Doctoral.

La morfología y dimensiones de los nanotubos depende de la microestructura y de la composición química de las aleaciones de titanio, así como de los parámetros electroquímicos empleados durante el proceso de anodizado. Por tanto, es necesario realizar una caracterización de las aleaciones de colada para conocer sus propiedades mecánicas, composición química, microestructura y fases presentes.

La microestructura y fases presentes en ambas aleaciones de colada se realizará mediante microestructura óptica a partir de las muestras atacadas con reactivo Kroll. Las propiedades mecánicas de cada una de las aleaciones se obtendrán de las fichas técnicas del fabricante. Con la información recopilada se creará una tabla que definirá las aleaciones de colada empleadas durante el desarrollo de la presente Tesis Doctoral.

### **3.5 Fase 2: Obtención y puesta a punto del proceso de anodizado electroquímico para la obtención de un recubrimiento de nanotubos en aleaciones de titanio**

En esta etapa de la investigación se definirán los equipos necesarios, las etapas del proceso de anodizado, se seleccionarán los parámetros de proceso electroquímico y se resolverán las diferentes problemáticas que vayan apareciendo durante el proceso de anodizado electroquímico para la obtención de un recubrimiento de nanotubos.

El proceso de anodizado se llevará a cabo utilizando una fuente de alimentación, empleándose diferentes potenciales de trabajo y electrolitos. El anodizado electroquímico, para la formación de los nanotubos, se realizará con una configuración convencional de dos electrodos: la aleación de titanio como electrodo de trabajo y el acero 316L como contra-electrodo.

El objetivo de esta fase es conocer si la metodología experimental propuesta en la bibliografía consultada permite obtener una capa de óxido de titanio con morfología de nanotubos. Para la puesta a punto del proceso de anodizado electroquímico se seguirá la siguiente estrategia:

- A partir de los parámetros propuestos en la bibliografía consultada se intentará replicar los resultados en una aleación Ti CP Grado 4. El principal motivo por el cual se ha seleccionado esta aleación de titanio es porque está compuesta de una única fase  $\alpha$ . Con ello, se evita la influencia de las fases de titanio y de los elementos aleantes en la obtención de los nanotubos.
- En una segunda etapa de puesta a punto se evaluará la influencia de otras fases y elementos químicos en la obtención de nanotubos. Por lo tanto, en esta etapa la aleación de Ti CP Grado 4 será sustituida por Ti6Al4V ELI.
- Finalmente se comprobará que el método experimental propuesto permite obtener un recubrimiento de nanotubos en la pulvimetalúrgica de Ti35Nb10Ta.

### **3.6 Etapa 2.1: Caracterización microestructural del recubrimiento de nanotubos**

El objetivo es identificar los elementos presentes en el recubrimiento nanotubular, su morfología, tamaño y estructura cristalina para poder relacionarlas con sus propiedades de resistencia a la corrosión. Para la evaluación de las fases presentes en la aleación se utilizarán las siguientes técnicas de caracterización:

- Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo.
- Difracción de rayos X.
- Microscopia electrónica de transmisión.

#### **3.6.1 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo**

Debido a que el recubrimiento nanotubular está formado por un conjunto de óxido se utilizará el FESEM para estudiar la morfología obtenida en función de la aleación empleada y los parámetros de anodizado seleccionados. Mediante el empleo del EDS se estudiará la composición química de la superficie tras el proceso de anodizado y del posterior tratamiento químico.

La detección de Rayos X mediante la técnica de Energía Dispersiva (EDX) permite realizar un microanálisis para obtener información cualitativa y cuantitativa sobre la composición elemental de las diversas áreas de la superficie. La utilización de este detector ha permitido estudiar la composición química de los nanotubos y el efecto que tiene un tratamiento térmico en su composición.

#### **3.6.2 Difracción de rayos X**

Se utilizará esta técnica para estudiar la estructura cristalina y las fases presentes en la aleación tras el proceso de anodizado electroquímico y su posterior tratamiento térmico. Mediante el estudio de los difractogramas obtenidos y en función del tratamiento superficial realizado será posible conocer las fases de titanio (óxido) presentes en las dos aleaciones estudiadas.

#### **3.6.3 Microscopia electrónica de transmisión**

La utilización del TEM permitirá obtener imágenes de ultra alta resolución del recubrimiento nanotubular, patrones de difracción de electrones de área seleccionada y realizar análisis químicos mediante EDS de alta resolución. Los datos obtenidos permitirán corroborar los resultados obtenidos mediante DRX.

### **3.7 Etapa 2.2: Caracterización de la rugosidad del recubrimiento de nanotubos**

La respuesta de las células óseas frente al material del implante depende de su topografía, composición química, propiedades fisicoquímicas y morfología de su superficie. Estos factores influyen en el comportamiento celular, dentro del cual se engloba la adhesión, proliferación, forma, supervivencia y diferenciación celular.

La rugosidad de la superficie de los implantes, resultado del proceso de fabricación y los tratamientos superficiales, se puede evaluar mediante métodos topográficos. Por este motivo, se estudiará la topografía y la rugosidad superficial de las diferentes aleaciones de titanio y sus acabados superficiales que presenta una gran importancia para su aplicación en el campo de las prótesis. La rugosidad superficial de las diferentes muestras se analizará empleando un microscopio confocal. El equipo empleado, la toma de los datos y el análisis de la topografía se explicará en el apartado "Metodología Experimental". Para el estudio y la evaluación de diferentes acabados superficial se caracterizarán las siguientes rugosidades:

- Superficie pulida de una aleación comercial de Ti6Al4V ELI de colada.
- Superficie mecanizada de una aleación comercial de Ti6Al4V ELI de colada.
- Superficie grabada con ácido de una aleación comercial de Ti6Al4V ELI de colada.
- Superficie anodizada con una topografía de nanotubos en una aleación comercial de Ti6Al4V ELI de colada.
- Superficie pulida de la aleación pulvimetalúrgica de Ti35Nb10Ta.
- Superficie anodizada con una topografía de nanotubos en la aleación pulvimetalúrgica de Ti35Nb10Ta.
- Superficie grabada con ácido en una aleación pulvimetalúrgica de Ti35Nb10Ta1.5Fe.

La rugosidad superficial se analizará empleando un microscopio confocal. La rugosidad media aritmética ( $R_a$ ), altura de las irregularidades ( $R_z$ ), la rugosidad media cuadrática ( $R_q$ ) y la rugosidad máxima ( $R_{max}$ ), altura máxima de pico ( $R_p$ ), profundidad máxima de valle ( $R_v$ ), altura máxima pico-valle ( $R_t$ ), profundidad de elevamiento ( $R_{pi}$ ), altura media de las crestas ( $R_{pm}$ ) y la profundidad media de los valles ( $R_{vm}$ ) se obtendrán como parámetros característicos de la rugosidad lineal.

La altura media aritmética de la superficie ( $S_a$ ), la máxima altura de la superficie ( $S_z$ ), la altura cuadrática media ( $S_q$ ), la máxima altura de pico ( $S_p$ ), la máxima altura de hoyo ( $S_v$ ), la

máxima altura de la superficie ( $S_z$ ), la altura del núcleo ( $S_k$ ), altura de pico reducida ( $S_{pk}$ ) y la altura de valle reducida ( $S_{vk}$ ) se obtendrán como parámetros característicos de la rugosidad superficial. Estos parámetros han sido seleccionados para describir la topografía superficial de las muestras a estudiar.

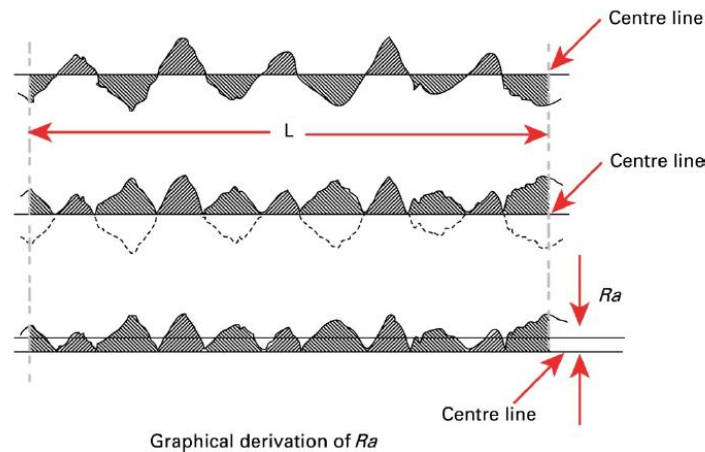
### Ra - Rugosidad media aritmética

Está definido como la media aritmética de los valores absolutos de las coordenadas de los puntos del perfil de rugosidad en la relación a la Línea Media dentro de la longitud de medición. Esta medida puede ser definida también como: siendo ( $a$ ) la altura de un rectángulo cuya área sea igual a la suma absoluta de las áreas delimitadas entre el perfil de rugosidad y la Línea Media, siendo la longitud de medición  $L_m$  (ISO 4287:1997).

$$R_a = \frac{1}{L_m} \int_0^{L_m} |y| dx$$

*Ecuación 25: Rugosidad media aritmética*

*Fuente: ISO 4287:1997*



**Figura 18:** Representación gráfica de la rugosidad media aritmética.

Fuente: Leach R K 2009 "Fundamental Principles of Engineering Nanometrology".

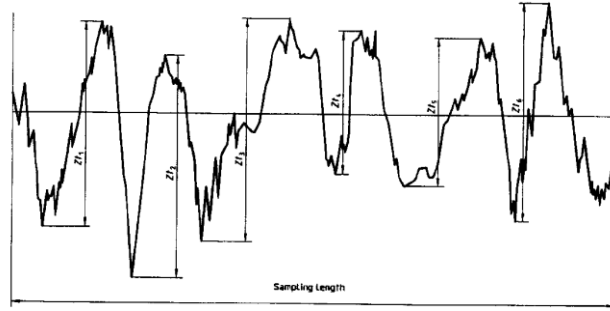
### Rz – Rugosidad media

Es la media aritmética de los valores de rugosidad parcial  $Z_i$  correspondientes a cada uno de los cinco módulos integrantes de la longitud de medición (el tramo individual de mayor  $Z_i$  se designa como  $R_{máx}$ ) (ISO 4287:1997).

$$R_z = \frac{1}{5} (Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 + Z_5)$$

*Ecuación 26: Rugosidad media*

*Fuente: ISO 4287:1997*



**Figura 19:** Alturas de un perfil de rugosidad.  
Fuente: ISO 4287.

Rq - Rugosidad media cuadrática

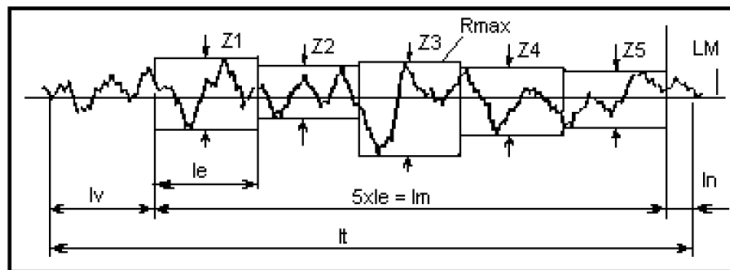
Está definido como la raíz cuadrada de la media de los cuadrados de las ordenadas del perfil efectivo en relación a la Línea Media en un módulo de medición (ISO 4287:1997).

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L y^2 dx}$$

*Ecuación 27: Rugosidad media cuadrática*  
Fuente: ISO 4287:1997

Rmax - Rugosidad máxima

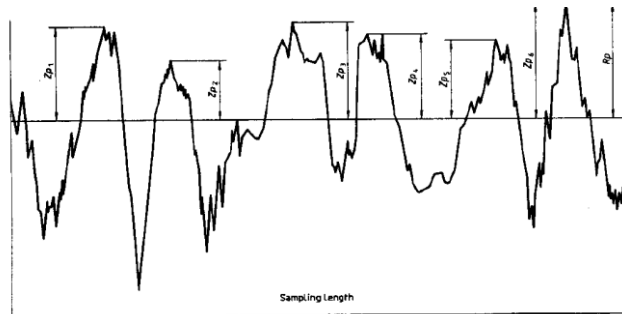
Es la mayor de las rugosidades parciales (Zi) que se presentan en el trecho de medición Lm. Por ejemplo, en la Figura 28 corresponde al valor Z3.



**Figura 20:** Representación gráfica de la rugosidad máxima.  
Fuente: ISO 4287.

Rp: Cresta mayor del perfil

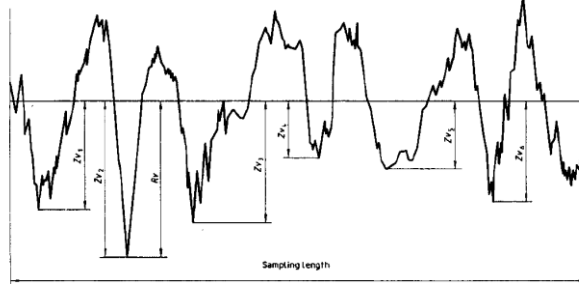
Distancia entre el punto más alto del perfil y la línea media (Figura 29).



**Figura 21:** Representación gráfica de la cresta de mayor del perfil.  
Fuente: ISO 4287.

Rv - Valle más profundo

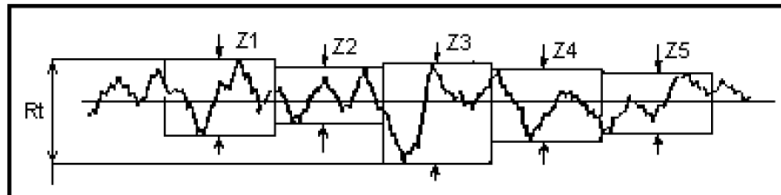
Distancia entre el punto más bajo del perfil y la línea media (Figura 30).



**Figura 22:** Representación gráfica del valle más profundo.  
Fuente: ISO 4287.

Rt - Profundidad total de la rugosidad

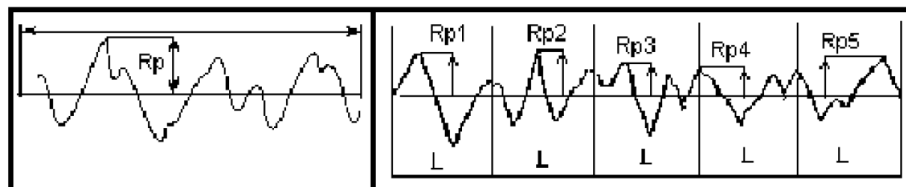
Es la distancia vertical entre el pico más alto y el valle más profundo dentro de la longitud de medición (Figura 31).



**Figura 23:** Representación gráfica de la profundidad total de la rugosidad.  
Fuente: ISO 4287.

Rpi – Profundidad de elevamiento

Es la distancia vertical entre el pico más alto y la Línea media dentro de cada módulo de medición, usado para el análisis de superficies y en la determinación de los parámetros Rp y Rpm, puede ser un parámetro auxiliar (Figura 32).



**Figura 24:** Representación gráfica de la profundidad de elevamiento.  
Fuente: ISO 4287.

Rpm - Altura media de las crestas

Media aritmética entre las alturas de las crestas más altas (Rpn), determinada para 5 módulos (Cut-Off) de medición.

$$R_{pm} = \frac{1}{5} \sum_{n=1}^5 R_{pn}$$

*Ecuación 28: Altura media de las crestas  
Fuente: ISO 4287:1997*



R<sub>vm</sub>: Profundidad media de los valles

Media aritmética entre los valles más profundos (R<sub>vi</sub>), determinada para 5 módulos.

$$R_{vm} = \frac{1}{5} \sum_{n=1}^5 R_{vi}$$

*Ecuación 29: Profundidad media de los valles*

*Fuente: ISO 4287:1997*

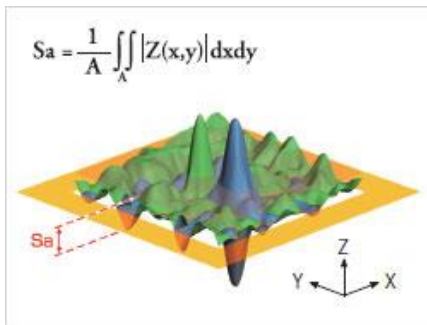
S<sub>a</sub> – Altura media aritmética de la superficie con límite de escala

Media aritmética de la absoluta de los valores ordenados dentro de un área de definición (A).

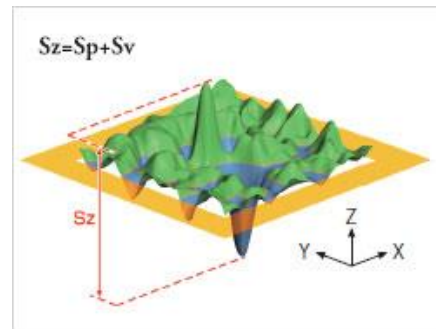
$$S_a = \frac{1}{A} \iint_A |z(x,y)| dx dy$$

*Ecuación 30: Altura media aritmética de la superficie con límite de escala*

*Fuente: UNE-EN ISO 25178-2*



**Figura 25:** Representación gráfica de la altura media aritmética de la superficie.  
Fuente: [www.olympus-ims.com](http://www.olympus-ims.com).



**Figura 26:** Representación gráfica de la máxima altura de la superficie con límite de escala.  
Fuente: [www.olympus-ims.com](http://www.olympus-ims.com).

S<sub>z</sub> – Máxima altura de la superficie con límite de escala

Suma del valor de altura máxima de pico y la máxima de valle dentro de un área de definición (A).

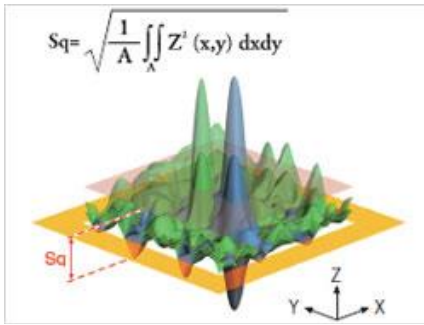
S<sub>q</sub> - Altura cuadrática media de la superficie con límite de escala

Valor cuadrático medio de las ordenadas dentro de un área de definición (A).

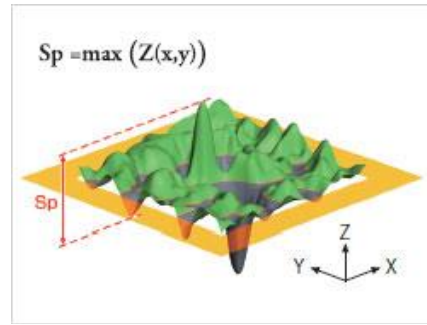
$$S_q = \sqrt{\frac{1}{A} \iint_A z^2(x,y) dx dy}$$

*Ecuación 31: Altura cuadrática media de la superficie con límite de escala*

*Fuente: UNE-EN ISO 25178-2*



**Figura 27:** Representación gráfica de la altura cuadrática media de la superficie.  
Fuente: www.olympus-ims.com.



**Figura 28:** Representación gráfica de la máxima altura de pico de la superficie.  
Fuente: www.olympus-ims.com.

Sp – Máxima altura de pico de la superficie con límite de escala

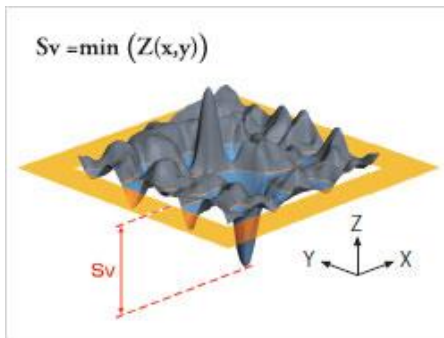
Valor de la altura de pico más alta dentro de un área de definición (A).

$$S_q = \max_A z(x, y)$$

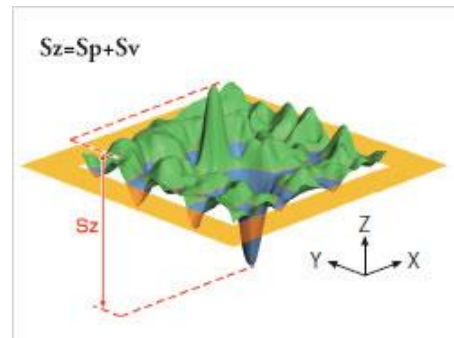
*Ecuación 32: Máxima altura de pico de la superficie con límite de escala*  
Fuente: UNE-EN ISO 25178-2

Sv – Máxima altura de hoyo de la superficie con límite de escala

Valor de la altura de hoyo más negativa dentro de un área de definición (A).



**Figura 29:** Representación gráfica de la máxima altura de hoyo de la superficie.  
Fuente: www.olympus-ims.com.



**Figura 30:** Representación gráfica de la máxima altura de la superficie.  
Fuente: www.olympus-ims.com.

Sz – Máxima altura de la superficie con límite de escala. Suma del valor de altura máxima de pico y la máxima de valle dentro de un área de definición (A).

Sk – Altura del núcleo. Distancia entre el nivel más alto y más bajo de la superficie del núcleo.

Spk – Altura de pico reducida. Altura media de los picos que sobresalen sobre la superficie del núcleo.

Svk – Altura de valle reducida. Altura media de los valles que sobresalen por debajo de la superficie del núcleo.

### **3.8 Etapa 2.3: Caracterización del ángulo de contacto y tensión superficial del recubrimiento de nanotubos**

La osteointegración del implante depende de diferentes factores superficiales, entre ellos la mojabilidad y energía superficial son unos de los parámetros más importantes que pueden influir en las interacciones entre las células y la aleación de titanio. La mojabilidad de la superficie de un implante influye en el comportamiento celular en las primeras etapas de osteointegración.

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 permitirán estudiar la influencia de la aleación de titanio de partida y de los parámetros de anodizado en el comportamiento de la mojabilidad de las diferentes morfologías de nanotubos obtenidas.

El equipo que se empleará para la medición del ángulo de contacto será el goniómetro óptico. En el apartado de “Metodología experimental” se definirán los parámetros de ensayo para la medición del ángulo de contacto, los líquidos patrón y la fórmula empleada para obtener los valores de energía superficial de los diferentes acabados superficiales. Para el estudio y la evaluación de diferentes acabados superficial se caracterizarán las siguientes muestras:

- Superficie pulida de una aleación comercial de Ti6Al4V ELI de colada.
- Superficie grabada con ácido de una aleación comercial de Ti6Al4V ELI de colada.
- Superficie anodizada con una topografía de nanotubos en una aleación comercial de Ti6Al4V ELI de colada.
- Superficie pulida de la aleación pulvimetalúrgica de Ti35Nb10Ta.
- Superficie anodizada con una topografía de nanotubos en la aleación pulvimetalúrgica de Ti35Nb10Ta.

### **3.9 Fase 3: Caracterización electroquímica del recubrimiento de nanotubos**

La durabilidad de biomaterial metálico depende de su resistencia a la corrosión, por lo tanto, este fenómeno debe de tenerse en cuenta en el proceso de desarrollo y fabricación de nuevas 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 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 a tener en cuenta en el 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 cancerígenos 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 sometido la aleación, entre otros factores. El conocimiento de la naturaleza de la película pasiva es un prerrequisito indispensable para entender las propiedades corrosivas de los implantes.

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 de nanotubos. La estabilidad electroquímica se evaluará mediante los ensayos de potencial del circuito abierto, espectroscopía de impedancia electroquímica y polarización potenciodinámicos.

El equipo empleado para la evaluación de la resistencia a la corrosión de las diferentes aleaciones de titanio y de su acabado superficial será un Potenciostato. En el apartado de “Metodología experimental” se definirá los parámetros de ensayo para la medición del circuito abierto, espectroscopía de impedancia electroquímica y polarización potenciodinámicos.

### **3.9.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica**

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.

La técnica 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.

El ensayo de espectroscopía de impedancia electroquímica se realizará tras estabilizar el potencial a circuito abierto (OCP) durante un tiempo máximo de 1 hora o alcanzarse  $1 \times 10^{-9}$  dE/dt; los datos se tomarán con un rango de frecuencias desde los  $3 \times 10^{-3}$  hasta los  $10^5$  Hz, sumergido en un electrolito 1M NaCl (T. Lian *et al.*, 2006; R. Shahba *et al.*, 2011).

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, 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.

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

$E_0 = \text{Potencial}$ ;  $I_0 = \text{Intensidad}$ ;  $\omega = \text{Frecuencia}$ ;  $\phi = \text{Desfase}$

Ecuación 33: Impedancia de transferencia electroquímica  
Fuente: Landolt, D. (2007)

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:

$$Z = a \cdot \cos(\phi) + b \cdot \text{sen}(\phi)i = Z' + Z'' \cdot i = \frac{1}{G} - \frac{1}{\omega \cdot C} \cdot i$$
$$|Z| = \sqrt{a^2 + b^2} \quad \phi = \tan^{-1}\left(\frac{b}{a}\right)$$

Ecuación 34: Relación entre la forma polar y cartesian de la impedancia  
Fuente: Landolt, D. (2007)

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

$$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2$$
$$\tan \phi = \frac{Z''}{Z'}; \quad Z' = |Z| \cdot \cos(\phi); \quad Z'' = |Z| \cdot \text{sen}(\phi)$$

Ecuación 35: Relación de los componentes real e imaginario con el módulo de impedancia  
Fuente: Landolt, D. (2007)

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.

### 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 ( $C_a$ ) 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 los diferentes nanotubos estudiados.

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:

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

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:

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

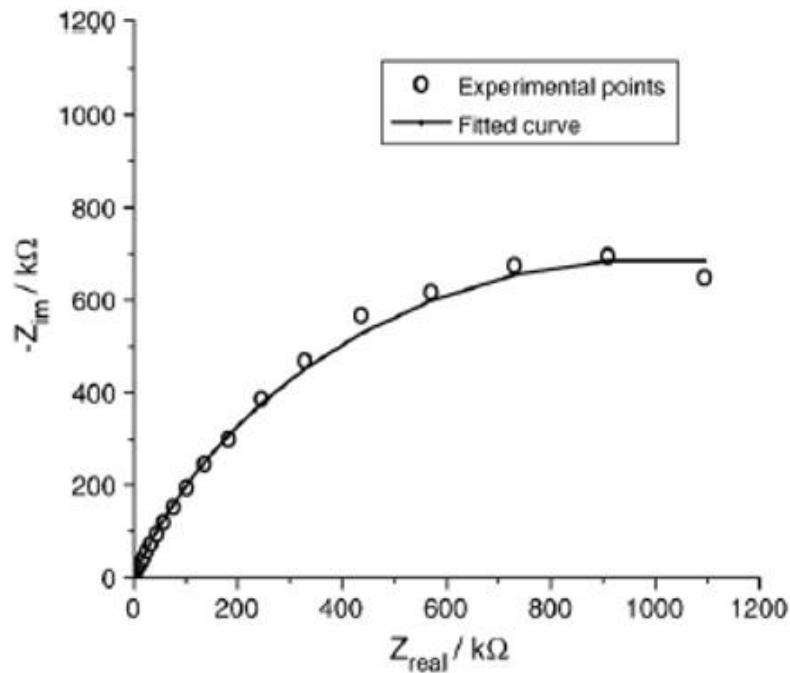
Siendo éste el corte con el eje  $Z'(\omega)$  en la zona de bajas frecuencias del diagrama de Nyquist.

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

$$R_C + R_P = \frac{1}{\omega_{max}} = \frac{1}{2\pi f_{max}} = \tau_{rxn}$$

Donde  $\tau_{rxn}$  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 la reacción.



**Figura 31:** Diferentes diagramas de Nyquist en nanotubos de titanio.  
Fuente: Demetrescu *et al.* (2010) “Effect of nano-topographical features of Ti/TiO<sub>2</sub> electrode surface on cell response and electrochemical stability in artificial saliva”.

### 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 ( $\phi$ ) 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, por medio 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  $\approx -1$ . La ecuación para esta línea se obtiene ignorando los términos independientes de la frecuencia en la ecuación del circuito equivalente, tomando la forma:

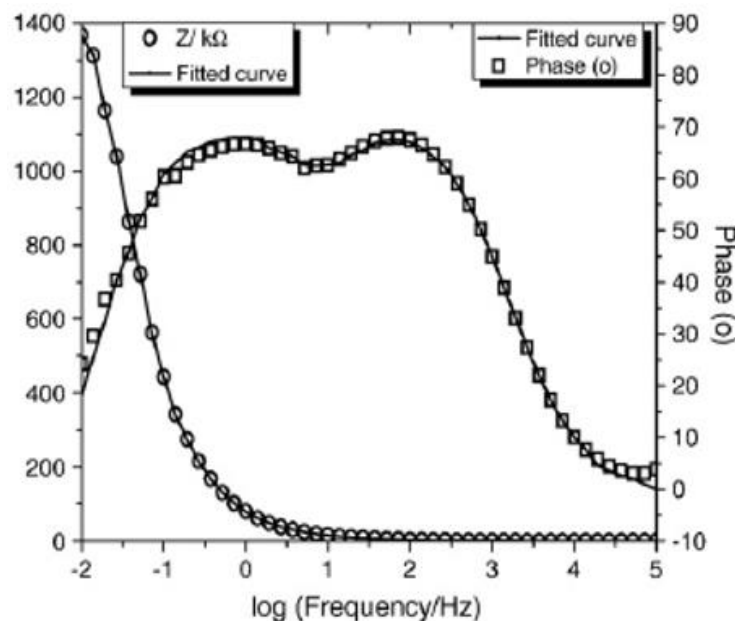
$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_p}{1 + j \cdot \omega \cdot R_p \cdot C_p}$$

*Ecuación 36: Impedancia de un circuito equivalente*  
Fuente: Landolt, D. (2007)



A partir de la ecuación del circuito equivalente, tomando logaritmo  $\log Z(\omega) = -\log(\omega) - \log(C_d)$  de la que se deduce que,  $\log Z(\omega)$  vs  $\log(\omega)$  tendría una pendiente -1, y  $C_d$  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  $\phi$  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 32, ya que en éstas el ángulo de fase está cercano a  $90^\circ$ .



**Figura 32:** Diferentes diagramas de Nyquist en nanotubos de titanio.

Fuente: Demetrescu *et al.* (2010) "Effect of nano-topographical features of Ti/TiO<sub>2</sub> electrode surface on cell response and electrochemical stability in artificial saliva"

### 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:

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

*Ecuación 37: Impedancia de Warburg*

Fuente: Landolt, D. (2007)

Puesto que la parte real e imaginaria de la impedancia de Warbrug,  $Z_w$  tiene el mismo valor, la representación de  $Z''_w$  vs  $Z'_w$  muestra una línea recta con un ángulo de fase de  $45^\circ$ . 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.

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:

$$Z_w = Z_0 \cdot (i \cdot \omega)^{-\alpha}$$

*Ecuación 38: Elemento de fase constante*  
Fuente: Landolt, D. (2007)

Donde  $Z_0$  es el CPE,  $\omega$  es la frecuencia angular en (rad/s) y  $\alpha$  es el coeficiente de idealidad. Dependiendo del valor de  $\alpha$ , 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.

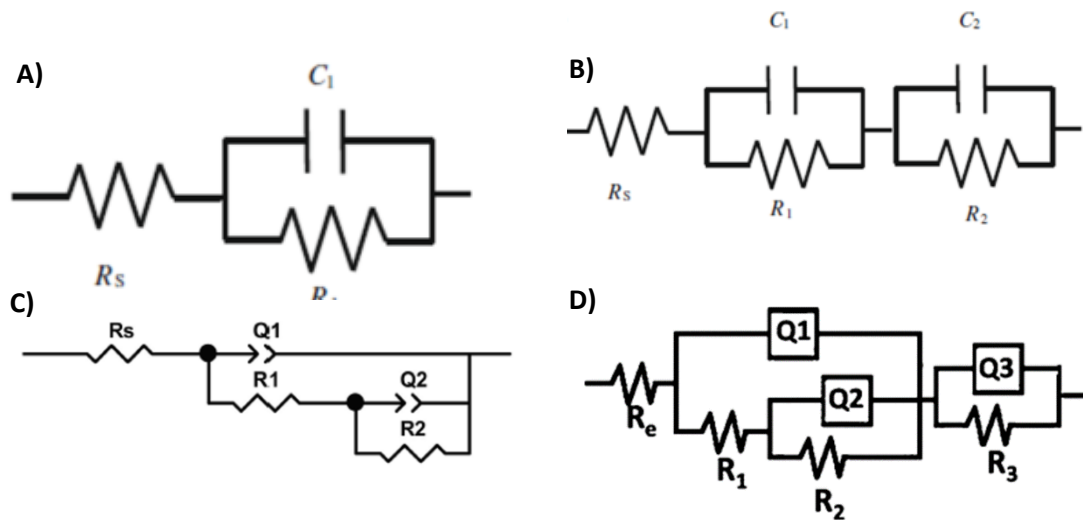
### Análisis mediante circuitos eléctricos equivalentes

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.

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 1 (Figura 33, 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 (3), (4) y (5) de la Figura 33, 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 33:** Diferentes circuitos equivalentes. A) Superficie pulida Ti35Nb5Ta7Zr. B) Nanotubos Ti35Nb5Ta7Zr. C) Nanotubos en Ti CP. D) Nanotubos Ti6Al4V.

Fuente: A y B Ti35Nb5Ta7Zr Viswanathan *et al.* 2009 “An electrochemical study on self-ordered nanoporous and nanotubular oxide on Ti–35Nb–5Ta–7Zr alloy for biomedical applications”, C) Monetta *et al.* 2017 “TiO<sub>2</sub> Nanotubes on Ti Dental Implant. Part 2: EIS Characterization in Hank’s Solution”, D) Mohan *et al.* 2015 “Electrochemical behaviour and bioactivity of self-organized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays on Ti-6Al-4V in Hanks’ solution for biomedical applications”.

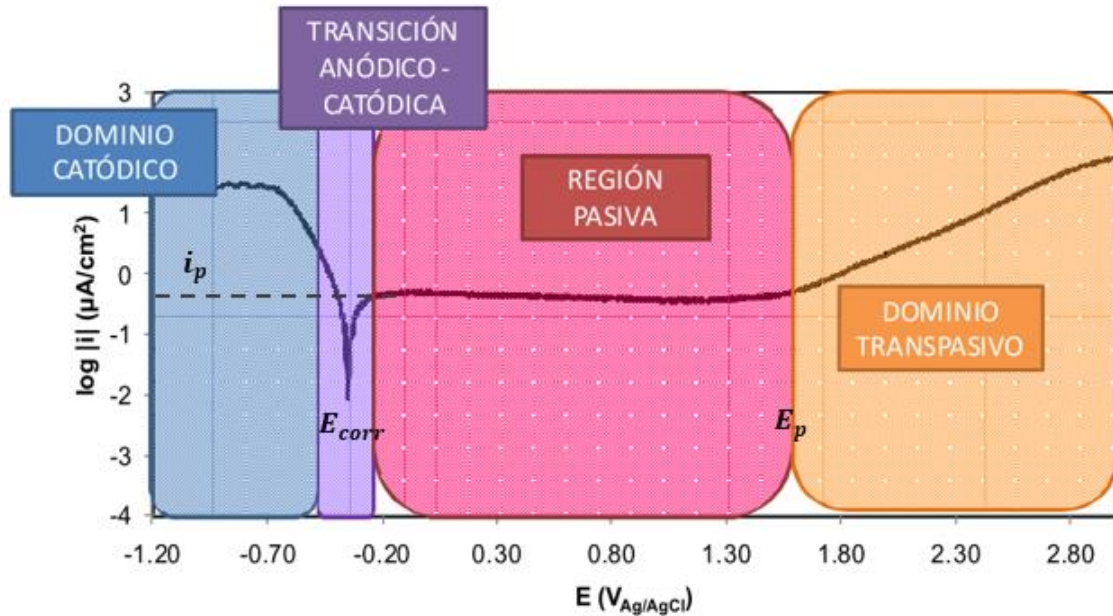
### 3.9.2 Ensayos de polarización potenciodinámicos

Los ensayos de polarización potenciodinámicos o voltametría cíclica se llevarán 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 1M NaCl y realizados a una temperatura ambiente. 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, la curva registrada se dice que es cíclica.

La representación de las curvas potenciodinámicas cíclicas, en forma de  $\log(i)$  vs  $E$ , Figura 44, 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, como 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 34:** Esquema de los principales dominios en las curvas potenciodinámicas del titanio.  
Fuente: A. Dalmau *et al.* (2012) “Caracterización y estudio del comportamiento electroquímico de aleaciones de titanio para uso biomédico”.

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.

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  $E_{\text{corr}}$ . 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  $E_{\text{corr}}$ .

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 (electro de trabajo) al potenciostato, por medio de un contacto eléctrico de cobre que presenta la celda de ensayo. El potenciostato-galvanostato aplica un determinado potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo 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.

# **Capítulo 4**

## **Materiales y Métodos**





#### **4.1 Fase 1: Fabricación de las aleaciones pulvimetalúrgicas $\beta$ de titanio**

La fabricación de las aleaciones y la ejecución de los ensayos de caracterización de este Trabajo de Investigación se ha realizado por el tesinando utilizando los equipos e instalaciones del Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, así como del Instituto de Tecnología de Materiales (ITM) y del Servicio de Microscopía Electrónica, todos ellos de la Universidad Politécnica de Valencia (UPV), contando con la supervisión directa del director de esta Tesis.

##### **4.1.1 Tecnología de fabricación empleada**

La Pulvimetalurgia es una tecnología de fabricación de piezas que admite combinaciones o mezclas poco comunes de elementos aleantes, y permitiendo lograr grados de porosidad y permeabilidad controlados, lo que es una ventaja cuando se emplea en aleaciones de titanio. Esta tecnología de fabricación es de gran interés para aplicaciones biomédicas donde se demanda osteointegración. Esta técnica permite fabricar con mayor homogeneidad y control del tamaño de grano, factor imprescindible para lograr la formación de enlaces fuertes entre las partículas y para incrementar la dureza y tenacidad de los materiales.

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 granos elementales.
- Mezcla de elementos para obtener la aleación deseada.
- Conformado, mediante compactación, de la materia prima para adoptar la forma de la pieza, pero con la resistencia mínima que permite su manipulación.
- Sinterizado de la pieza conformada, obteniendo la resistencia prevista en el diseño.

#### 4.1.2 Selección de los parámetros de fabricación pulvimetalúrgicos

Se ha empleado la compactación y sinterización para la fabricación de las aleaciones Ti-35Nb-10Ta, mediante la mezcla de polvos elementales en proporciones estequiométricas, que ha permitido obtener aleaciones con un elevado contenido de elementos refractarios estabilizantes de la fase  $\beta$ .

##### **Materia Prima**

Los polvos de titanio, niobio y tantalio empleados han sido suministrados por AEE a Division of Micron Metals Inc. Los polvos de titanio se obtuvieron por el proceso de hidruración/deshidruración (HDH), la cual produce partículas angulares que son adecuadas para la compactación en frío y densificación en el proceso de sinterizado. A continuación, en la Tabla 3 se resumen las propiedades de los diferentes polvos utilizados para la obtención de las diferentes aleaciones de titanio.

**Tabla 3:** Propiedades de los polvos utilizados.

Polvo	Composición química (%p.)					Tamaño medio del polvo ( $\mu\text{m}$ )
	Fe	O	N	H	C	
Titanio AEE Inc.	0,01	0,23	0,02	0,02	0,02	>35
Niobio AEE Inc.	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	1-5 o >35
Tantalio AEE Inc.	0,01	0,39	0,01	0,02	0,01	1-5

##### **Mezcla y homogenización de los polvos**

Los polvos se han mezclado en túrbula, modelo "Inversa 2L" del fabricante "BioEngineering", durante 30 minutos a 45 rpm para obtener una mejor homogenización de éstos, mejorando el número de contactos entre los diferentes elementos aleantes y evitando segregación o aglomeraciones.

##### **Compactación de los polvos**

Las probetas de flexión (32x12x5mm) se han compactado mediante prensado uniaxial en frío, con matriz flotante, empleando una prensa hidráulica. La compactación se realiza en una prensa hidráulica universal Instron modelo 1343, equipada con una célula de carga de 500 kN. En base a la bibliografía consultada se ha decidido trabajar con una presión de compactación de 700 (MPa), por encima de la presión de compactación Ti CP.

### **Sinterizado de las probetas**

Las probetas obtenidas por compactación uniaxial en frío se han sinterizado en un horno Carbolite de alto vacío modelo HVT 15/75/450. Las probetas se han dividido en dos grupos, donde el primer grupo se ha sinterizado hasta una temperatura máxima de 1300 °C y el segundo grupo se ha sinterizado a una temperatura máxima de 1350 °C. Ambos grupos estaban formados por la aleación de Ti35Nb10Ta con diferentes tamaños de polvo Nb. Los ciclos de sinterización se realizan a alto vacío ( $<10^{-4}$  mbares) para evitar la oxidación del titanio, el cual se ve favorecido por la alta reactividad que presenta a altas temperaturas. Se han seguido los parámetros del ciclo térmico definidos en la Tabla 2 del capítulo de planificación de la investigación.

El ciclo térmico se caracteriza por tener una velocidad de calentamiento de 15 °C/min desde la temperatura ambiente hasta los 800 °C. Alcanzada la temperatura de 800 °C, por debajo de la temperatura de transformación alotrópica a del titanio puro (882 °C), se mantiene esta temperatura durante 30 minutos hasta que todas las muestras y el horno alcanzan una temperatura uniforme, evitando los problemas relacionados con los gradientes de temperatura. A continuación, se modifica la rampa de calentamiento a 10 °C/min hasta alcanzar la temperatura máxima de sinterizado, donde se mantiene durante 3 horas. Por último, se realiza el enfriamiento hasta la temperatura ambiente, con una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min.

#### **4.1.3 Sinteribilidad de los polvos (Técnica de Arquímedes)**

Para el estudio de la sinteribilidad de las aleaciones pulvimetalúrgicas se han realizado ensayos de densidad de las probetas (Técnica de Arquímedes), así como de contracción y cambios dimensionales de las mismas.

La compactabilidad y sinteribilidad se ha caracterizado mediante el método de Arquímedes, definido en el apartado de planificación de la investigación y que está basándose en los requisitos establecidos en la norma ASTM C 373 – 88.

## **4.2 Etapa 1.1: Caracterización mecánica de las aleaciones pulvimetalúrgicas $\beta$ de titanio**

Mediante la caracterización mecánica de las aleaciones de titanio será posible conocer la dependencia, de algunas de las propiedades del material, en función de sus parámetros de fabricación pulvimetalúrgicos y su composición.

Para caracterizar la aleación  $\beta$  de titanio se ensayará a dureza, microdureza, resistencia a la flexión biaxial y obtención del módulo elástico mediante ultrasonidos de las diferentes aleaciones en función de su tamaño de partícula de niobio y temperatura de sinterizado.

### **4.2.1 Ensayos de Flexión**

Esta técnica permite determinar la tensión máxima de probetas rectangulares, sin hacerse necesario ningún tipo de acabado superficial para ser ensayado. Los ensayos de flexión se llevan a cabo utilizando una máquina universal de ensayos Shimadzu AG-X plus, empleando una velocidad de aplicación de la carga de 0,5 mm/min, siguiendo las directrices de la norma ISO 3325.

### **4.2.2 Determinación del módulo elástico por ultrasonidos**

El ensayo de ultrasonido se trata de una técnica que nos permite obtener el módulo elástico de los materiales, siendo esta no destructiva. Mediante la medición de la velocidad de propagación de las ondas longitudinales y transversales, conociendo el espesor de la probeta, se puede determinar el comportamiento elástico de un material isotrópico.

La evaluación del módulo elástico se realiza por ultrasonidos, mediante un equipo Karl Deutsch Echograph 1090. Utilizando dos tipos de palpadores para obtener la velocidad de propagación del sonido en el material. Para el cálculo de la velocidad longitudinal se ha utilizado el palpador modelo "DS 6 PB 4 – 14", mientras que para el cálculo de la velocidad transversal se ha utilizado el palpador "YS 12 HB 1". Ambos palpadores se han utilizado en modo emisor receptor.

### **4.2.3 Ensayos de dureza**

La dureza es una propiedad importante del producto acabado y se define como la capacidad de ser penetrado por otro material. Una elevada dureza implica una buena resistencia a la abrasión y al desgaste.

La determinación de la dureza se realiza aplicando una carga a un penetrador sobre la superficie de la pieza y midiendo después las dimensiones de la huella (método Vickers). El equipo empleado para medir la Dureza ha sido “Durómetro portátil Ernest computest sc”.

### **4.3 Caracterización microestructural de las aleaciones de colada y pulvimetalúrgicas $\beta$ de titanio**

Para el estudio microestructural de las aleaciones se ha realizado una preparación metalográfica. El objetivo es identificar las fases presentes en la aleación, su morfología, tamaño y distribución, para poder relacionarlas con las propiedades físicas y mecánicas de la aleación.

#### **4.3.1 Microscopía óptica**

El estudio metalográfico para identificar la microestructura, tamaño de grano, homogeneidad y distribución de los granos se ha realizado mediante microscopía óptica, con un microscopio “Nikon Eclipse LV-100”. Con el programa abierto de tratamiento de imagen “ImageJ”, ha sido posible medir el área de fase  $\alpha$  presente en la aleación de titanio. A partir de las imágenes de las muestras atacadas con ácido Kroll.

La obtención de las muestras se ha realizado con una cortadora de precisión “Socotom-50” del fabricante Struers. La embutición de las muestras se ha realizado en una prensa hidráulica en caliente de modelo “CitoPress-1” del fabricante Struers, y la resina transparente utilizada ha sido la “Transoptic 20-3400-080” del fabricante Buehler. La máquina utilizada para el desbastado y pulido de las muestras es la desbastadora modelo “Labopol-21” del fabricante Struers. La secuencia del uso de paños, según el tamaño de grano, es: 500, 1000, 1500. Para el pulido de las muestras se ha utilizado la pasta de diamante, del fabricante “Diamond Polishing Compound for Metallograpy” con tamaños de grano 3 y  $1\mu\text{m}$ . Se aplica la pasta de diamante sobre el paño, sujeto al plato giratorio de la pulidora LaboForce-3 de Struers.

#### **4.3.2 Microscopía electrónica de barrido**

El equipo utilizado ha sido el “SEM JEOL JSM 6300” se ha empleado para estudiar las muestras con mayor detalle. Mediante las diferentes tonalidades en la escala de grises, producida por las diferencias de pesos atómicos de elementos que conforman la aleación, es posible identificar las diferencias de composición de la muestra y la difusión de los elementos refractarios.

El equipo de microscopia electrónica de barrido de emisión de campo utilizado ha sido el “FESEM ULTRA 55 de Zeiss”, siendo posible. Con el programa abierto de tratamiento de imagen “ImageJ”, medir el diámetro y espesor de los nanotubos a partir de las imágenes obtenidas en FESEM tras el tratamiento de anodizado electroquímico y también tras el tratamiento térmico. Equipado con un detector de Rayos X del fabricante...

Este equipo se ha empleado para estudiar, en función del tamaño de grano del polvo empleado y de la temperatura máxima de sinterizado, la difusión de los elementos refractarios en la matriz de titanio. Además, la utilización de este detector ha permitido estudiar la composición química de los nanotubos y el efecto que tiene un tratamiento térmico en su composición.

#### **4.3.3 Determinación del contenido de oxígeno**

La medición del contenido de oxígeno se ha realizado empleando el equipo LECO de la Serie 400, equipado con un sistema de detección por infrarrojos en estado sólido. Aquí la cuantificación del oxígeno se realiza por radiación infrarroja y la del nitrógeno por la detección de la conductividad térmica mediante liberación y detección de gases durante la fusión del material.

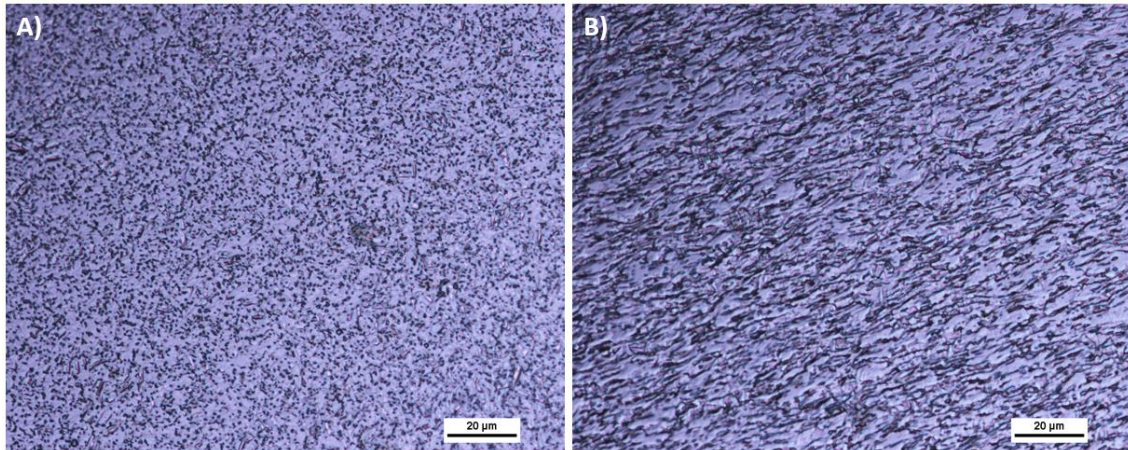
Las muestras utilizadas, con un peso entre 20 y 100 mg, se decapan con 4 HNO<sub>3</sub> + 1 HF a 20°C durante 1 min para asegurar que no existe oxidación superficial. La medición del contenido de oxígeno se la realizado por triplicado.

#### **4.3.4 Caracterización de las aleaciones de colada de partida**

La aleación de Ti6Al4V ELI se han empleado en la etapa de puesta a punto del proceso de anodizado electroquímico y se emplean como “blanco” para compararlo (rugosidad, mojabilidad, resistencia a la corrosión, etc.) con las aleaciones Ti35Nb10Ta pulvimetalúrgicas en la presente Tesis Doctoral.

Se ha considerado oportuno realizar una caracterización de las aleaciones de colada para conocer sus propiedades mecánicas, composición química, microestructura y fases presentes; ya que estas características influyen en la morfología/dimensiones de los nanotubos y resistencia a la corrosión.

El estudio metalográfico muestra que la aleación estudiada presenta una microestructura tipo  $\alpha+\beta$ , con grano no equiaxial y tamaño micrométrico o submicrométrico en función de la orientación de la muestra. La Figura 35 presenta el corte longitudinal y transversal de la muestra tras haber sido atacada con el reactivo Kroll, donde se observa la elevada deformación que han sufrido los granos tras el proceso de cold drawn y un comienzo de recristalización provocado por un tratamiento térmico de annealing.



**Figura 35:** Metalografía de la aleación Ti6Al4V ELI 4. A) Corte transversal. B) Corte longitudinal.

Las propiedades mecánicas y composición química de la aleación, de acuerdo a los certificados del fabricante, se presentan en la Tabla 4. En esta misma tabla se incluyen las propiedades mecánicas y la composición química que debe de cumplir un Ti6Al4V ELI según la norma UNS-56401. Esta elevada deformación en frío permite reducir el tamaño de grano, endurecer la aleación e incrementar las propiedades mecánicas. Mientras que el tratamiento térmico permite aliviar tensiones residuales, incrementar la tenacidad y resistencia a fatiga de la aleación (ASM Handbook Vol.2). El cambio de propiedades mecánicas se debe a la modificación de la microestructura, producida por una deformación plástica realizada a través de procesos mecánicos.

**Tabla 4:** Propiedades mecánicas y composición química del Ti6Al4V ELI.

	Propiedades mecánicas			Composición química (% peso)						
	Resistencia a la tracción (MPa)	Límite elástico (MPa)	$\epsilon$ (%)	Al	V	O	Fe	C	N	H
<b>Aleación de estudio</b>	1124	1020	21	6.0	4.0	0.12	0.18	0.03	0.01	>0.01
<b>Ti6Al4V ELI (UNS R56401)</b>	830-896	760-827	15	5.5-6.8	3.5-4.5	0.13 max	0.25 max	0.08 max	0.05 max	0.01 Max

#### **4.4 Fase 2: Obtención y puesta a punto del proceso de anodizado electroquímico para la obtención de un recubrimiento de nanotubos en aleaciones de titanio**

En este apartado se definen los diferentes equipos empleados, las problemáticas y las soluciones propuestas durante el desarrollo del ensayo y los parámetros de proceso seleccionados para el anodizado electroquímico. Se han realizado una serie de pruebas para conocer si la metodología experimental propuesta en la bibliografía consultada permite obtener una capa de óxido de titanio con morfología de nanotubos.

El anodizado electroquímico, para la formación de los nanotubos, se ha realizado con una configuración convencional de dos electrodos: la aleación de titanio como electrodo de trabajo y el acero 316L como contra-electrodo. Los ensayos se llevaron a cabo utilizando una fuente de alimentación “DC Power Supply SM 400 - AR – 8” de Delta Elektronika, empleándose diferentes potenciales de trabajo y electrolitos.

##### Primera prueba experimental

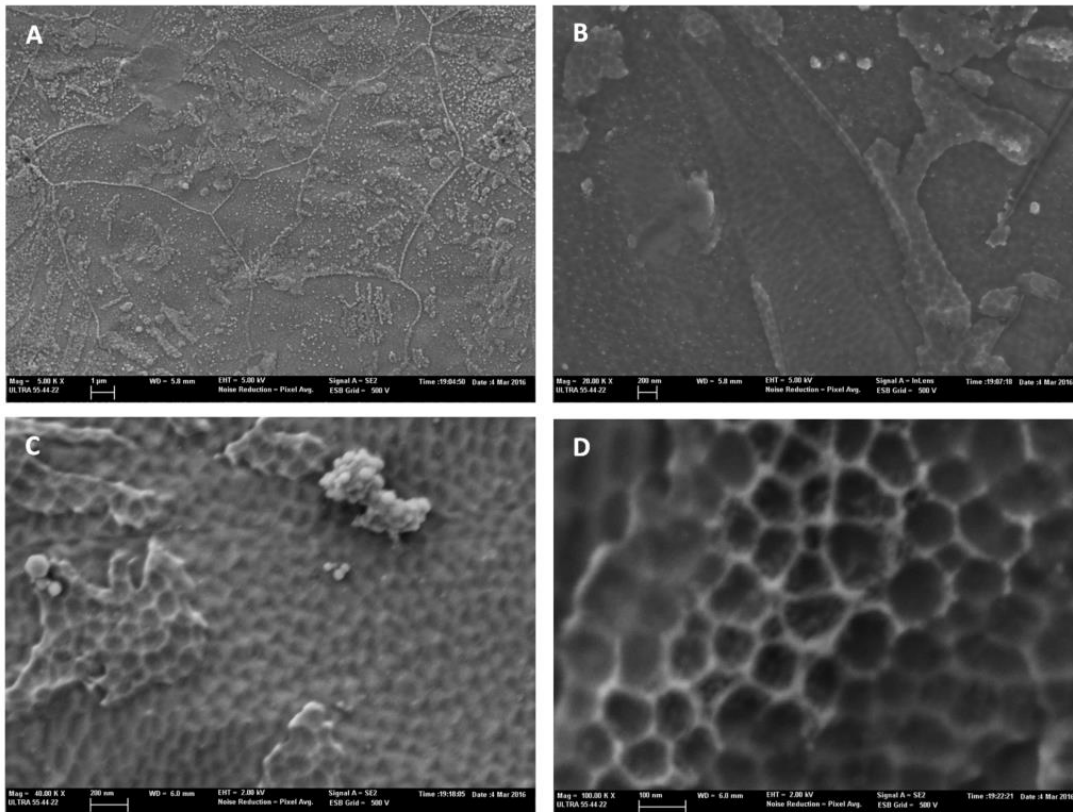
Se emplearon probetas de titanio CP Grado 2 para comprobar tanto el montaje como los parámetros de proceso seleccionados. Tras la limpieza del implante con agua destilada y secada con aire caliente, se procedió al corte con disco y al lavado con ultrasonidos, en agua destilada, durante 10 minutos. En la Tabla 5 aparece descrita la configuración empleada en esta prueba. Se realizaron tres muestras a diferentes voltajes para observar la influencia que tiene este parámetro de proceso en el diámetro de los nanotubos.

**Tabla 5:** Parámetros de anodizado electroquímico de la segunda prueba.

<b>Electrolito</b>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (1M) + 0,8% en peso NaF	<b>Voltaje muestra 3</b>	35 (V)
<b>pH</b>	3,04	<b>Intensidad máxima</b>	0.25 (A)
<b>Tiempo de anodizado</b>	60 min	<b>Agitación</b>	No
<b>Voltaje muestra 1</b>	15 (V)	<b>Decapado</b>	80 % en peso de HNO <sub>3</sub> 1M y 20% de HF 1M
<b>Voltaje muestra 2</b>	25 (V)		
<b>Voltaje muestra 3</b>	35 (V)	<b>Material</b>	Ti CP Grado 2

En la Figura 36A, referida a la muestra 1, se observa un crecimiento de una capa de óxido de titanio en el borde grano. También se puede observar, Fig. 36C, un crecimiento de óxido con morfología globular. En las imágenes tomadas a 20.000 x se empieza a apreciar que toda la superficie presenta nanocavidades. Mediante el programa “Image J” se ha medido el diámetro y la anchura de varias cavidades para conocer sus dimensiones. El diámetro medio estas nanocavidades es de 119 nm, mientras que el espesor es de 18 nm.





**Figura 36:** Ti CP Grado 2 anodizado electroquímico a 15V y 60 min. (A) Superficie a 5000 x. (B) Superficie a 20000 x. (C) Superficie a 40000 x. (D) Superficie a 100000 x.

Se supone que estas nanocavidades se han producido porque la capa de nanotubos se ha delaminado por efecto del corte con disco. La operación de corte provoca vibraciones y deformaciones sobre el cilindro, haciendo que la capa de nanotubos se desprenda y dejando la superficie con nanocavidades. El carácter cerámico de la capa de nanotubos hace que presente diferencias entre el módulo elástico y coeficiente de expansión térmica al compararlo con el sustrato de titanio, produciéndose la delaminación.

**Tabla 6:** Muestra 1, morfología de las nanocavidades.

Diámetro de las nanocavidades	
Mediciones	14
Media	118,6 nm
Desviación estándar	25,7 nm
Mínimo	147,7 nm
Máximo	135,1 nm
Moda	101,6 nm
Anchura de las nanocavidades	
Mediciones	14
Media	18,4 nm
Desviación estándar	5,3 nm
Mínimo	13,0 nm
Máximo	30,7
Moda	13,0 nm

En la Figura 37 se muestra la superficie anodizada de la muestra 2, donde se observa la formación de la de capa óxido con morfología de nanotubos. La limpieza con agua destilada y ultrasonidos ha permitido eliminar la capa de óxido de titanio amorfa, que se genera por encima de la capa de nanotubos. Al igual que sucedía con la muestra 1, hay zonas donde se ha desprendido la capa de nanotubos, pero en menor medida que la muestra anterior. En las Figura 37C, D y E se aprecia una zona en la que se ha desprendido la capa de nanotubos y donde es posible observar las nanocavidades.

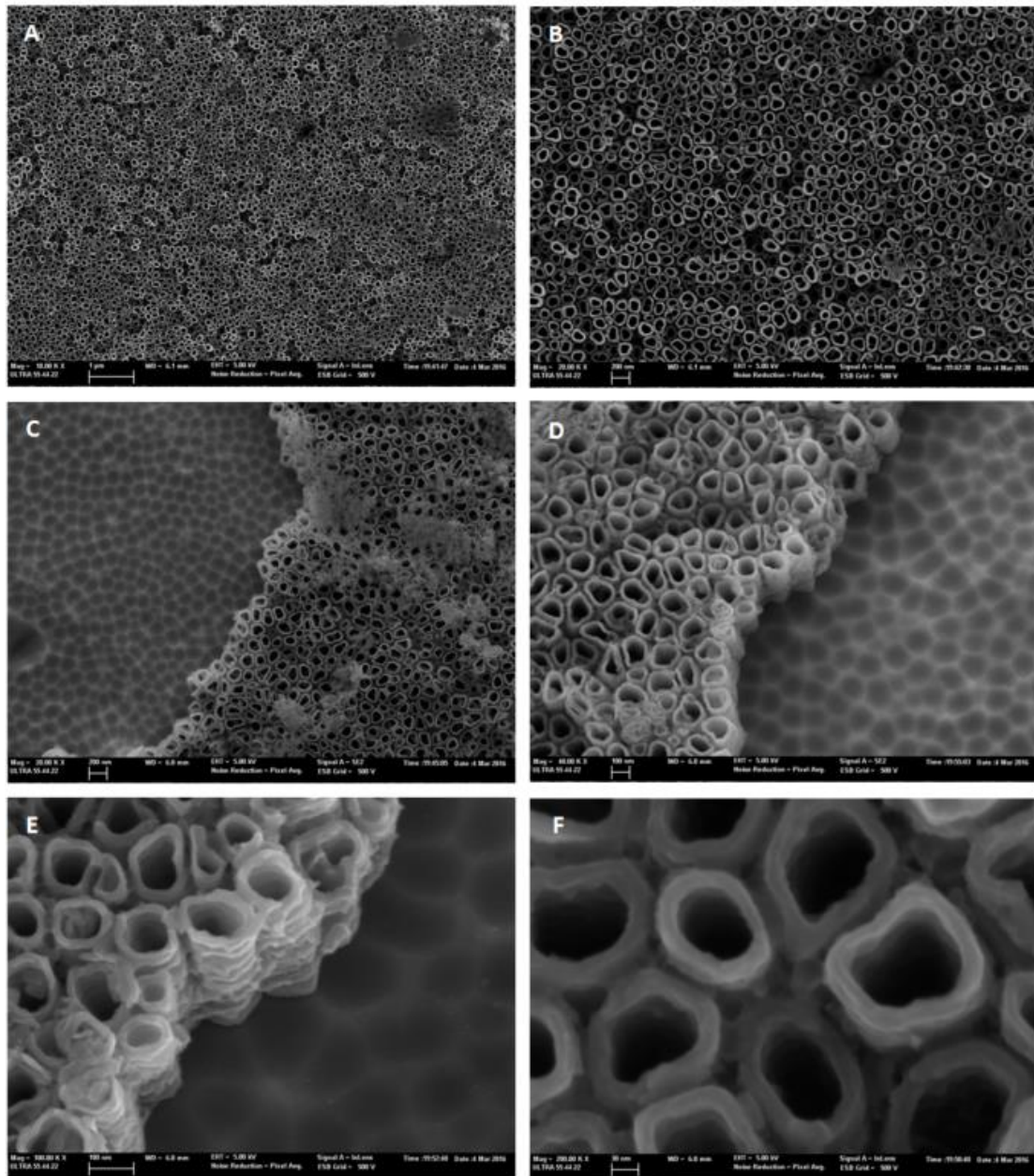
**Tabla 7:** Muestra 2, morfología de las nanocavidades.

Diámetro de las nanocavidades	
Mediciones	14
Media	103,3 nm
Desviación estándar	18,1 nm
Mínimo	66,0 nm
Máximo	128,2 nm
Moda	96,6 nm
Anchura crestas nanocavidades	
Mediciones	14
Media	31,6 nm
Desviación estándar	5,2 nm
Mínimo	23,0 nm
Máximo	37,8
Moda	30,8 nm

**Tabla 8:** Muestra 2, morfología de los nanotubos.

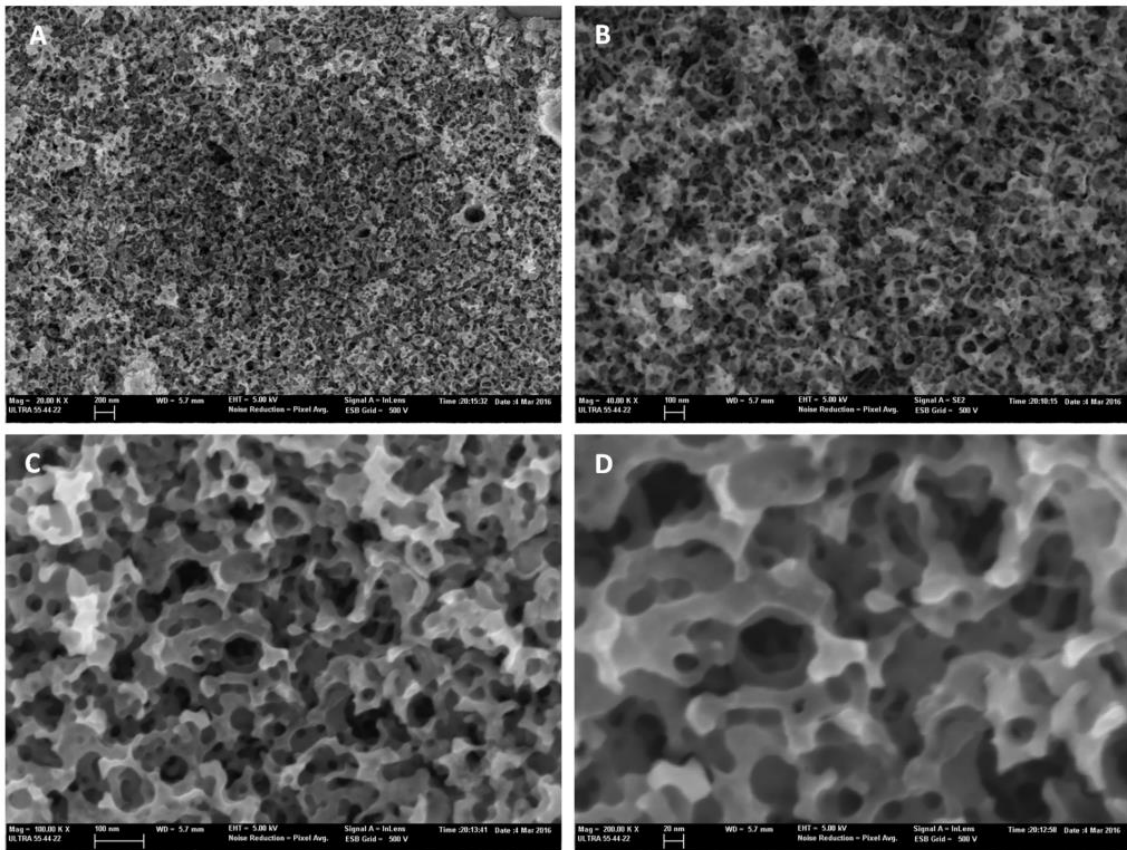
Diámetro de los nanotubos	
Mediciones	14
Media	103,4 nm
Desviación estándar	23,6 nm
Mínimo	59,0 nm
Máximo	134,2 nm
Moda	96,0 nm
Anchura pared nanotubos	
Mediciones	14
Media	21,0 nm
Desviación estándar	4,5 nm
Mínimo	14,1 nm
Máximo	30,9 nm
Moda	14,1 nm

Se han medido el diámetro y anchura de varias nanocavidades y nanotubos. Los resultados obtenidos, resumidos en la Tabla 7 y 8, muestran que las nanocavidades y los nanotubos comparten el mismo diámetro medio, respaldando la hipótesis de la delaminación de la capa de óxido con morfología nanotubular. En cuanto a las medidas tomadas de la anchura de las crestas de las nanocavidades son un 33% superiores al espesor de las paredes de los nanotubos. La morfología de los nanotubos de titanio obtenida en esta prueba se caracteriza por tener un diámetro medio exterior de 103 nm, un espesor medio de pared de 21nm y una longitud media de 150 nm.



**Figura 37:** Ti CP Grado 2 anodizado electroquímico a 25V y 60 min. (A) Superficie a 10000 x. (B) Superficie a 20000 x. (C) Superficie a 20000 x. (D) Superficie a 40000 x. (E) Superficie a 100000 x. (F) Superficie a 200000 x.

En la Figura 38 se muestra la superficie anodizada de la muestra 3, donde se observa una capa de óxido con morfología heterogénea producida por el colapso de los nanotubos. La capa de óxido de titanio se caracteriza por una gran cantidad de irregularidades, que le proporcionarán una nanorugosidad muy elevada.



**Figura 38:** Ti CP Grado 2 anodizado electroquímico a 35V y 60 min. (A) Superficie a 20000 x. (B) Superficie a 40000 x. (C) Superficie a 100000 x. (D) Superficie a 200000 x.

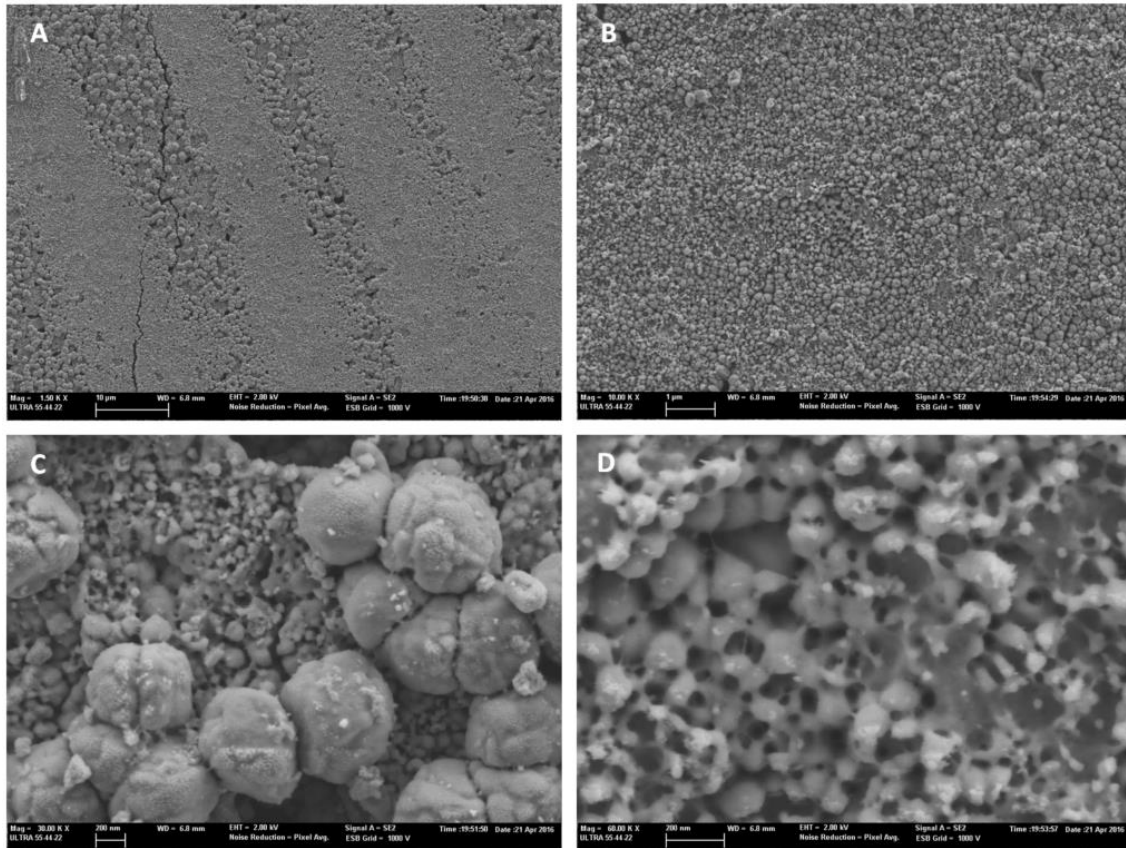
### Segunda prueba experimental

Se optó por no cortar, ni limpiar con ultrasonidos para evitar el defecto de delaminación de la capa de óxido. Se ensayó, también, la aleación de Ti6Al4V ELI para observar la influencia que tenían distintos parámetros del anodizado sobre la formación de nanotubos. En la Tabla 9 aparece descrita la configuración empleada en esta prueba para las diferentes aleaciones estudiadas.

**Tabla 9:** Parámetros de anodizado electroquímico de la segunda prueba.

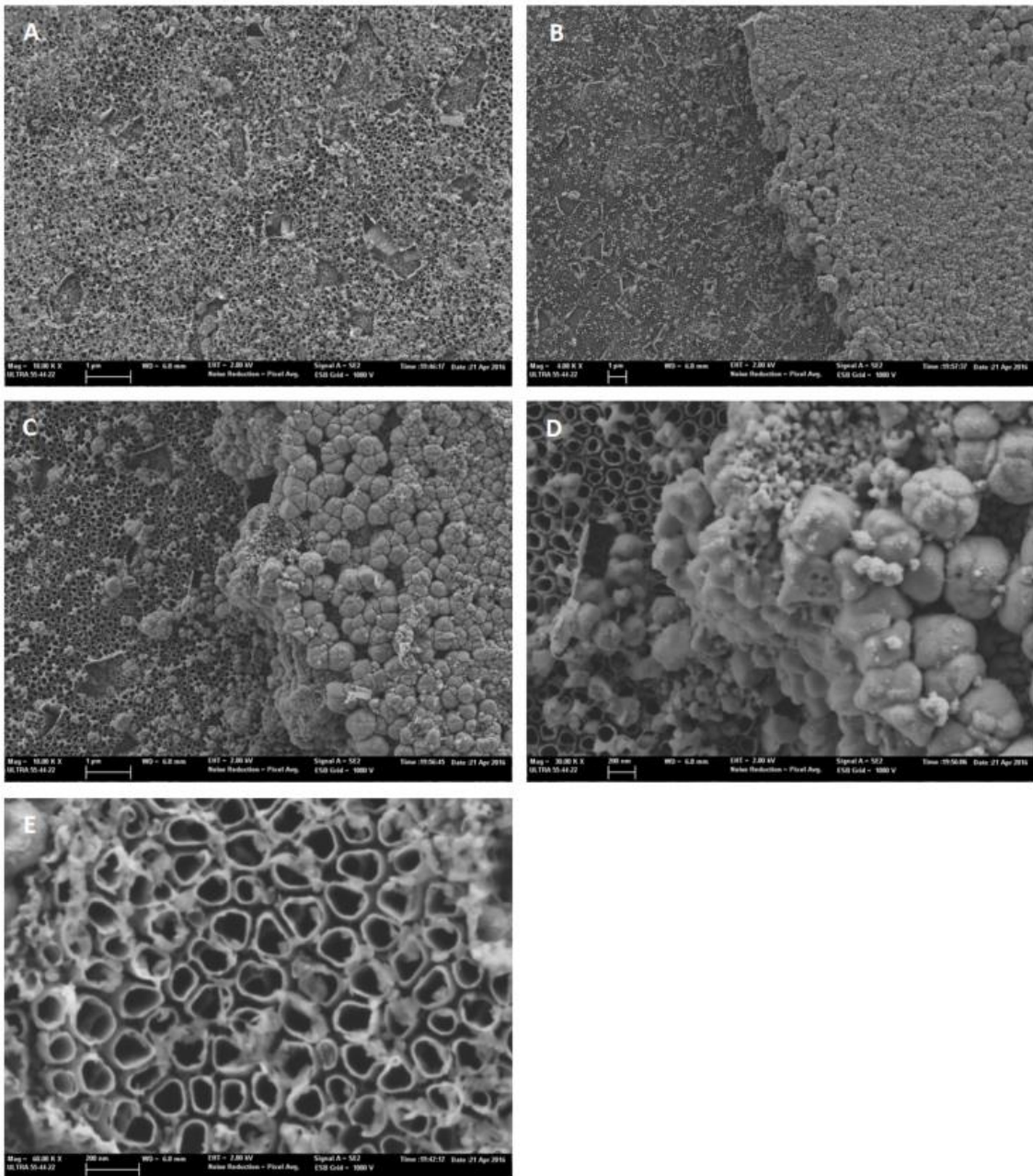
<b>Material</b>	Ti6Al4V ELI	<b>pH</b>	3,60
<b>Electrolito</b>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (1M) + 0,8% en peso NaF	<b>Agitación</b>	No
<b>Tiempo de anodizado</b>	60 min	<b>Decapado</b>	80 % en peso de HNO <sub>3</sub> 1M y 20% de HF 1M
<b>Voltaje muestra 1</b>	15 (V)		
<b>Voltaje muestra 2</b>	25 (V)	<b>Voltaje muestra 4</b>	45 (V)
<b>Voltaje muestra 3</b>	35 (V)	<b>Voltaje muestra 5</b>	90 (V)

Se ensayaron diferentes voltajes para poder comparar la morfología de los nanotubos con los obtenidos en la aleación de Ti CP Grado 2. Se observó que, tras el proceso de anodizado y posterior limpieza con agua destilada y secado, crecía una capa de óxido de titanio en la superficie de la probeta, coloreándola.



**Figura 39:** Muestra 1 de Ti6Al4V ELI zona con capa amorfa y globular de TiO<sub>2</sub>. (A) Superficie a 1500 x. (B) Superficie a 10000 x. (C) Superficie a 30000 x. (D) Superficie a 60000 x.

En la Figura 39A se observa como una capa de óxido de titanio cubre la superficie de la muestra, tapando los nanotubos producidos en el proceso de anodizado electroquímico. Esta capa de óxido presenta un elevado espesor, haciendo que esta se fracture por diferencia de tensiones. También se puede observar que la capa de óxido ha comenzado con un crecimiento globular de un tamaño cercano a 100 nm, el cual se presupone que crece a partir de los nanotubos, y continuando con un crecimiento de la capa de óxido de titanio con tamaño de 400 nm.



**Figura 40:** Muestra 2 de Ti6Al4V ELI zona con nanotubos. (A) Superficie a 10000 x. (B) Superficie a 4000 x. (C) Superficie a 10000 x. (D) Superficie a 30000 x. (E) Superficie a 60000 x.

En la Figura 40B, C y D se observa que la capa compacta y globular de óxido de titanio crece encima de la superficie de nanotubos, esta capa presenta un espesor cercano a  $1,5 \mu\text{m}$ . La superficie de nanotubos pertenece a la zona con un acabado pulido, que puede verse en la Figura 40E, mientras que la capa compacta de óxido es la parte opaca de la muestra. Al contrario que sucedía en la primera prueba, Figura 37, la superficie de nanotubos se encuentra contaminada y se debe mejorar el proceso de limpieza, empleando la metodología comentada anteriormente.

Se han medido el diámetro y anchura de varios nanotubos. Los resultados obtenidos, resumidos en la Tabla 10, muestran que los nanotubos presentan un diámetro medio de 135 nm, un espesor medio de pared de 15 nm. Si se compara con la morfología y dimensiones de los nanotubos obtenidos en las muestras Ti CP Grado, se observa que las aleaciones de Ti6Al4V presentan un mayor diámetro y menor espesor de pared, así como, una mayor distancia y huecos entre los nanotubos. Estas diferencias en la morfología pueden ser debidas a las diferentes fases existentes,  $\alpha$  para el caso de Ti CP y  $\alpha+\beta$  para el Ti6Al4V que presentarán distintas tasas de disolución.

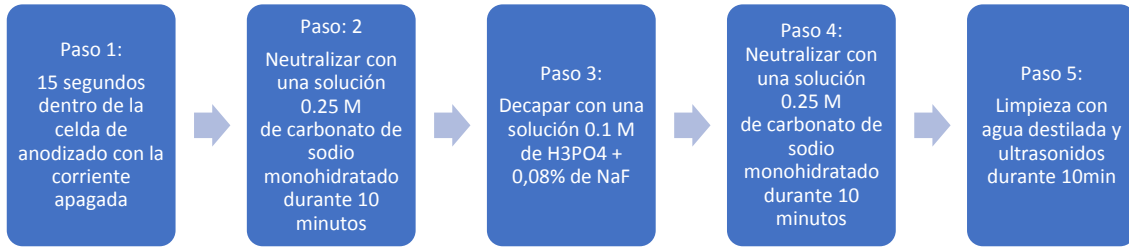
En esta ocasión no ha sido posible medir la longitud de los nanotubos porque la capa no se ha delaminado, respaldando la hipótesis de que el proceso de corte con disco introduce tensiones residuales que provocan el fallo o delaminación del recubrimiento nanotubular.

**Tabla 10:** Prueba 3, muestra 2 Ti6Al4V. Morfología de los nanotubos.

Diámetro de las nanotubos	
Mediciones	14
Media	135,2 nm
Desviación estándar	36,3 nm
Mínimo	21,9 nm
Máximo	172,7 nm
Moda	122,5 nm
Anchura pared nanotubos	
Mediciones	14
Media	14,8 nm
Desviación estándar	2,5 nm
Mínimo	10,1 nm
Máximo	17,8 nm
Moda	14,0 nm

### Tercera prueba experimental

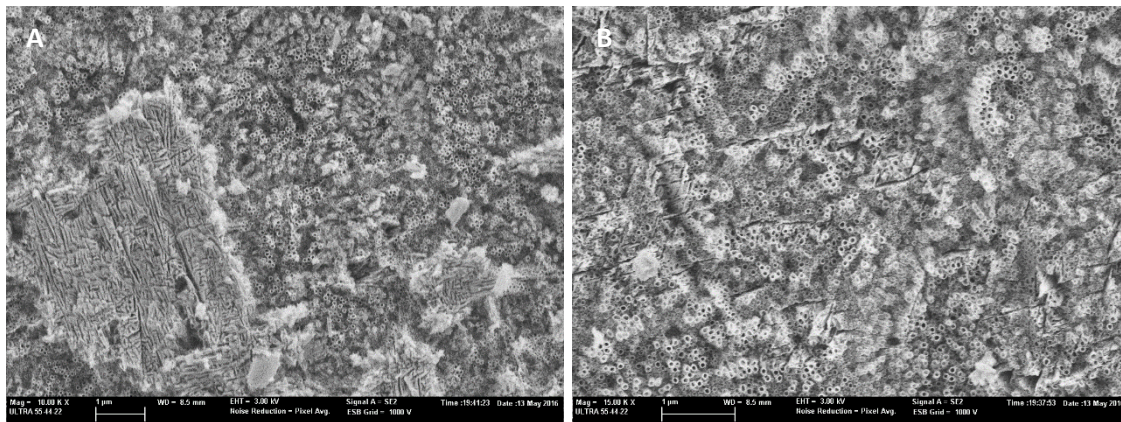
En la tercera prueba se realizó el proceso de desactivación del electrolito y lavado, descrito en el Figura 41, para evitar la formación de la capa de óxido que crece por encima de los nanotubos y los tapaba. Se ensayó la aleación Ti35Nb10Ta, para observar el comportamiento de ambas aleaciones durante el proceso de limpieza. En la Tabla 11 aparece descrita la configuración empleada en esta prueba para las diferentes aleaciones estudiadas.



**Figura 41:** Diagrama 1 proceso de limpieza tras el anodizado electroquímico.

**Tabla 11:** Parámetros de anodizado electroquímico de la segunda prueba.

<b>Material</b>	<b>Ti35Nb10Ta</b>	<b>Voltaje muestra 1</b>	15 (V)
<b>Electrolito</b>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (1M) + 0,8% en peso NaF	<b>Intensidad máxima</b>	0.25 (A)
<b>pH</b>	3,60	<b>Agitación</b>	No
<b>Tiempo de anodizado</b>	60 min	<b>Decapado</b>	80 % en peso de HNO <sub>3</sub> 1M y 20% de HF 1M



**Figura 42:** Ti35Nb10Ta zona con nanotubos. (A) Superficie a 10.000 x. (B) Superficie a 15.000 x.

Igual que sucedía en las probetas de Ti6Al4V ELI, de la prueba 2, la superficie de la probeta presenta algunas pequeñas zonas cubiertas con una capa de óxido. Pero el nuevo proceso de limpieza ha permitido eliminar resto de electrolito, reduciendo el crecimiento de la capa de óxido en toda la superficie y permitiendo observar los nanotubos en las aleaciones de Ti-35Nb-10Ta.



Para posteriores pruebas se eliminará el decapado en las aleaciones Ti35Nb10Ta, ya que es demasiado agresivo y modifica bastante la rugosidad superficial, tal y como se ha podido observar experimentalmente durante la preparación de las muestras.

### Conclusiones

Operaciones posteriores de corte con disco generan tensiones que provocan que la capa de óxido de titanio se delamine. Los restos de electrolito producen una capa de óxido de titanio que cubre la capa con morfología nanotubular. La morfología de nanotubos depende de los parámetros de anodizado y de la aleación empleada.

Para eliminar los restos de electrolito y evitar la formación de la capa densa de óxido de titanio, se propone que el proceso de limpieza a emplear sea el empleado en la tercera prueba experimental y como aparece descrito en la Figura 42. A continuación se describe este proceso de limpieza y sus principales ventajas:

- El Paso 1 permite, una vez apagada la fuente de alimentación, eliminar por medición de la disolución química la posible capa de óxido formada por corrientes residuales presentes en la muestra.
- El Paso 2 neutraliza el electrolito que puede quedar ocluido en el interior de los nanotubos. Este puede reaccionar con el titanio, liberando cationes del metal que pueden interaccionar con el oxígeno del ambiente y generar una capa de óxido.
- El Paso 3 permite eliminar, por medio de disolución química diluida, el posible óxido formado en la superficie en el Paso 2.
- Los Pasos 4 y 5 eliminan la disolución decapante diluida y limpian la muestra.

#### **4.5 Etapa 2.1: Caracterización microestructural del recubrimiento nanotubular**

Para el estudio microestructural del recubrimiento con morfología nanotubular las muestras se han estudiado, tras realizar el proceso de anodizado, en FESEM, DRX y TEM. El objetivo es identificar las fases presentes en el recubrimiento nanotubular de óxido de titanio, en función de la aleación de partida utilizada (Ti6Al4V ELI y Ti35Nb10Ta) y el tratamiento térmico empleado, para poder relacionarlo con las con la resistencia a la corrosión.

##### **4.5.1 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo**

La Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) permite mayor resolución y profundidad de campo que el SEM, permitiendo estudiar las muestras con morfología nanotubular con mayor detalle. El equipo utilizado ha sido el FESEM ULTRA 55 de Zeiss, siendo posible, con el programa abierto de tratamiento de imagen "ImageJ", medir el diámetro y espesor de los nanotubos a partir de las imágenes obtenidas en FESEM tras el tratamiento de anodizado electroquímico y también tras el tratamiento térmico.

##### **4.5.2 Difracción de rayos X**

Esta técnica no destructiva proporciona información sobre la estructura cristalina del recubrimiento nanotubular obtenido tras el proceso de oxidación anódica. El equipo empleado ha sido el difractómetro D8 AXS de Bruker, con fuente de Cu (K alfa) y filtro de Ni, operando en tensión eléctrica de 40 kV y corriente de 20 mA. El intervalo de barrido es de  $20 < 2\theta < 120$  con pasos de 0.03. Conseguidos los espectros de todas las muestras, en función del material de partida (Ti6Al4V ELI, Ti35Nb10Ta) y el tratamiento superficial (desbastado, anodizado o anodizado con tratamiento térmico) se procedió a la indexación de todas las fases de la aleación de titanio ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\alpha''$  y  $\omega$ ) y se realizó la búsqueda de las diferentes estructuras cristalinas del óxido de titanio (amorfa, anatasa, rutilo y brookita).

##### **4.5.3 Microscopía de transmisión de electrones**

Las muestras para el estudio de TEM se podrán obtener por delaminación del recubrimiento de nanotubos. Dado que el espesor del recubrimiento nanotubular es inferior en longitud a 600 nm, no será necesario realizar el corte mediante "Ion Milling" para adelgazar la muestra ya que al desprenderla su espesor será inferior. Empleando un bisturí se procederá a realizar el delaminado pasando la cuchilla sobre la muestra de titanio anodizada. La muestra de titanio estará colocada encima de una rejilla de cobre filmada con carbono. Se realizarán

imágenes en “Bright Field”, patrones de difracción de electrones de área seleccionada (SADP) con el objeto de confirmar si existe estructura cristalina de los óxidos.

Adicionalmente, se obtendrán imágenes de ultra alta resolución para confirmar si existen planos cristalinos y se realizarán análisis químicos mediante EDS en modo barrido (STEM, Scanning Transmission Electron Microscope) para confirmar la composición química de los nanotubos.

El equipo empleado es el JEOL JEM 2100F instalado en el Servicio de Microscopía Electrónica de la Universitat Politècnica de Valencia. Este microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo (200 kV) está equipado con una unidad STEM y detectores de imagen de campo claro y campo oscuro, y detector de EDS.

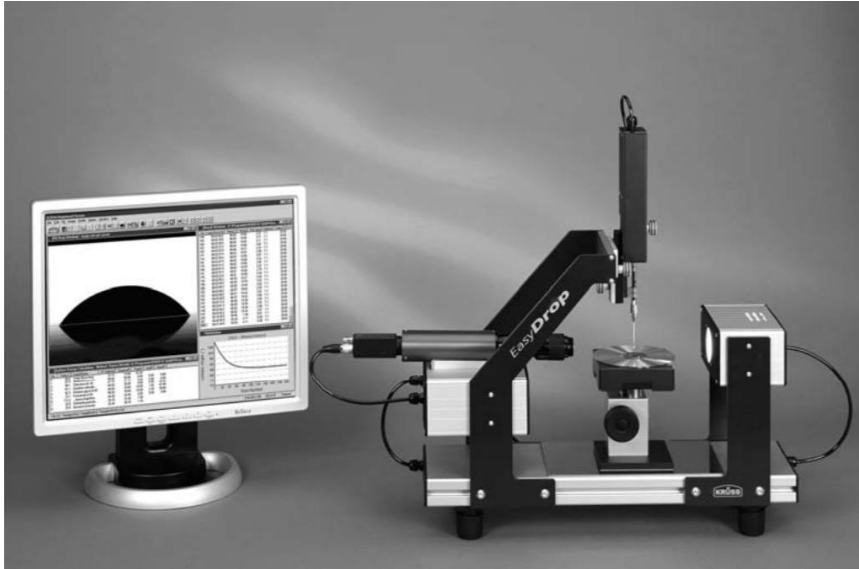
#### **4.6 Etapa 2.2: Caracterización de la rugosidad del recubrimiento de nanotubos**

La rugosidad superficial se analizó empleando un microscopio confocal (FRT CFM, FRT GmbH). Se empleó el objetivo de 20x NA 0.45 WD 1 mm con una resolución de 3 nm en el eje “z” y 1,23  $\mu\text{m}$  en los ejes “x” e “y”. La superficie máxima de análisis para esta configuración era de 960 x 720  $\mu\text{m}$ . Para cada una de las muestras se tomaron tres medidas, siguiendo las recomendaciones de la norma ISO 4287:1997. El análisis de los datos y la topografía se realizó empleando el software comercial FRT Mark III<sup>®</sup>.

#### **4.7 Etapa 2.3: Caracterización del ángulo de contacto y tensión superficial del recubrimiento de nanotubos**

El equipo empleado está formado por un sistema óptico, una unidad de dosificación automática y un software que permite medir el ángulo de contacto entre líquidos y sólidos. El estudio de los ángulos de contacto, formados por los cuatro líquidos patrón de diferente naturaleza y polaridad (Tabla 12), permite realizar un cálculo de la energía superficial del sustrato de Ti6Al4V ELI con diferentes acabados superficiales.

El equipo empleado para la medición del ángulo de contacto fue el goniómetro óptico, modelo “Easydrop Standard FM140” del fabricante KRÜSS GmbH. Los valores de ángulo de contacto fueron obtenidos del análisis geométrico de las imágenes de las gotas, empleando el software comercial “Drop Shape Analysis SW21”. Como mínimo se tomaron 10 medidas en cada uno de los acabados superficiales, obteniéndose su valor promedio.



**Figura 43:** Goniómetro óptico Easydrop Standard FM140.  
Fuente: KRÜSS GmbH.

Los líquidos patrón utilizados en este estudio fueron el agua purificada, diiodometano (99% pureza) suministrado por Acros Organics (Acros Organics, Geel, Bélgica) y la formamida (grado ACS) y glicerol (99% pureza) suministrados por Scharlau Chemie S.A (Scharlab S.L., Barcelona, España). Los ángulos de contacto de los cuatro líquidos empleados aparecen recopilados en la Tabla 12.

**Tabla 12:** Características de los cuatro líquidos patrón.  
Fuente: Elaboración propia.

Líquido	$\gamma_L^d$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_L^p$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_L$ (mJ/m <sup>2</sup> )
Agua	22.0	50.2	72.2
Glicerol	34.0	30.0	64.0
Diiodometano	48.5	2.3	50.8
Formamida	32.3	26.0	58.3

$\gamma_L^d$  = Componente Dispersivo de la Energía Libre Superficial.

$\gamma_L^p$  = Componente Polar de la Energía Libre Superficial.

$\gamma_L$  = Energía Libre Superficial Total.

El método de cálculo utilizado para calcular la energía superficial ha sido el de Owens-Wendt, ecuación 39 (Owens y Wendt, 1969). Este método nos permite obtener información sobre la componente polar y dispersiva de la energía superficial.

$$\gamma_i \cdot (1 + \cos(\theta)) / 2(\gamma_i^d)^{1/2} = (\gamma_s^p)^{1/2} \cdot \left( (\gamma_i^p)^{1/2} / (\gamma_i^d)^{1/2} \right) + (\gamma_s^d)^{1/2}$$

$\gamma_l^d$  = Componente Dispersivo de la Energía Libre Superficial del líquido.  
 $\gamma_l^p$  = Componente Polar de la Energía Libre Superficial del líquido.  
 $\gamma_s^d$  = Componente Dispersivo de la Energía Libre Superficial de la superficie.  
 $\gamma_s^p$  = Componente Polar de la Energía Libre Superficial de la superficie.  
 $\theta$  = Ángulo de contacto.

Ecuación 39: Energía superficial método Owens-Wendt  
Fuente: Owens y Wendt, 1969

En esta ecuación,  $\theta$  es el ángulo de contacto,  $\gamma_l$  es la tensión superficial del líquido y  $\gamma_s$  es la tensión superficial del sólido o energía libre superficial. Como ya se ha dicho, los términos con los subíndices “d” y “p” se refieren a las contribuciones dispersiva y polar de cada fase. Se distingue fácilmente la forma de la ecuación matemática, del tipo “ $y=a+b \cdot x$ ”. Así, puede representarse “ $(\gamma_l^p)^{1/2}/(\gamma_l^d)^{1/2}$ ” frente a “ $\gamma_l(1+\cos \theta)/2(\gamma_l^d)^{1/2}$ ”. La pendiente de la recta obtenida será  $(\gamma_s^p)^{1/2}$ , mientras que aquel punto del eje “y” que intercepte a dicha recta será  $(\gamma_s^d)^{1/2}$ . La energía libre superficial total será la suma de estas dos componentes.

En la caracterización de las aleaciones de Ti6Al4V ELI En se estudiará la superficie grabada con ácido con el objetivo de compararlos con las superficies pulidas y con nanotubos. El tratamiento de grabado ácido se emplea comercialmente en los implantes para incrementar su rugosidad y mejorar la adhesión celular (C. Pypen *et al.* 1997; D. Cochran *et al.* 1998; C. Aparicio *et al.* 2011). Las muestras grabadas con ácido se obtendrán mediante un proceso que consta de dos etapas de ataque químico. En la primera etapa las muestras se sumergirán en HF, para eliminar la capa nativa de óxido de titanio de la superficie. Una vez neutralizado el HF empleando una limpieza en un baño básico y lavado con agua pura, se sumergirán en un segundo medio ácido compuesto por HCl y HF para atacar la superficie y dotarla de una microporosidad.

Todas las muestras fueron almacenadas en la oscuridad durante un periodo de dos semanas, con el objetivo de evitar la superhidrofobicidad fotoinducida de las superficies de óxido de titanio (Wang *et al.*, 1997), de esta forma se simulaban las condiciones de almacenaje de un implante comercial. Tras evaluar el ángulo de contacto de las muestras almacenadas en la oscuridad varias de ellas se irradiaron con luz ultravioleta. El equipo empleado fue una lámpara UV de mercurio de alta presión modelo UVASPOT 1000RF2 de 1000 W de potencia y 350 nm de longitud de onda, del fabricante Honle UV Technology. Las muestras fueron sometidas a diferentes tiempos de exposición 10min, 30min y 60min.

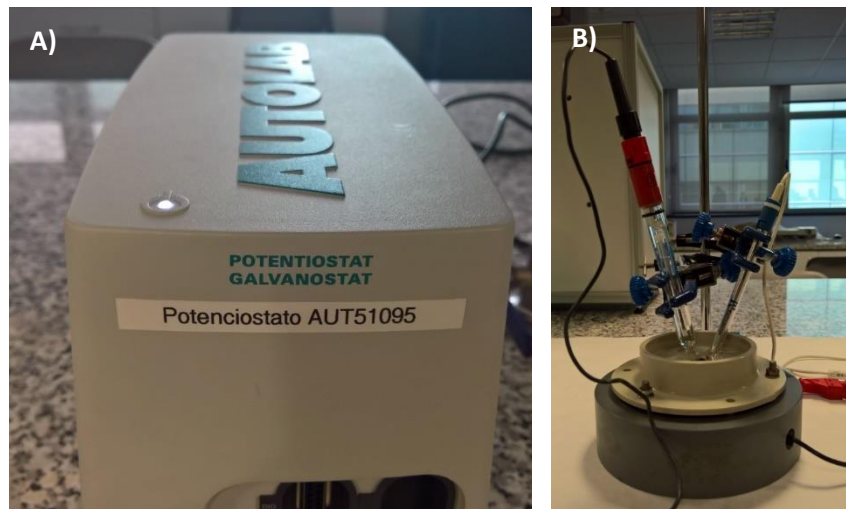
Las mediciones del ángulo de contacto permitirán estudiar la influencia de la aleación de titanio de partida y el acabado superficial (desbastado, grabado ácido y anodizado) en el comportamiento de la mojabilidad del material.

#### **4.8 Fase 3: Caracterización electroquímica del recubrimiento de nanotubos**

El conocimiento de la naturaleza de la película pasiva es un prerequisite indispensable para entender las propiedades corrosivas de los metales. 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.

El conocimiento de la naturaleza de la película pasiva es un prerequisite indispensable para entender las propiedades corrosivas de los implantes. La estabilidad electroquímica se evaluará mediante los ensayos de potencial del circuito abierto, la espectroscopía de impedancia electroquímica y la polarización potenciodinámicos.

El equipo empleado para la evaluación de la resistencia a la corrosión, en función de su composición, voltaje y tiempo de anodizado será un Potenciostato Galvanostato (Metrohm Autolab S.V., Type: PGSTAT204, S/N: AUT51095).



**Figura 44:** Equipo empleado para los ensayos de corrosión. A) Potenciostato Galvanostato. B) Montaje experimental de la celda de corrosión.

##### **4.8.1 Puesta a punto del ensayo de corrosión electroquímico**

En este apartado se define los diferentes equipos empleados y los procedimientos de ensayo propuesto para la caracterización electroquímica de las superficies de las aleaciones de titanio. Se han realizado dos ensayos de corrosión electroquímica para conocer si existe una diferencia entre los dos procedimientos experimentales planteados, con el objetivo de conocer cuál de ellos permitirá realizar una caracterización más precisa de la capa de óxido con morfología nanotubular.

El ensayo de corrosión electroquímica se ha realizado con una configuración convencional de tres electrodos:

- Como electrodo de trabajo se ha empleado la aleación de Ti6Al4V ELI con morfología nanotubular (anodizado a 15V y 45 minutos).
- Como contraelectrodo se ha empleado el electrodo modelo M241Pt de Radiometer Analytucak.
- Como electrodo de referencia se ha empleado el electrodo de Ag/AgCl 3M KAg modelo 6.0726.100 de Metrohm.

Los ensayos se llevaron a cabo utilizando un potencióstato-galvanostato (Metrohm Autolab S.V., Type: PGSTAT204, S/N: AUT51095). Las muestras de titanio se montaron en una celda donde la superficie expuesta presentaba un área de 0,75 cm<sup>2</sup>, el electrolito empleado para los ensayos de corrosión era una disolución 1M NaCl a temperatura ambiente.

#### Primer procedimiento experimental

El primer procedimiento experimental consta de tres etapas, las cuales aparecen descritas a continuación:

1. **OCP:** El potencial a circuito abierto se deja estabilizar hasta un tiempo máximo de 1 hora o una diferencia de potencial (dE/dt) de  $1 \times 10^{-9}$  V/s.
2. **Polarización rama catódica:** Los ensayos de polarización empezaron en la rama catódica desde OCP hasta -1 V, con una velocidad de escaneo de 2 mV/s y con un paso de -2 mV/s.
3. **Polarización rama anódica:** Los ensayos de polarización en la rama anódica empieza con una limpieza catódica de -1V durante 5 segundos. Posteriormente, el ensayo comienza con el potencial de -1 V hasta 2 V, con una velocidad de escaneo de 2 mV/s y con un paso de -2 mV/s.

#### Segundo procedimiento experimental

En el segundo procedimiento experimental se decide eliminar la rama catódica y la limpieza catódica de cinco segundos. El motivo principal por el cual se eliminan estos pasos del procedimiento es evitar reducir la capa de TiO<sub>2</sub> con morfología nanotubular. La reducción de este óxido puede tener un impacto en la resistencia a corrosión del material.

Por lo tanto, el segundo procedimiento experimental consta de dos etapas, las cuales aparecen descritas a continuación:

1. **OCP:** El potencial a circuito abierto se deja estabilizar hasta un tiempo máximo de 1 hora o una diferencia de potencial ( $dE/dt$ ) de  $1 \times 10^{-9}$  V/s.
2. **Polarización rama anódica:** El ensayo comienza con el potencial de OCP hasta 2 V, con una velocidad de escaneo de 2 mV/s y con un paso de -2 mV/s.

### Resultados de caracterización electroquímica

Los resultados de ambos procedimientos aparecen resumidos en la Tabla 13 y representados en el Figura 45. El Procedimiento 2 donde no se realiza la rama catódica, ni la limpieza catódica, presenta menores densidades de corriente que en los datos obtenidos el Procedimiento 1. Este mismo efecto se observa cuando se comparan los potenciales de corrosión entre ambos procedimientos, la  $E_{corr}$  cambia hacia un valor más noble en el segundo procedimiento si se compara con el primer procedimiento. Este efecto puede estar explicado por la reducción de la capa de óxido con morfología nanotubular, la cual se produce cuando se caracteriza el material en la rama catódica por la limpieza catódica. En ambos casos, se aplica un voltaje negativo a la muestra, haciendo que ésta se reduzca.

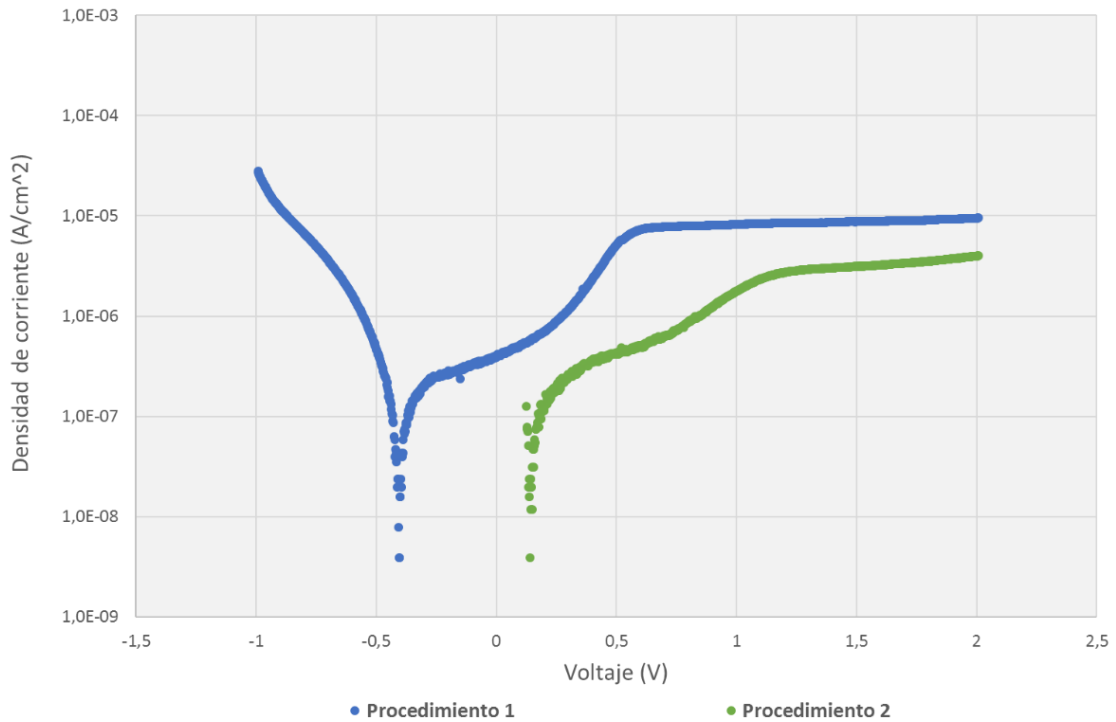
Por lo tanto, el procedimiento de caracterización electroquímica de las aleaciones de titanio debe de eliminar la rama catódica y la limpieza catódica para evitar alterar el óxido de titanio formado en la superficie de la muestra.

**Tabla 13:** Parámetros de corrosión de los gráficos de polarización

Muestra	$E_{corr}$ (V)	$I_{corr}$ (A)	PR ( $\Omega$ )	$I_{corr}$ 1V (A)	$I_{corr}$ 2V (A)
Procedimiento 1 Nanotubos Ti6Al4V	-0.410	$2.5 \times 10^{-7}$	$4.1 \times 10^5$	$6.4 \times 10^{-6}$	$7.4 \times 10^{-6}$
Procedimiento 2 Nanotubos Ti6Al4V	0.133	$5.0 \times 10^{-8}$	$3.1 \times 10^5$	$1.4 \times 10^{-6}$	$3.1 \times 10^{-6}$

$E_{corr}$  = Potencial de corrosión, PR = Resistencia a la polarización;  $I_{corr}$  = Corriente de pasivación.





**Figura 45:** Curvas de Tafel de la muestra Ti6Al4V en función del procedimiento experimental de corrosión empleado.

#### 4.8.2 Procedimiento ensayo de corrosión electroquímico

El equipo a utilizar será el potenciostato-galvanostato (Metrohm Autolab S.V., Type: PGSTAT204, S/N: AUT51095). El ensayo de corrosión electroquímica se realizará con una configuración convencional de tres electrodos:

- Como electrodo de trabajo se ha empleado la aleación de Ti6Al4V ELI con morfología nanotubular (anodizado a 15V y 45minutos).
- Como contraelectrodo se ha empleado el electrodo modelo M241Pt de Radiometer Analytucak.
- Como electrodo de referencia se ha empleado el electrodo de Ag/AgCl 3M KAg modelo 6.0726.100 de Metrohm.

El procedimiento experimental constará de tres etapas, las cuales aparecen descritas a continuación:

- 1. Potencial de circuito abierto:** El OCP se deja estabilizar hasta un tiempo máximo de 1 hora o una diferencia de potencial ( $dE/dt$ ) de  $1 \times 10^{-9}$  V/s, en una solución de 1M NaCl y realizados a una temperatura ambiente.
- 2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica:** La amplitud del potencial sinusoidal alterno aplicado será de 10 mV en el OCP. Los datos se tomarán con un rango de frecuencias desde los  $3 \times 10^{-3}$  hasta los  $10^5$  Hz, en una solución de 1M NaCl y realizados a una temperatura ambiente.
- 3. Polarización rama anódica:** El ensayo comenzará con el potencial de OCP hasta 3500 mV, con una velocidad de escaneo de 2 mV/S y con un paso de -2 mV/S, en una solución de 1M NaCl y realizados a una temperatura ambiente.

# **Capítulo 5**

## **Resultados**



### 5.1 Caracterización de las aleaciones pulvimetalúrgicas $\beta$ de titanio

El primer apartado de la presente Tesis Doctoral trata sobre la fabricación de aleaciones de Ti-35Nb-10Ta mediante técnicas pulvimetalúrgicas convencionales. El objetivo de apartado es exponer la influencia que presentan los parámetros pulvimetalúrgicos (temperatura máxima de sinterizado y tamaño de partícula de los polvos) en el proceso de densificación de las aleaciones.

Mediante el estudio de la densidad, porosidad y resistencia en verde, en función de su composición, se ha podido conocer el grado de compactabilidad de las diferentes aleaciones de titanio. La Tabla 14 recopila los datos de las pesadas y las mediciones dimensionales realizadas a todas las probetas. Así como los valores de la densidad y porosidad en verde obtenidos a partir de las ecuaciones 12 a la 18.

**Tabla 14:** Densidad en verde y porosidad de las probetas compactadas.

Composición	Ref.	P <sub>c</sub> (Mpa)	m <sub>p</sub> (gr)	Espesor (mm)	Longitud (mm)	Anchura (mm)	Volumen (m <sup>3</sup> )	$\rho_v$ (Kg/m <sup>3</sup> )	$\rho_{teórica}$ (Kg/m <sup>3</sup> )	Porosidad (%)
Ti35Nb10Ta Polvo Nb > 35 $\mu$ m	1	700	9,083	5,19	30,40	12,37	1952	4654	5921	21%
	2	700	9,138	5,16	30,34	12,33	1930	4734	5921	20%
	3	700	9,158	5,22	30,34	12,31	1950	4697	5921	21%
	4	700	9,153	5,25	30,37	12,29	1960	4671	5921	21%
	5	700	9,160	5,24	30,32	12,31	1956	4684	5921	21%
	6	700	9,150	5,22	30,33	12,34	1954	4683	5921	21%
	7	700	9,104	5,15	30,32	12,30	1921	4740	5921	20%
	8	700	9,150	5,22	30,34	12,30	1948	4697	5921	21%
	9	700	9,138	5,19	30,30	12,30	1934	4724	5921	20%
	10	700	9,148	5,24	30,28	12,31	1953	4684	5921	21%
	11	700	6,131	3,52	30,28	12,37	1318	4650	5922	21%
Ti35Nb10Ta Polvo Nb de 1- 5 $\mu$ m	12	700	9,112	5,19	30,33	12,42	1955	4661	5921	21%
	13	700	9,158	5,25	30,32	12,38	1971	4647	5921	22%
	14	700	9,161	5,22	30,3	12,43	1966	4660	5921	21%
	15	700	9,160	5,24	30,3	12,44	1975	4638	5921	22%
	16	700	9,129	5,21	30,29	12,41	1958	4661	5921	21%
	17	1464	9,128	4,93	30,27	12,48	1862	4901	5921	17%
	18	700	9,150	5,26	30,29	12,42	1979	4624	5921	22%
	19	700	9,284	5,32	30,31	12,43	2004	4632	5921	22%
	20	Ciclo interrum pido en la mitad	9,112	5,17	30,32	12,44	1950	4673	5922	21%
	21	700	9,149	5,22	30,32	12,43	1967	4651	5923	21%
	22	700	9,149	5,21	30,29	12,44	1963	4660	5924	21%
	23	700	9,155	5,24	30,3	12,40	1969	4650	5925	22%
	24	1464	9,065	4,85	30,36	12,43	1830	4953	5926	16%
	25	700	9,155	5,22	30,31	12,43	1967	4655	5927	21%
	26	700	9,147	5,21	30,28	12,42	1959	4668	5921	21%
	27	700	9,323	5,30	30,31	12,45	2000	4661	5921	21%

**Nota:**

P<sub>c</sub> = Presión de compactación

m<sub>p</sub> = Masa de las probetas compactadas

$\rho_v$  = Densidad en verde de las probetas compactadas

$\rho_{teo}$  = Densidad teórica de las probetas

Los valores de la desviación estándar de la porosidad en verde son bajos, indicando que el proceso de compactación, uniaxial en frío, ha sido homogéneo y presentando una reproducibilidad elevada entre las probetas con el mismo tamaño de polvo de niobio.

Es evidente que el valor de porosidad en verde depende de la presión de compactación y del tamaño de polvo de los elementos compactados. Estos factores influyen en los mecanismos de acoplamiento entre partículas y de deformación plástica, reduciendo el volumen de los huecos presentes en las piezas en verde. Las aleaciones en las que se ha empleado un tamaño de partícula de niobio menor presentan una porosidad en verde ligeramente superior. Son menos efectivos los mecanismos de llenado de la matriz y la plastificación en aquellas aleaciones que tienen menor tamaño de polvo.

Las Tablas 15 y 16 recopilan los datos de las pesadas y las mediciones dimensionales realizadas a todas las probetas. Con los datos de las Tabla 15 y 16 y las ecuaciones Arquímedes se han obtenido los valores de la densidad para las probetas sinterizadas (Tabla 17 y 18).

**Tabla 15:** Datos de las pesadas y las mediciones dimensionales de las probetas sinterizadas a 1300°C.

Composición de las probetas	Muestra	Espesor (mm)	Longitud (mm)	Anchura (mm)	Peso en seco (g)	Peso sumergido tras saturación (g)	Peso al aire (g)
Ti35Nb10Ta Polvo Nb > 35µm	1	4,94	28,81	11,62	9,0938	7,4846	9,1110
	2	4,94	28,81	11,70	9,1378	7,5183	9,1509
	3	4,96	28,78	11,71	9,1519	7,5295	9,1716
	4	4,98	28,77	11,66	9,1494	7,5275	9,1684
	5	4,96	28,75	11,71	9,1565	7,5344	9,1701
Ti35Nb10Ta Polvo Nb 1-5µm	12	4,93	28,52	11,56	9,1069	7,5226	9,1165
	13	4,97	28,52	11,54	9,1540	7,5587	9,1721
	14	4,98	28,52	11,54	9,1513	7,5583	9,1617
	15	4,95	28,55	11,56	9,1517	7,5581	9,1620
	16	4,95	28,48	11,48	9,1225	7,5329	9,1320
	24	4,46	29,55	11,95	9,0562	7,5235	9,0675
	25	4,97	28,47	11,43	9,1495	7,5569	9,1568
	26	4,93	28,5	11,61	9,1415	7,5503	9,1589
	27	5,05	28,46	11,61	9,3223	7,6978	9,3541

**Tabla 16:** Datos de las pesadas y las mediciones dimensionales de las probetas sinterizadas a 1350°C.

Composición de las probetas	Muestra	Espesor (mm)	Longitud (mm)	Anchura (mm)	Peso en seco (g)	Peso sumergido tras saturación (g)	Peso al aire (g)
Ti35Nb10Ta Polvo Nb > 35µm	6	4,93	28,66	11,57	9,0982	7,4975	9,1091
	7	4,95	28,61	11,60	9,1411	7,5330	9,1515
	8	4,94	28,71	11,62	9,1428	7,5360	9,1611
	9	4,95	28,68	11,68	9,1379	7,5364	9,1464
	10	4,91	28,65	11,63	9,1440	7,5380	9,1561
	11	3,32	28,77	11,58	6,1261	5,0504	6,1651
Ti35Nb10Ta Polvo Nb 1-5µm	17	4,46	28,53	12,03	9,1188	7,5752	9,1362
	18	4,91	28,41	11,57	9,1370	7,5461	9,1451
	19	5,01	28,40	11,56	9,2768	7,6725	9,3039
	20	4,92	28,46	11,55	9,1046	7,5256	9,1176
	21	4,95	28,57	11,58	9,1399	7,5555	9,1486
	22	4,95	28,40	11,53	9,1406	7,5555	9,1496
	23	4,94	28,43	11,53	9,1463	7,5611	9,1524

**Tabla 17:** Datos del ensayo densidad mediante la técnica de Arquímedes de las probetas sinterizadas a 1300°C.

Probetas sinterizadas a 1300°C										
Comp.	Prob.	$\rho_t$ (g/cm <sup>3</sup> )	$V_t$ (cm <sup>3</sup> )	$V_e$ (cm <sup>3</sup> )	$V_{op}$ (cm <sup>3</sup> )	$V_{ip}$ (cm <sup>3</sup> )	$P_a$ (%)	$P_c$ (%)	$\rho_e$ (cm <sup>3</sup> )	$\rho_r$ (%)
Ti35Nb10Ta Polvo aleante Nb > 35µm	1	5,92	1,536	1,609	0,017	0,056	1,07	4,56	5,65	95,44
	2	5,92	1,543	1,620	0,013	0,063	0,81	4,72	5,64	95,28
	3	5,92	1,546	1,622	0,020	0,057	1,21	4,74	5,64	95,27
	4	5,92	1,545	1,622	0,019	0,058	1,17	4,74	5,64	95,26
	5	5,92	1,546	1,622	0,014	0,062	0,84	4,67	5,64	95,33
Ti35Nb10Ta Polvo aleante Nb de 1-5µm	12	5,92	1,538	1,584	0,010	0,037	0,61	2,92	5,74	97,08
	13	5,92	1,546	1,595	0,018	0,031	1,14	3,10	5,73	96,90
	14	5,92	1,545	1,593	0,010	0,037	0,65	2,99	5,74	97,01
	15	5,92	1,546	1,594	0,010	0,038	0,64	3,02	5,74	96,98
	16	5,92	1,541	1,590	0,010	0,039	0,60	3,08	5,73	96,92
	24*	5,92	1,529	1,533	0,011	-0,008	0,74	0,21	5,91	99,79
	25	5,92	1,545	1,593	0,007	0,040	0,45	2,98	5,75	97,02
26	5,92	1,544	1,591	0,017	0,030	1,10	2,98	5,75	97,02	
27	5,92	1,574	1,625	0,032	0,018	1,96	3,09	5,74	96,91	

**Tabla 18:** Datos del ensayo densidad mediante la técnica de Arquímedes de las probetas sinterizadas a 1350°C.

Probetas sinterizadas a 1300°C										
Comp.	Prob.	$\rho_t$ (g/cm <sup>3</sup> )	$V_t$ (cm <sup>3</sup> )	$V_e$ (cm <sup>3</sup> )	$V_{op}$ (cm <sup>3</sup> )	$V_{ip}$ (cm <sup>3</sup> )	$P_a$ (%)	$P_c$ (%)	$\rho_e$ (cm <sup>3</sup> )	$\rho_r$ (%)
Ti35Nb10Ta Polvo Nb > 35µm	6	5,92	1,536	1,601	0,011	0,053	0,68	4,01	5,68	95,99
	7	5,92	1,544	1,608	0,010	0,054	0,65	4,00	5,69	96,00
	8	5,92	1,544	1,607	0,018	0,044	1,14	3,91	5,69	96,09
	9	5,92	1,543	1,602	0,008	0,050	0,53	3,64	5,71	96,36
	10	5,92	1,544	1,606	0,012	0,050	0,75	3,85	5,69	96,15
	11	5,92	1,536	1,601	0,011	0,053	0,68	4,01	5,68	95,99
Ti35Nb10Ta Polvo Nb 1-5µm	17*	5,92	1,540	1,544	0,017	-0,014	1,13	0,24	5,91	99,76
	18	5,92	1,543	1,591	0,008	0,040	0,51	3,01	5,74	96,99
	19	5,92	1,567	1,604	0,027	0,011	1,69	2,34	5,78	97,66
	20*	5,92	1,538	1,579	0,013	0,029	0,82	2,63	5,77	97,37
	21	5,92	1,544	1,584	0,009	0,032	0,55	2,58	5,77	97,42
	22	5,92	1,544	1,585	0,009	0,032	0,57	2,61	5,77	97,39
23	5,92	1,545	1,585	0,006	0,034	0,38	2,56	5,77	97,44	

\* Se eliminó para el cálculo las probetas 17, 20 y 24, ya que fueron compactadas, con presión de 1464 MPa, distinta al resto por un error humano.

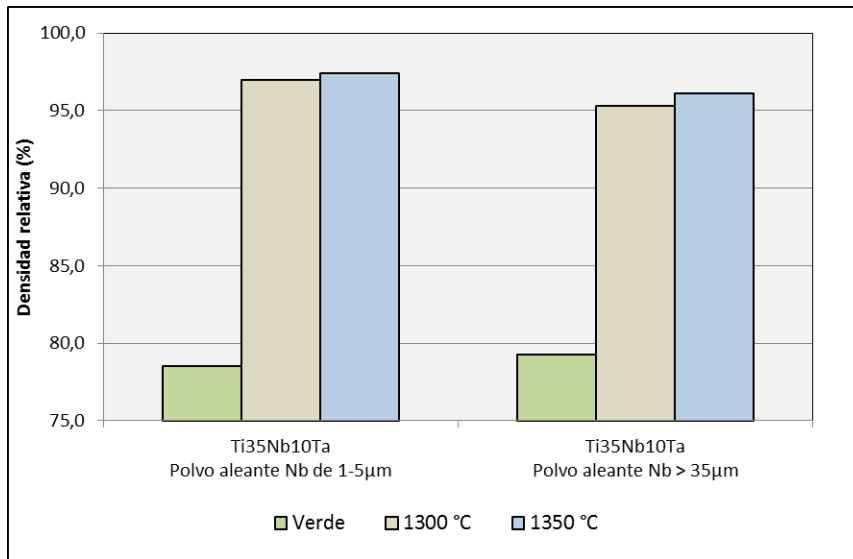
En la Tabla 19 se ha obtenido el valor promedio de la porosidad abierta, la densidad relativa de todas las probetas en función de su composición y la temperatura de sinterizado

**Tabla 19:** Valores promediados de la densidad relativa, de la porosidad abierta y porosidad cerrada en función del tamaño del polvo y temperatura de sinterizado.

Comp.	Temp. de sinterizado (°C)	$\rho_{rm}$ (%)	$\rho_{rm}$ en Verde (%)	$P_{am}$ (%)	$P_{cm}$ (%)
Ti35Nb10Ta Polvo Nb > 35µm	1300	95,31 ±0,07	79,32	1,02 ±0,19	4,69 ±0,11
	1350	96,13 ±0,14		1,23 ±0,19	3,87 ±0,14
Ti35Nb10Ta Polvo Nb 1-5µm	1300	96,68 ±0,06	78,54	0,89 ±0,50	3,02 ±0,06
	1350	97,38 ±0,22		0,75 ±0,44	2,62 ±0,22

Los valores de la desviación estándar de la densidad relativa y de la porosidad aparente son bajos, indicando que el proceso de sinterizado, a diferentes temperaturas, ha sido homogéneo y presentando una reproducibilidad elevada.

En la Figura 46 se observa que con la temperatura de sinterizado de 1350 °C se presentan, para los dos tamaños de partícula del polvo de niobio, valores de densidad superiores. Además, las aleaciones de Ti35Nb10Ta formuladas con un polvo de niobio con menor tamaño de partícula alcanzaron mayor densidad final, a pesar que la densidad en verde era inferior.



**Figura 46:** Evolución de la densidad relativa en función de la composición y temperatura de sinterizado.

Este hecho se debe a que la velocidad de redondeo del poro y su desconexión de la red de poros es una función directa y exponencial con la temperatura de sinterizado. El incremento de la temperatura de sinterizado mejora la etapa de densificación y de crecimiento de grano. En esta etapa las partículas independientes empiezan a perder su identidad, aumentando la densidad de la aleación. Por lo tanto, el aumento de la temperatura de sinterizado y el menor tamaño del polvo mejoran la difusión en el proceso de sinterizado, aumentando la densidad relativa de la aleación tras el sinterizado.

En la Tabla 19 se han obtenido los valores promedio de la contracción y los cambios dimensionales de las probetas en función de su composición y temperatura de sinterizado. Para el cálculo se han eliminado las probetas 17, 20 y 24, ya que estas fueron compactadas con presión de 1464 MPa, distinta al resto, por un error humano.



**Tabla 20:** Contracción de las diferentes aleaciones en función de tamaño de polvo y temperatura de sinterizado.

Composición	Temp. de sinterizado (°C)	Contracción volumétrica Promediada (%)
Ti35Nb10Ta Polvo Nb > 35µm	1300	14,55 ±0,59
	1350	15,47 ±0,59
Ti35Nb10Ta Polvo Nb 1-5µm	1300	17,04 ±0,43
	1350	17,58 ±0,43

En la Tabla 20 se observa que para la temperatura de sinterizado de 1350 °C, si se compara con la temperatura de sinterizado de 1300 °C, presenta valores de contracción superiores para las dos aleaciones estudiadas. Este aumento de contracción de las probetas aumenta el incremento de las uniones entre granos y produce la disminución del tamaño del poro. Este efecto también se reflejaba en una porosidad abierta y cerrada menor, así como con una densidad relativa superior, en las probetas sinterizadas a 1350 °C.

## 5.2 Caracterización mecánica de las aleaciones pulvimetalúrgicas β de titanio

Mediante la caracterización mecánica de las aleaciones es posible conocer la dependencia, de algunas de las propiedades del material, en función de los parámetros de fabricación del proceso pulvimetalúrgico. Los valores obtenidos de las diferentes propiedades del material de todas las probetas ensayadas a resistencia a flexión se recopilan en las Tablas 21 y 22.

**Tabla 21:** Resultados del ensayo de flexión para las aleaciones sinterizadas a 1300°C.

Probetas sinterizadas a 1300°C				
Composición	Muestra	Fuerza Máxima (N)	Desplazamiento Máximo (mm)	Resistencia a la Flexión (MPa)
Ti35Nb10Ta Polvo Nb > 35µm	1	5534	0,3538	644
	2	5504	0,4003	635
	3	7238	0,4468	831
	4	6463	0,4438	739
	5	6337	0,4302	725
Ti35Nb10Ta Polvo Nb 1-5µm	12	6884	0,4159	810
	13	6986	0,4245	808
	14	6805	0,3969	786
	15	6504	0,4193	759
	16	6694	0,4220	784
	24*	6205	0,6468	861
	25	7202	0,4411	843
	26	6944	0,4104	811
	27	7401	0,4304	824

**Tabla 22:** Resultados del ensayo de flexión para las aleaciones sinterizadas a 1350°C.

Probetas sinterizadas a 1350°C				
Composición	Muestra	Fuerza Máxima (N)	Desplazamiento Máximo (mm)	Resistencia a la Flexión (MPa)
Ti35Nb10Ta Polvo Nb > 35µm	6	7022	0,4681	824
	7	6166	0,3928	718
	8	7842	0,4222	912
	9	7372	0,4445	828
	10	7490	0,4519	885
	11	3235	0,4797	834
Ti35Nb10Ta Polvo Nb 1-5µm	17*	6284	0,5418	868
	18	7325	0,3993	869
	19	7400	0,4277	842
	20*	7094	0,4120	836
	21	7032	0,4122	818
	22	6782	0,3992	792
	23	6925	0,4244	814

\* Las probetas 17, 20 y 24 se han eliminado para el cálculo, ya que fue compactada con presiones superiores.

La Tabla 22 expresa el valor promedio de la resistencia a flexión de todas las probetas en función de su tamaño de partícula del polvo de niobio y temperatura de sinterizado. Los valores de la desviación estándar son bajos indicando que el proceso de sinterizado, a diferentes temperaturas, ha sido homogéneo y presentando una reproducibilidad elevada con el mismo tamaño de polvo.

**Tabla 23:** Valores promediados de la resistencia a la flexión y el módulo de flexión rectangular en función de la composición y temperatura de sinterizado.

Composición	Temp. de sinterizado (°C)	Resistencia a la Flexión media (MPa)
Ti35Nb10Ta Polvo Nb > 35µm	1300	715 ±80
	1350	834 ±80
Ti35Nb10Ta Polvo Nb 1-5µm	1300	803 ±26
	1350	827 ±29

Los datos obtenidos demuestran que el menor tamaño de partícula de los polvos elementales y la mayor temperatura de sinterizado permite obtener aleaciones con una elevada cantidad de fase  $\beta$  del titanio, obteniéndose valores de resistencia máxima a flexión cercanos a los 800 MPa. Es decir, en el caso de la aleación Ti-35Nb-10Ta la resistencia a flexión es inferior en las probetas que han sido sinterizadas a menor temperatura. La porosidad es un factor de concentrador de tensiones, que reduce la resistencia a flexión del material, por lo tanto, lo lógico es que a la misma composición y mayor porosidad se obtuviera menor resistencia a la flexión.

Las Tablas 24 y 25 recopilan los datos y los valores obtenidos de las diferentes propiedades del material de todas las probetas caracterizadas con el ensayo de ultrasonidos.

**Tabla 24:** Resultados del ensayo de ultrasonidos para las aleaciones sinterizadas a 1300°C.

Probetas sinterizadas a 1300°C					
Composición	Muestra	V <sub>L</sub> (m/s)	V <sub>T</sub> (m/s)	E (GPa)	Coefficiente de Poisson
Ti35Nb10Ta Polvo Nb > 35µm	1	4704	2219	75,51	0,36
	2	4562	2132	69,77	0,36
	3	4676	2020	63,77	0,39
	4	4742	2234	76,43	0,36
	5	4615	2129	69,84	0,36
Ti35Nb10Ta Polvo Nb 1-5µm	12	4838	2159	73,72	0,40
	13	4887	2353	85,72	0,35
	14	4940	2175	74,99	0,38
	15	4838	2267	80,24	0,36
	16	4941	2258	80,06	0,37
	24*	5195	2234	81,78	0,39
	25	4948	2272	81,04	0,37
	26	4781	2263	79,77	0,36
27	4878	2272	80,66	0,36	

**Tabla 25:** Resultados del ensayo de ultrasonidos para las aleaciones sinterizadas a 1350°C.

Probetas sinterizadas a 1350°C					
Composición	Muestra	V <sub>L</sub> (m/s)	V <sub>T</sub> (m/s)	E (GPa)	Coefficiente de Poisson
Ti35Nb10Ta Polvo Nb > 35µm	6	4732	2153	72,16	0,37
	7	4810	2148	72,15	0,38
	8	4821	2207	75,80	0,37
	9	4809	2215	76,44	0,37
	10	4782	2213	76,05	0,36
	11	4838	2140	71,90	0,38
Ti35Nb10Ta Polvo Nb 1-5µm	17*	4992	2257	92,80	0,36
	18	4972	2263	79,32	0,37
	19	4972	2254	81,65	0,37
	20*	4972	2260	80,57	0,37
	21	4992	2257	80,91	0,37
	22	4972	2263	80,31	0,37
23	4972	2254	80,74	0,37	

\* Las probetas 17, 20 y 24 se han eliminado para el cálculo, ya que fue compactada con presiones superiores.

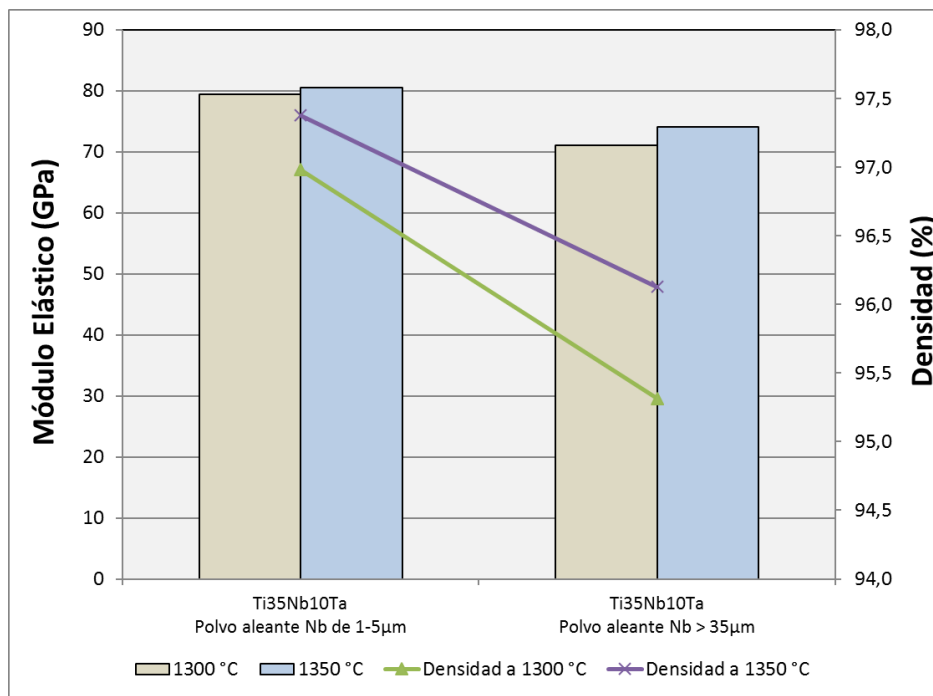
En la Tabla 26 se ha obtenido, mediante la técnica de ultrasonidos, el valor promedio del módulo elástico y del coeficiente de Poisson de todas las probetas, en función del tamaño de partícula del polvo de niobio y de la temperatura de sinterizado. Los valores de la desviación estándar para el Módulo Elástico son elevados en algunas aleaciones, indicando que los resultados obtenidos mediante esta técnica están influenciados por la porosidad de la aleación y el acabado de la superficie.

**Tabla 26:** Valores promediados del Módulo Elástico y el Coeficiente de Poisson en función de la composición y temperatura de sinterizado.

Composición	Temp. de sinterizado (°C)	E media (GPa)	Coefficiente de Poisson promedio
Ti35Nb10Ta Polvo Nb > 35µm	1300	71,1 ±5,1	0,36 ±0,01
	1350	74,1 ±2,2	0,37 ±0,01
Ti35Nb10Ta Polvo Nb 1-5µm	1300	79,5 ±3,7	0,37 ± 0,02
	1350	80,6 ±0,9	0,37 ±0,01

En la Figura 47 se ha representado en el eje principal el Módulo Elástico promediado, mientras que en el secundario se ha representado la densidad promedia, en función del tamaño de partícula de partícula del polvo de niobio y de la temperatura de sinterizado. De los datos obtenidos se observa que, a una misma composición de la aleación, pero mayor temperatura de sinterizado y menor tamaño de polvo del niobio, se obtiene un Módulo Elástico superior. Este hecho se ve influenciado por la disminución de la porosidad, microestructura y tamaño de grano de la aleación.

La porosidad de las aleaciones tiene una influencia significativa en los valores del módulo elástico, ya que a una misma composición, pero con diferente grado de porosidad, provocada por la temperatura de sinterizado y tamaño del polvo, la aleación con mayor porosidad presentará menor módulo elástico.



**Figura 47:** Evolución del Módulo Elástico en función del tamaño del polvo y temperatura de sinterizado.

La Tabla 27 recopilan los datos de Dureza Vickers de todas las probetas ensayadas. Los valores de Dureza Vickers se incrementan gradualmente al aumentar la temperatura máxima de sinterizado y reducción del tamaño de partícula del polvo de niobio, debido principalmente a la reducción de la porosidad. Se considera que el cambio de estas propiedades está producido principalmente por la mejor difusión del niobio durante el proceso de sinterizado. Para ambos tamaños de partícula del polvo de niobio se observa que al incrementar la temperatura máxima de sinterizado se produce una reducción de la desviación estándar y la homogeneidad en las propiedades es mayor.

**Tabla 27:** Durezas Vickers (HV) de las aleaciones de titanio.

Probeta	Temperatura máxima de sinterizado (°C)	Media Dureza (HV 5)
Ti35Nb10Ta Polvo Nb > 35µm	1300	288 ±26
Ti35Nb10Ta Polvo Nb > 35µm	1350	309 ±19
Ti35Nb10Ta Polvo Nb 1-5µm	1300	319 ±36
Ti35Nb10Ta Polvo Nb 1-5µm	1350	334 ±23

### 5.3 Caracterización microestructural de las aleaciones pulvimetalúrgicas $\beta$ de titanio

En el Capítulo 4 “Materiales y Métodos” se definieron las técnicas y la preparación metalográfica empleada para la caracterización microestructural de las aleaciones Ti35Nb10Ta pulvimetalúrgicas. En este apartado se exponen los resultados obtenidos para cada una de las técnicas empleadas, con el objetivo de estudiar las fases de la aleación, morfología, tamaño de grano, distribución de componentes y porosidad de las diferentes aleaciones estudiadas.

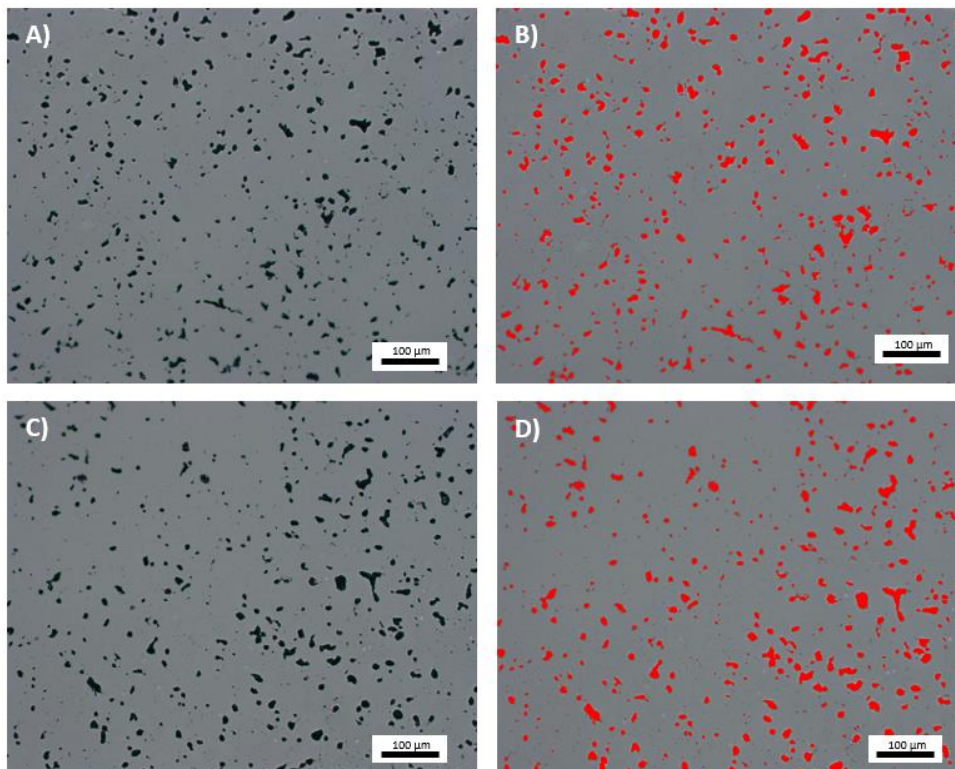
Mediante la utilización de la microscopía óptica y el programa de tratamiento de imagen “ImageJ” ha sido posible medir la porosidad interna de las aleaciones de Ti35Nb10Ta en función de los parámetros pulvimetalúrgicos empleados. Para ello, se han utilizado las imágenes tomadas a 100x de las probetas pulidas sin atacar, dado que la imagen es más homogénea y está mejor definido el poro.

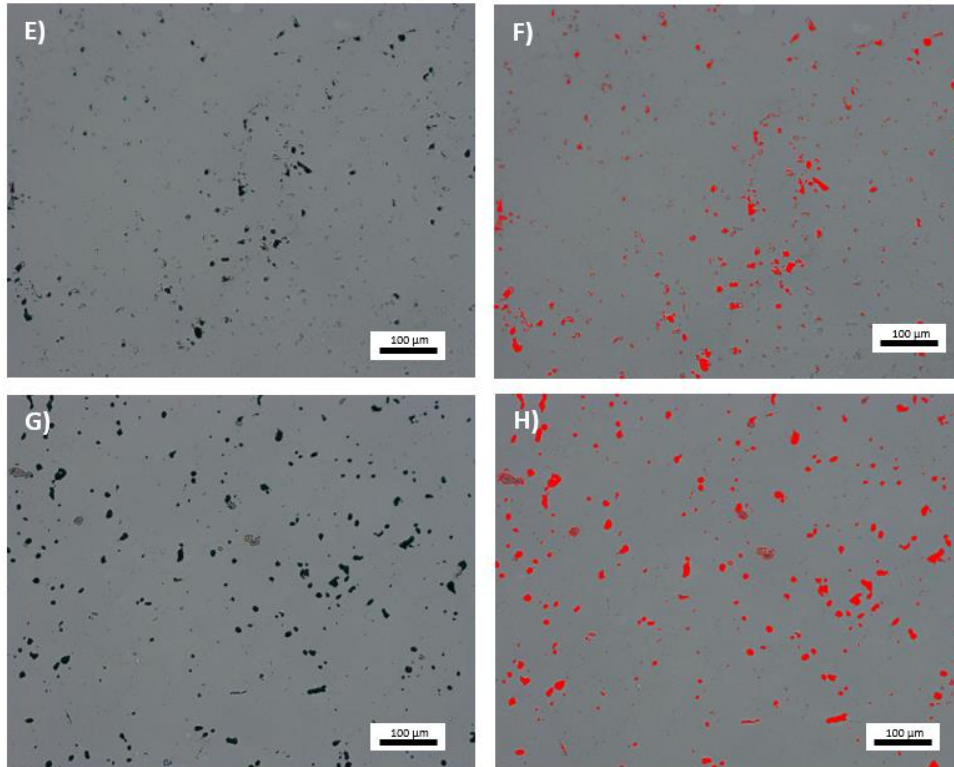
Una de las diez imágenes con las que se ha trabajado para obtener la porosidad interna se muestran a continuación, para cada uno de los cuatro escenarios estudiados, donde el color rojo son los píxeles que se consideran como poro. En el que el programa realiza un recuento automático de los píxeles rojos y los que no lo están, obteniendo finalmente el porcentaje de porosidad interna.

Los resultados de detección de la porosidad mediante el programa de análisis de imagen, Figura 48, se resumen en la Tabla 28. Los datos muestran que el porcentaje de poro depende del tamaño de partícula del polvo de niobio empleado, menor tamaño de partícula de polvo mejor difusión durante el sinterizado y mejor porosidad residual.

**Tabla 28:** Porcentaje de porosidad interna en función de los parámetros pulvimetalúrgicos para la aleación Ti35Nb10Ta.

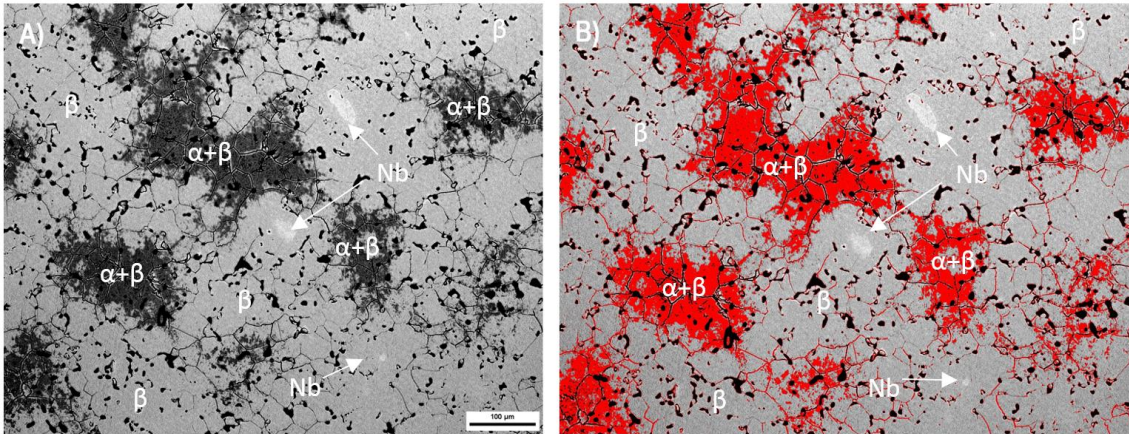
Probeta	Temperatura máxima de sinterizado (°C)	Porosidad interna (%)
Ti35Nb10Ta Polvo Nb > 35µm	1300	5,1 ±0,7
Ti35Nb10Ta Polvo Nb > 35µm	1350	5,0 ±0,8
Ti35Nb10Ta Polvo Nb 1-5µm	1300	3,3 ±0,6
Ti35Nb10Ta Polvo Nb 1-5µm	1350	2,1 ±0,9





**Figura 48:** Imágenes de microscopía óptica de la aleación Ti35Nb10Ta en función de los parámetros pulvimetalúrgicos. A) Superficie Ti35Nb10Ta Polvo Nb >35 µm y 1300 °C B) Medición del poro con tratamiento de imagen de la superficie Ti35Nb10Ta Polvo Nb >35 µm y 1300 °C, C) Superficie Ti35Nb10Ta Polvo Nb >35 µm y 1350 °C D) Medición del poro con tratamiento de imagen de la superficie Ti35Nb10Ta Polvo Nb >35 µm y 1350 °C, E) Superficie Ti35Nb10Ta Polvo Nb 1-5 µm y 1300 °C, F) Medición del poro con tratamiento de imagen de la superficie Ti35Nb10Ta Polvo Nb 1-5 µm y 1300 °C, G) Superficie Ti35Nb10Ta Polvo Nb 1-5 µm y 1350 °C , H) Medición del poro con tratamiento de imagen de la superficie Ti35Nb10Ta Polvo Nb 1-5 µm y 1350 °C

Una de las imágenes con las que se ha trabajado para obtener las fases presentes en la aleación de Ti35Nb10Ta se muestran a continuación como ejemplo (Fig. 49). En el que el programa “ImageJ” realiza un recuento automático de los píxeles rojos (fase  $\alpha+\beta$ ) y los que no lo están (fase  $\beta$ ), obteniendo finalmente el porcentaje de fases presentes. Además, el ataque con el reactivo Kroll ha permitido observar el tamaño de grano de ambas fases. Debe de tenerse en cuenta que el borde grano es fase  $\alpha$  y no hay resolución suficiente para poder diferenciarlo, mediante tratamiento de imagen, de la fase o área  $\alpha+\beta$ . Además, el reactivo Kroll ataca preferencial la zona  $\alpha+\beta$  y el niobio no difundido queda inalterado, observándose como una zona clara en las imágenes de microscopía óptica.



**Figura 49:** Imágenes de microscopía óptica de la aleación Ti35Nb10Ta atacada con reactivo Kroll. A) Sin tratamiento de imagen para identificar las fases (Polvo Nb > 35µm y sinterizada a 1300 °C). B) Con tratamiento de imagen para identificar las fases.

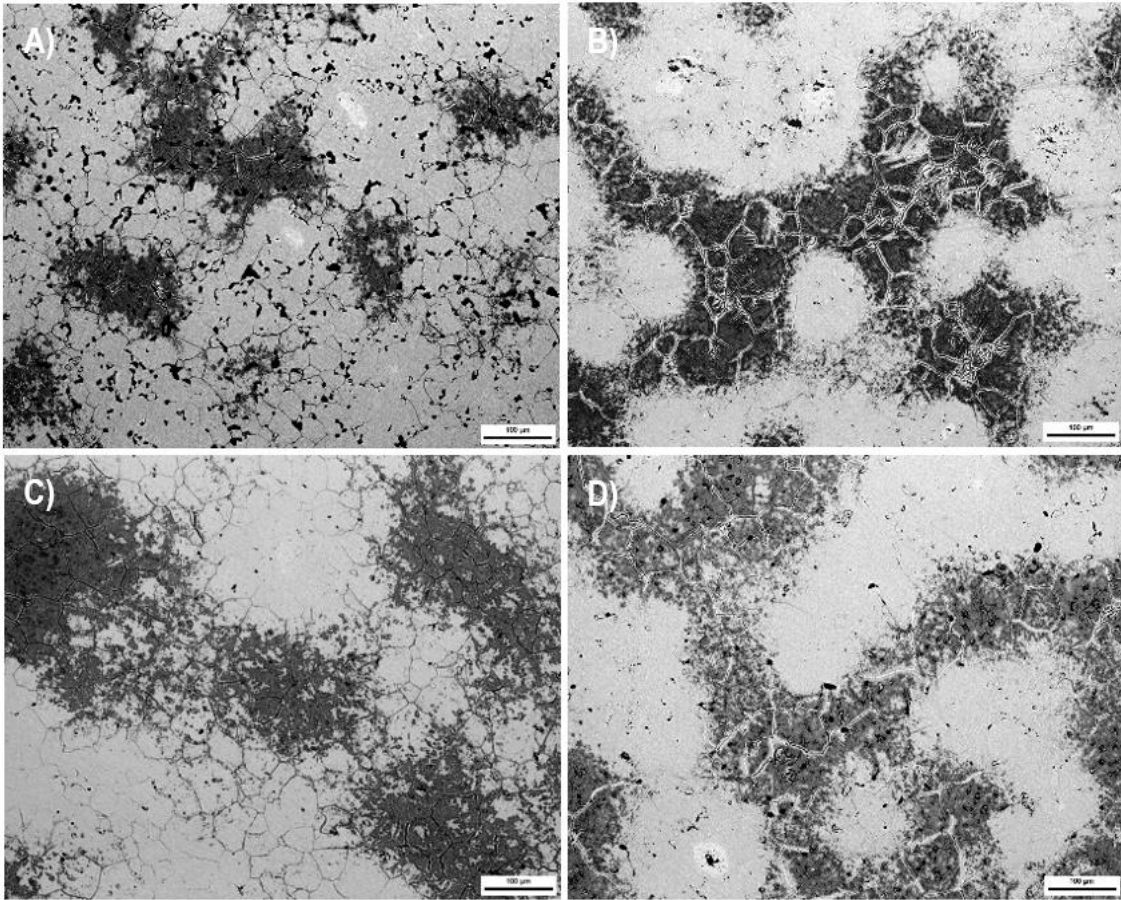
**Tabla 29:** Caracterización microestructural de las aleaciones Ti35Nb10Ta.

Comp.	Temp. de sinterizado (°C)	Área fase $\alpha+\beta$ (%)	Porosidad (%)	Niobio (%)	Área fase $\beta$ (%)	Tamaño de grano ( $\mu\text{m}$ )
Ti35Nb10Ta Polvo Nb > 35µm	1300	15,3	4,7	<0,5	79	37 ±12
	1350	23,9	3,9	<0,5	72	36 ±14
Ti35Nb10Ta Polvo Nb 1-5µm	1300	32,9	3,0	<0,5	64	45 ±17
	1350	30,3	2,6	<0,5	67	42 ±16

El estudio metalográfico muestra que las aleaciones estudiadas presentan, predominantemente, una microestructura tipo  $\beta$  de grano equiaxial, con zonas  $\alpha$  y  $\alpha+\beta$  producidas por una falta de difusión de los elementos aleantes, zonas más oscuras en la Figura 50. Se puede observar que en algunas zonas existe una falta de ataque químico (zonas claras de niobio sin difundir), esto es debido a la heterogeneidad composicional y la formación de la fase  $\beta$ , la cual es más resistente a ser atacada. Existen zonas en la aleación Ti35Nb10Ta en las que los granos son predominantemente microestructura  $\alpha+\beta$ , aunque se modifique la temperatura máxima de sinterizado o el tamaño partícula de polvo de partida.

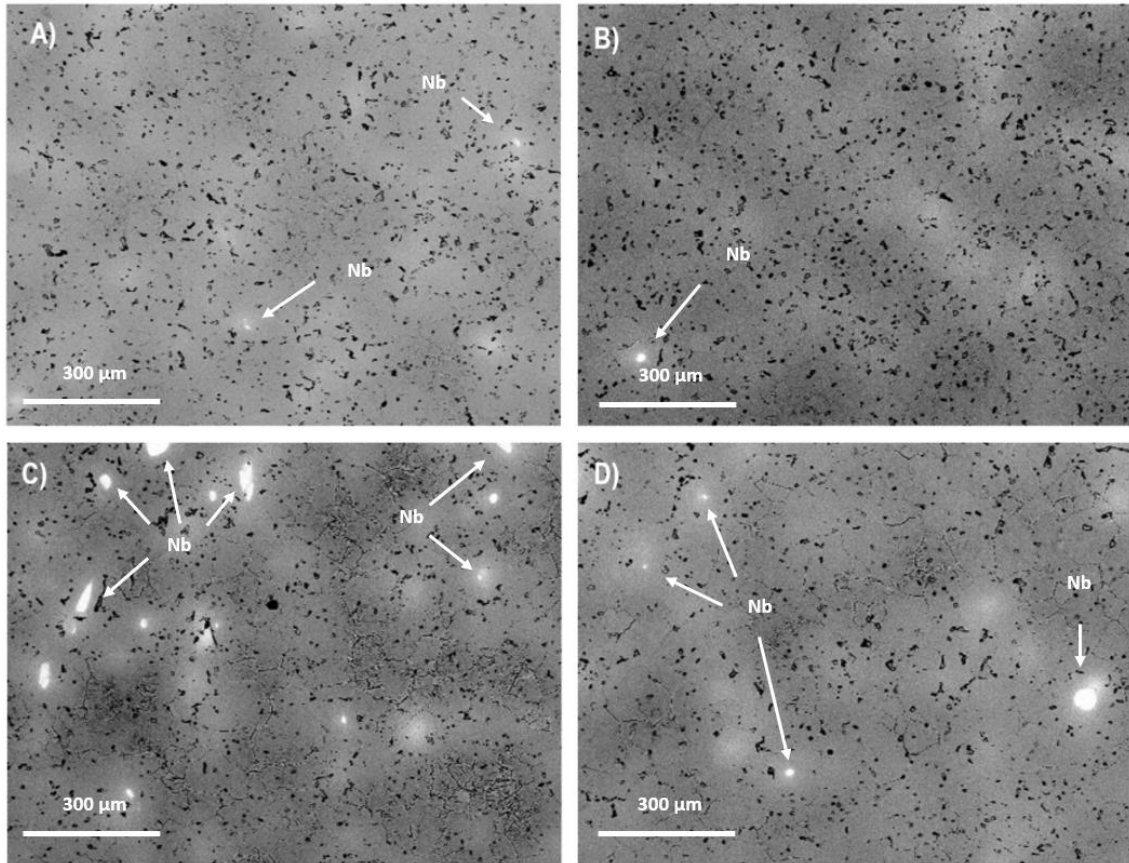
La Tabla 29 se muestra como al aumentar la temperatura máxima de sinterizado y reducir el tamaño del polvo de niobio el tamaño de grano de la aleación aumenta. Este hecho, se justifica por la mejora del proceso difusión, entre los diferentes elementos que conforman la aleación, durante la etapa de sinterizado.





**Figura 50:** Microestructura para la aleación Ti35Nb10Ta. A) Polvo Nb > 35µm y sinterizada a 1300 °C. B) Polvo Nb > 35µm y sinterizada a 1350 °C. C) Polvo Nb > 1-5µm y sinterizada a 1300 °C. D) Polvo Nb > 1-5µm y sinterizada a 1350 °C.

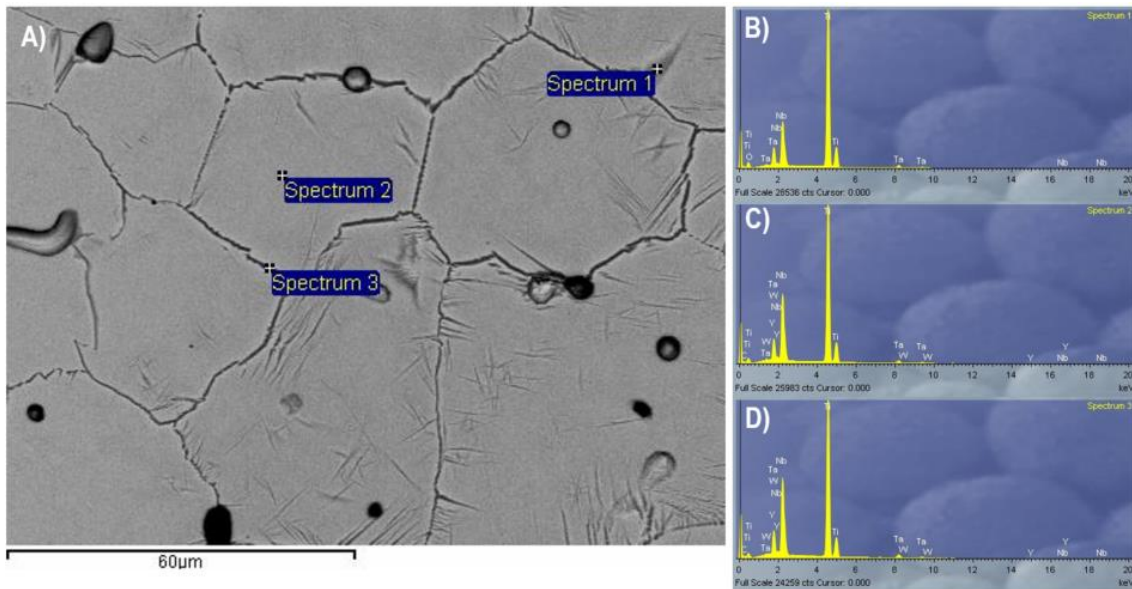
La Figura 51 resume las imágenes tomadas mediante la técnica de electrones retrodispersados de las diferentes aleaciones, en función de su temperatura máxima de sinterizado y el tamaño de partícula de polvo de Nb empleado. Se ha utilizado la microscopía electrónica de barrido (SEM) para estudiar con mayor resolución las microestructuras presentes en el borde grano y observar las diferencias de material dentro del material. Esta técnica representa los elementos con mayor densidad (Ta y Nb) de color más claro que los elementos más ligeros (Ti). Se observa que al aumentar la temperatura de sinterizado se reduce las zonas más brillantes, formadas por acumulaciones de niobio. Además, se observa en la Figura 53C y 53D que al trabajar con un menor tamaño de polvo de niobio (1-5 µm) producen aglomeraciones, que se reflejan en zonas más brillantes por falta de difusión del niobio en la matriz de titanio durante la etapa de sinterizado. Esto puede explicar el menor contenido de fase β observado durante la microscopía óptica.



**Figura 51:** Microestructura mediante electrones retrodispersados para la aleación Ti35Nb10Ta. A) Polvo Nb > 35 $\mu$ m y sinterizada a 1300 °C. B) Polvo Nb > 35 $\mu$ m y sinterizada a 1350 °C. C) Polvo Nb > 1-5 $\mu$ m y sinterizada a 1300 °C. D) Polvo Nb > 1-5 $\mu$ m y sinterizada a 1350 °C.

Se ha realizado un análisis cualitativo, mediante EDX, de la aleación Ti35Nb10Ta fabricada con polvo de niobio >35  $\mu$ m y sinterizada a 1300. En la Figura 52 se ilustran los espectros EDX de las diferentes fases/zonas presentes en la microestructura. El tipo de grano que prevalece es de tipo equiaxial, ya que en todos los casos el enfriamiento ha sido lento y uniforme, por lo que ha habido suficiente tiempo y calor para que se formen granos dendríticos.

La primera zona estudiada fue en la lamela  $\alpha$ . La segunda zona analizada fue el centro de grano, donde la microestructura es totalmente  $\beta$ . Por último, se analizó el borde de grano. Se observa que en la zona de la lamela el pico de niobio es de menor intensidad que la zona central del grano  $\beta$ . Este hecho puede provocar que la fase beta no se establezca al alcanzar la temperatura ambiente, por falta de elementos beta estabilizantes en la matriz de titanio, provocando la formación de lamelas de fase  $\alpha$  que crecen de forma perpendicular al borde de grano.



**Figura 52:** Análisis cualitativo mediante microscopía electrónica de barrido de la aleación Ti35Nb10Ta.

Los resultados del contenido de oxígeno aparecen resumidos en la Tabla 29. En esta tabla se compara la aleación de Ti35Nb10Ta procesa en una campana con atmósfera de argón (AEE Inc.) y la misma aleación procesa en condiciones ambientales (Phelly Materials & Alfa Aesar). Los polvos de titanio, niobio y tantalio suministrados por AEE Inc. aportan 0,166% en peso de O<sub>2</sub> a la aleación (Tabla 2), pero durante su procesado pulvimetalúrgico este contenido de oxígeno se incrementa hasta 0,484% (Tabla 30). El aumento del contenido de oxígeno puede producirse en la etapa del llenado del molde previo a su compactación y sinterizado. En esta etapa los polvos premezclados ya no se encuentran en una atmosfera controlada, como sucedía en la etapa de pesaje y mezclado en la túbula, y pueden incrementar su contenido de oxígeno.

**Tabla 30:** Contenido de oxígeno presente en la aleación de Ti35Nb10Ta Pulvimetalúrgica.

Aleación	Contenido de oxígeno (% en peso)	
Ti35Nb10Ta (AEE Inc.) Atmósfera de argón Nb > 35µm a 1300 °C	0,484	<b>0,482 ±0,002</b>
	0,482	
	0,480	
Ti35Nb10Ta (Phelly Materials) Condiciones ambientales Nb > 35µm a 1300 °C	0,584	<b>0,594 ±0,008</b>
	0,597	
	0,600	

Además, la aleación de Ti35Nb10Ta procesada en condiciones ambientales presenta un contenido en peso de oxígeno 0,594 %, superior que la aleación con misma composición química procesada en una campana con atmósfera de argón. La Tabla 31 resume la composición química de los polvos empleados y que fueron suministrados por Phelly Materials/Alfa Aesar. Igual que sucedía en la aleación procesada en una atmosfera de argón, el contenido de oxígeno se incrementa tras procesar/consolidar los polvos pasando de 0,294 % de los polvos de partida a 0,594%. Este incremento respalda la hipótesis que durante el procesado pulvimetalúrgico de los polvos el contenido de oxígeno se incrementa.

**Tabla 31:** Composición química de los polvos utilizados para la aleación Ti35Nb10Ta procesada en condiciones ambientales.

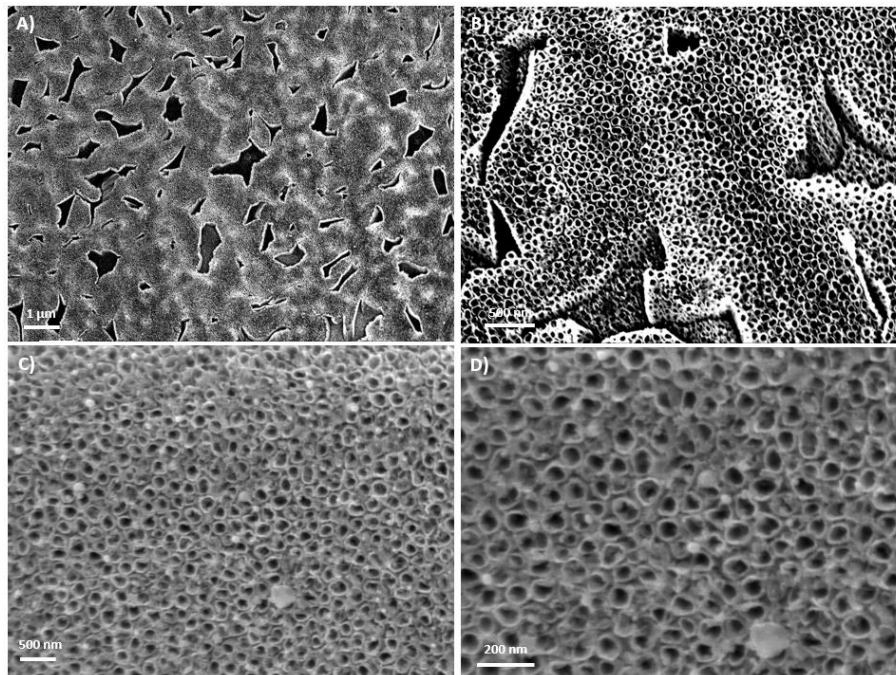
Polvo	Composición química (%p.)				
	Fe	O	N	H	C
<b>Titanio THD325 Phelly Materials Inc.</b>	0,03	0,28	0,01	0,02	0,01
<b>Niobio 325 mesh Alfa Aesar</b>	0,01	0,3	0,01	0,00	0,04
<b>Tantalio 325 mesh Alfa Aesar</b>	0,00	0,35	0,01	0,02	0,01

Por lo tanto, con la cuantificación del contenido de oxígeno realizado durante la caracterización de las aleaciones beta de titanio, de la presente Tesis Doctoral, se ha evidenciado la importancia que presenta la composición química de los elementos de los polvos de partida y la atmosfera de procesado en la composición final de la aleación de titanio tras el sinterizado.

#### 5.4 Recubrimiento de nanotubos en aleaciones de titanio mediante anodizado electroquímico

El presente apartado trata de recopilar la caracterización microestructural realizada al recubrimiento de nanotubos aplicado en las aleaciones Ti6Al4V ELI (colada) y Ti35Nb10Ta (pulvimetalúrgica). El objetivo de apartado es exponer la influencia que presenta los parámetros de anodizado electroquímico (voltaje y tiempo) en la morfología, composición química y estructura cristalina del recubrimiento de nanotubos.

La Figura 53 muestra el aspecto general y detallado de la formación de los nanotubos obtenidos tras el anodizado electroquímico, con una buena distribución superficial, siendo su diámetro externo promedio de 56 nm cuando se emplea un voltaje de 15V y se incrementa a 157 nm incrementando el voltaje hasta los 35V (Tabla 32). El diámetro promedio de los nanotubos estudiados va aumentando a medida que se incrementa el voltaje corroborando lo observado por S. Bauer *et al.* (2010). En la aleación de Ti-6Al-4V hay zonas donde no se han formado nanotubos, estas pertenecen a las partículas con fase  $\alpha$ ; la mayor tasa de disolución de esta fase se hace evidente por las microcavidades observadas en las imágenes del FESEM. En estas mismas imágenes es posible observar depósitos, que cubren parcialmente la superficie de nanotubos. E. Matykina *et al.* (2010) también encontraron los mismos depósitos y los identificaron mediante espectroscopía de Raman como  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  y  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ .



**Figura 53:** Nanotubos en la aleación Ti6Al4V ELI en función del voltaje de anodizado. A) Ti6AL4V ELI anodizada a 15V durante 45 minutos a 20.000x. B) Ti6AL4V ELI anodizada a 15V durante 45 minutos a 100.000x. C) Ti6AL4V ELI anodizada a 15V durante 45 minutos con T.T. a 320 °C durante 30min a 50.000x. D) Ti6AL4V ELI anodizada a 15V durante 45 minutos con T.T. a 320 °C durante 30min a 80.000x.

**Tabla 32:** Diámetro promedio de los nanotubos y espesor de pared en función del voltaje en la Ti6Al4V ELI.

Material	Diámetro de los nanotubos (nm)	Espesor de pared de los nanotubos (nm)
Ti6Al4V anod. 15V	56 ±11	7 ±1
Ti6Al4V anod. 35V	157 ±21	23 ±3
Ti6Al4V anod. 35V con T.T.	153 ±17	21 ±4

Se empleó la técnica de EDS para el estudio cualitativo y cuantitativo de las superficies mecanizadas, anodizadas y anodizadas con un post-tratamiento térmico. La Tabla 33 recoge la composición química detectada mediante EDS de las tres superficies estudiadas. El análisis de la superficie mecanizada indica que el único elemento presente en la superficie es el titanio, aluminio y vanadio, tras haberse descartado el carbono por considerarse una contaminación común de la cámara de vacío.

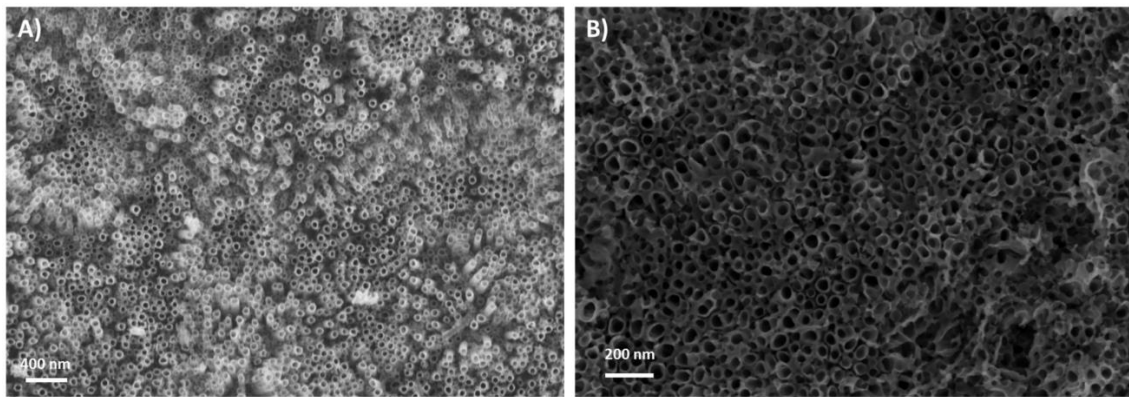
**Tabla 33:** Composición química en porcentaje en peso de la aleación Ti6Al4V ELI en función del tratamiento superficial.

Elementos (% en peso)	Ti6Al4V Desbastado	Ti6Al4V 15V sin T.T.	Ti6Al4V 35V sin T.T.	Ti6Al4V 15V con T.T.
<b>Titanio</b>	89.6±1.2	65.6±1.7	52.4±1.5	69.8±1.7
<b>Oxígeno</b>	N/A	22.2±1.5	28.0±1.7	21.4±1.7
<b>Flúor</b>	N/A	4.4±0.5	10.6±0.4	0.5±0.2
<b>Aluminio</b>	3.7±0.2	4.7±0.2	3.3±0.2	3.7±0.2
<b>Vanadio</b>	6.7±0.2	2.9±0.8	2.1±0.6	2.7±0.2

El análisis del espectro de energías dispersivas de Rayos X de la superficie de la aleación de titanio tras el proceso de anodizado electroquímico. Los picos principales corresponden al titanio, aluminio y vanadio, pero además aparecen los picos de dos nuevos elementos (oxígeno y flúor) que no aparecían en la superficie mecanizada. El anodizado electroquímico modifica la superficie de las aleaciones de titanio por medio de un proceso de oxidación-reducción, incorporando nuevos elementos y generando una capa de óxido de titanio. El origen de estos nuevos elementos proviene de la disolución selectiva del electrolito (flúor), así y como del proceso de oxidación anódica (oxígeno). La superficie de titanio anodizada está compuesta por un 49% en peso de titanio, 40% de oxígeno que está en forma de TiO<sub>2</sub>, 10% de flúor y un 0.9% de sodio (Tabla 33). La presencia de flúor, en las probetas donde no se ha realizado un tratamiento térmico, se debe a la existencia de restos del electrolito empleado para el anodizado electroquímico, tal como reportan otros autores (S. Bauer *et al.*, 2010) y S. Berger *et al.*, 2011).

El post-tratamiento térmico a 320 °C durante 30 minutos a alto vacío ha permitido descomponer térmicamente los compuestos de flúor, reduciendo su contenido en peso del 5 % al 0,5 % (Tabla 33).

El anodizado electroquímico, para la formación de los nanotubos en la aleación Ti35Nb10Ta, se ha realizado con una configuración convencional de dos electrodos donde empleando un electrolito compuesto por H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1M con adición de un 0,8% peso/volumen NaF. Tras el proceso de anodizado las muestras decaparon, con una solución H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,1M y 0,8% peso/volumen NaF, para eliminar por medio de la disolución química la capa de óxido formada por encima de los nanotubos.



**Figura 54:** Nanotubos en la aleación Ti35Nb10Ta en función del voltaje de anodizado. A) Superficie anodizada a 15V durante 45 minutos a 20.000x. B) Superficie anodizada a 35V durante 45 minutos a 50.000x.

La Figura 54 muestra el aspecto general de la forma de los nanotubos obtenidos en la aleación de Ti35Nb10Ta tras el anodizado electroquímico. Los resultados de la medición geométrica, mediante tratamiento de imagen de las imágenes tomadas en el FESEM, se exponen en la Tabla 34. Se aprecia que los nanotubos obtenidos en la aleación pulvimetalúrgica presenta un diámetro menor que en la aleación de colada.

**Tabla 34:** Diámetro promedio de los nanotubos y espesor de pared en función del voltaje en la Ti35Nb10Ta.

Material	Diámetro de los nanotubos (nm)	Espesor de pared de los nanotubos (nm)
Ti35Nb10Ta anod. 15V	45 ±6	11 ±1
Ti35Nb10Ta anod. 35V	55 ±9	18 ±2

Se observa de nuevo que el voltaje empleado durante el proceso de anodizado incrementa el diámetro promedio de los nanotubos, pasando de diámetros 45 nm para voltajes 15V a 55 nm para voltajes de 35V. Este incremento no es tan acentuado como el observado en la aleación Ti6Al4V ELI que pasaba de 56 a 157 nm (Tabla 33). El principal motivo de las diferencias entre los diámetros de los nanotubos entre ambas aleaciones de titanio se debe a que la aleación pulvimetalúrgica presenta mayor contenido de fase  $\beta$ .

De nuevo, para la evaluación de la influencia que presenta el tratamiento de anodizado y el tratamiento térmico en la superficie de la aleación de titanio se empleó la técnica de EDS para el estudio cualitativo y cuantitativo de su superficie. La Tabla 35 recoge la composición química detectada mediante EDS de la superficie desbastada, anodizada y anodizada con un tratamiento térmico.

**Tabla 35:** Composición química en porcentaje en peso de la aleación Ti35Nb10Ta en función del tratamiento superficial.

Elementos (% en peso)	Ti35Nb10Ta Desbastado	Ti35Nb10Ta 15V sin T.T.	Ti35Nb10Ta 35V sin T.T.	Ti35Nb10Ta 15V con T.T.
<b>Titanio</b>	46.3±0.8	28.7±0.5	29.2±0.9	31.9±0.6
<b>Niobio</b>	25.8±1.5	25.1±2.2	23.2±0.6	22.9±0.8
<b>Tantalio</b>	13.0±0.1	6.7±0.6	7.7±0.2	7.2±0.1
<b>Oxígeno</b>	14.9±0.8	33.9±1.5	33.3±2.0	37.0±0.1
<b>Flúor</b>	N/A	5.6±0.6	6.6±0.3	0.8±0.2

La superficie desbastada muestra que además de los elementos añadidos mediante el empleo de polvos pulvimetalúrgicos (Titanio, Niobio, Tantalio) para conformar la aleación  $\beta$  de titanio, aparece un elevado contenido de oxígeno en la superficie de la aleación. El elevado contenido de elementos beta estabilizantes (Nb y Ta) en la aleación de titanio estabiliza e incrementa la fase  $\beta$ , modificando la composición química y espesor de la capa pasiva formada en la superficie y haciendo posible observar mediante EDS un elevado contenido de oxígeno (Tabla 36).

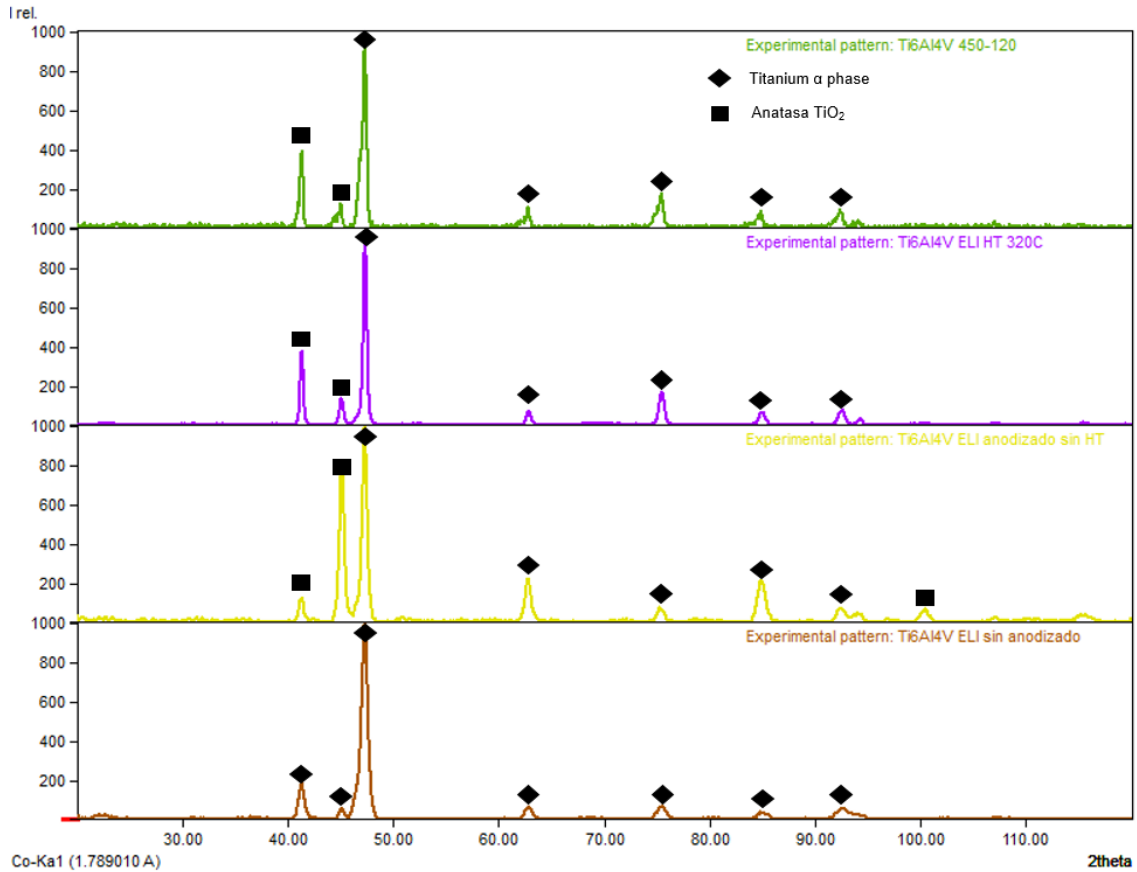
Tras el proceso de anodizado electroquímico el contenido de oxígeno presente en la superficie de la aleación  $\beta$  se incrementa de 15% a 34% en peso. La superficie Ti35Nb10Ta anodizada está compuesta por un 29% en peso de titanio, 34% de oxígeno que está en forma de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  o  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , 25% Niobio, 7% Tantalio y 6% de flúor (Tabla 36).



Además de los picos de los elementos que componen la aleación Ti35Nb10Ta y del oxígeno, tras el anodizado aparece un nuevo elemento (flúor). El origen de este nuevo elemento y del incremento del contenido de oxígeno proviene de la disolución selectiva del electrolito (flúor), así como del proceso de oxidación anódica (oxígeno). La presencia de flúor se debe a la existencia de restos de  $(\text{TiF}_6)^{2-}$  presentes en el interior de los nanotubos, tal y como reportan otros autores (J.M. Macak *et al.*, 2006; S. Berger *et al.*, 2010). El mecanismo básico para la formación de los nanotubos está compuesto por dos procesos, el primero de ellos es el de oxidación anódica y el segundo es la disolución química. El primer mecanismo comienza con la formación de una capa inicial de óxido en la superficie de la aleación de titanio (ánodo), debida a la interacción de  $\text{Ti}^{4+}$  y los iones  $\text{O}^{2-}$ . Seguido de la aparición del fenómeno de corrosión por picadura, éste se produce por la disolución localizada de los iones de flúor. Las picaduras en la superficie de la aleación de titanio se convierten en poros de mayor tamaño, este crecimiento ocurre por el desplazamiento de la capa de óxido hacia el interior. El avance de esta oxidación selectiva, que separa unas picaduras de otras, permite la formación de los nanotubos y la inclusión del flúor en su interior (S. Berger *et al.*, 2019).

Entre estos nuevos elementos incorporados se encuentra el flúor, este elemento puede afectar al crecimiento de los osteoblastos y por lo tanto debe estudiarse la influencia que el tratamiento térmico puede tener en la eliminación de este elemento retenidos en el interior de los nanotubos. De nuevo, igual que sucedía en la aleación Ti6Al4V ELI de colada, la aplicación de un tratamiento térmico (320 °C durante 30 minutos en alto vacío) ha permitido reducir el contenido de flúor presente en la superficie de la aleación. La reducción ha sido del 6 % al 1 % (Tabla 35); ésta se ha producido por medio de la descomposición térmica del hexafluoruro de titanio formado en la etapa de anodizado.

El empleo del equipo de difracción de rayos X y del software Match!3 ha permitido conocer los elementos, fases y estructura cristalina, en función de su acabado superficial, de las aleaciones de Ti6Al4V ELI y Ti35Nb10Ta. Estos resultados se comparan con las fases observadas mediante microscopía óptica, la morfología de la superficie observa tras el anodizado electroquímico mediante FESEM y el cambio de composición química en la superficie caracterizado con EDS.



**Figura 55:** Difracción de rayos X en función de su tratamiento superficial. Ti6Al4V ELI desbastada (marrón). Nanotubos Ti6Al4V ELI anodizado a 15V durante 45minutos (amarilla). Nanotubos Ti6Al4V ELI anodizada a 15V durante 45minutos con tratamiento térmico a 320 °C durante 30minutos (violeta). Nanotubos Ti6Al4V ELI anodizada a 15V durante 45minutos con tratamiento térmico a 450 °C durante 120minutos (verde).

Los espectros obtenidos se indexaron en la base de datos “Crystallography Open Database (COD), [www.crystallography.net](http://www.crystallography.net)” con el objetivo de realizar un análisis cualitativo de los elementos, fases y estructura cristalina que presenta la aleación de titanio en función de su acabado superficial. Los difractogramas obtenidos para los diferentes acabados superficiales se presentan en la Figura 61. En todos los casos se encuentra que los picos de mayor intensidad corresponden a la fase  $\alpha$ , acompañados de picos de óxido de titanio que van incrementando su intensidad en función de la temperatura del tratamiento térmico.

Se observa en la Figura 55 que tras el proceso de anodizado electroquímico se incrementa la intensidad del pico 2theta localizado a 45.10°, pasando de una intensidad relativa de la muestra desbastada de 216 a 805. Este incremento de intensidad se debe a la formación de la morfología de nanotubular del óxido de titanio y la de aparición del complejo de hexafluoruro de titanio (TiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>) en la superficie de la aleación.

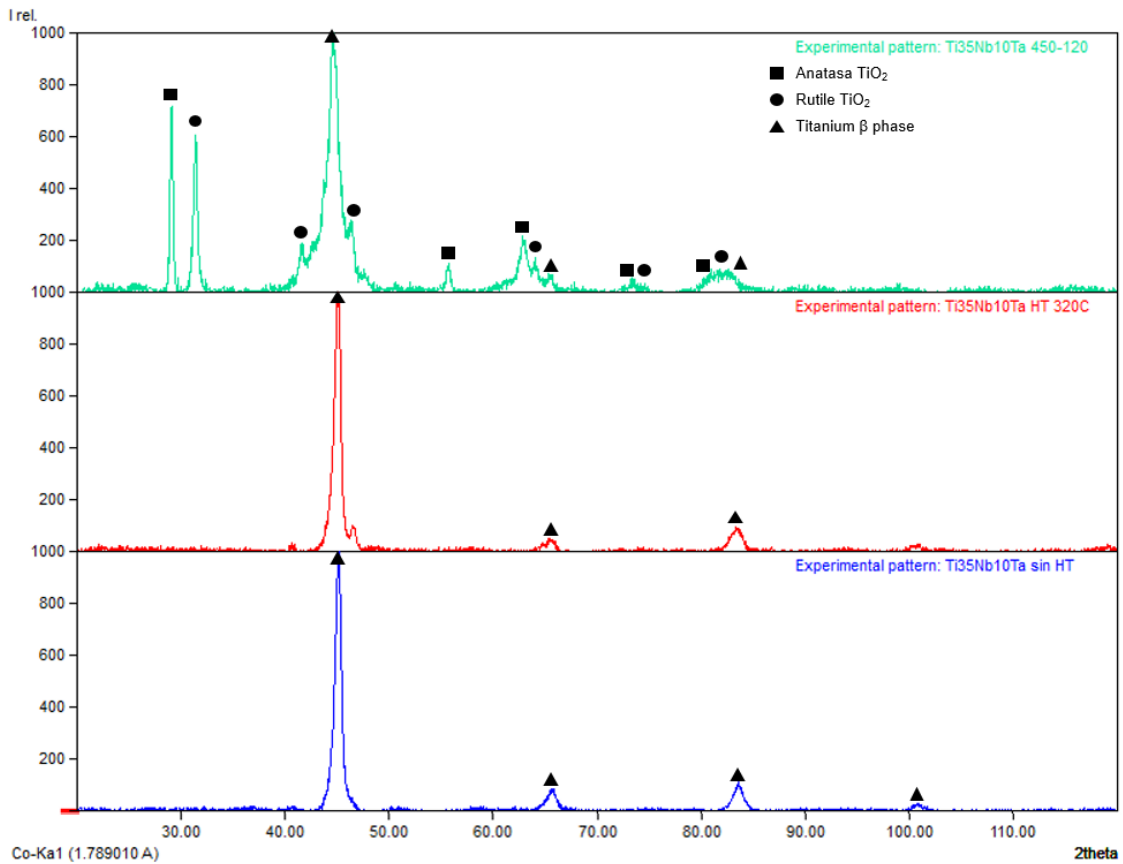
Los difractogramas de las muestras anodizadas de Ti6Al4V ELI donde se han aplicado un tratamiento térmico (Figura 55) se aprecia una reducción de la intensidad del pico 2theta localizado a 45.1° hasta valores cercanos a los 100. La reducción de este pico se produce por la descomposición térmica del complejo de hexafluoruro de titanio, corroborando los resultados observados en EDS donde el contenido de flúor se reducía tras el tratamiento térmico. Otro efecto que presenta el tratamiento térmico con respecto a la muestra desbastada y la anodizada es el incremento de la intensidad en los picos localizados en los ángulos 41° y 75°. Este incremento está directamente relacionado con la formación de la morfología de óxido de titanio y el incremento de la fase cristalina de este óxido.

Un hecho a destacar de los resultados de DRX, de las muestras de Ti6Al4V ELI, es que no ha sido posible observar el pico de mayor intensidad del óxido de titanio con estructura cristalina anatasa. Dicho pico está localizado en el ángulo 2theta localizado a 29.13°, que le corresponde un índice de Miller (011) del plano cristalográfico.

La formación de la estructura cristalina anatasa del óxido de titanio depende del sustrato de partida, que para el caso de la aleación Ti6Al4V ELI se trata de una fase  $\alpha$  (hexagonal compacta), y de las condiciones del tratamiento térmico realizado al óxido de titanio (atmósfera, temperatura y tiempo). Por tanto, las temperaturas de 320 °C y 450°, con sus respectivos tiempos de tratamiento térmico de 30 y 120 minutos, no han sido capaces de estabilizar la estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo de la anatasa.

Los difractogramas obtenidos en la aleación pulvimetalúrgica de Ti35Nb10Ta, para los diferentes acabados superficiales, se presenta en la Figura 56. Tanto para la muestra desbastada, como la anodizada y la anodizada con un tratamiento térmico a 320 °C y 30 minutos, los picos de mayor intensidad corresponden a la fase  $\beta$  del titanio. A diferencia de lo observado en la aleación Ti6Al4V ELI, donde tras el proceso de anodizado el pico localizado a 45,10 ° incrementaba su intensidad, la aparición del complejo de hexafluoruro de titanio no se aprecia porque coincide con el pico principal de la aleación  $\beta$  localizado a 45,20 °.

La aplicación del primer tratamiento térmico permite que se incremente la intensidad del pico localizado en 46,6 ° (Fig. 56). El incremento de este pico se produce por el cambio de amorfo a cristalino del óxido de titanio. Una diferencia significativa observada en los resultados de DRX, con respecto a la aleación de Ti6Al4V ELI, es la aparición de los picos principales de las estructuras cristalinas de anatasa y rutilo tras el tratamiento térmico a 450 °C durante 120 minutos (Fig. 56). El pico de anatasa se localiza en el ángulo 29,15 ° y le corresponde un índice de Miller (0 1 1) del plano cristalográfico. El pico de rutilo se 31,81 ° y le corresponde un índice de Miller (1 1 0).

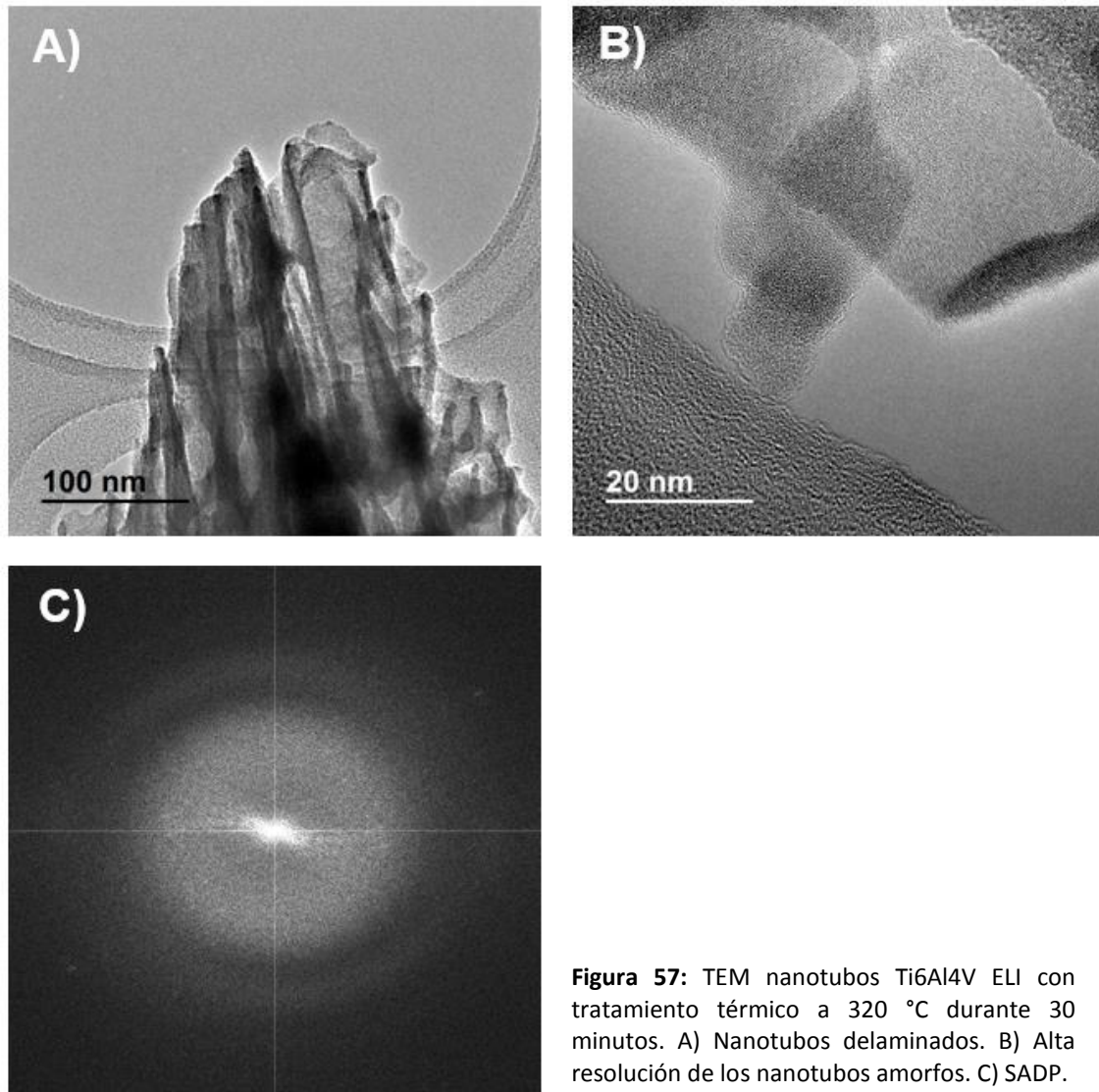


**Figura 56:** Difracción de rayos X en la aleación β de titanio en función de su tratamiento superficial. Nanotubos Ti35NbTa10 anodizado a 15V durante 45minutos (azul). Nanotubos Ti35NbTa10 anodizado a 15V durante 45minutos con tratamiento térmico a 320 °C durante 30minutos (rojo). Nanotubos Ti35NbTa10 ELI anodizado a 15V durante 45minutos con tratamiento térmico a 450 °C durante 120minutos (verde).

La formación de la estructura cristalina del óxido de titanio depende del sustrato de partida (cúbica centrada en el cuerpo para la fase β de titanio), y de las condiciones del tratamiento térmico realizado al óxido de titanio (atmósfera, temperatura y tiempo). Por tanto, el tratamiento térmico a 450 °C durante 120 minutos realizado en la aleación de Ti35Nb10Ta ha sido capaz de estabilizar la estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo de la anatasa y la estructura tetragonal del rutilo.

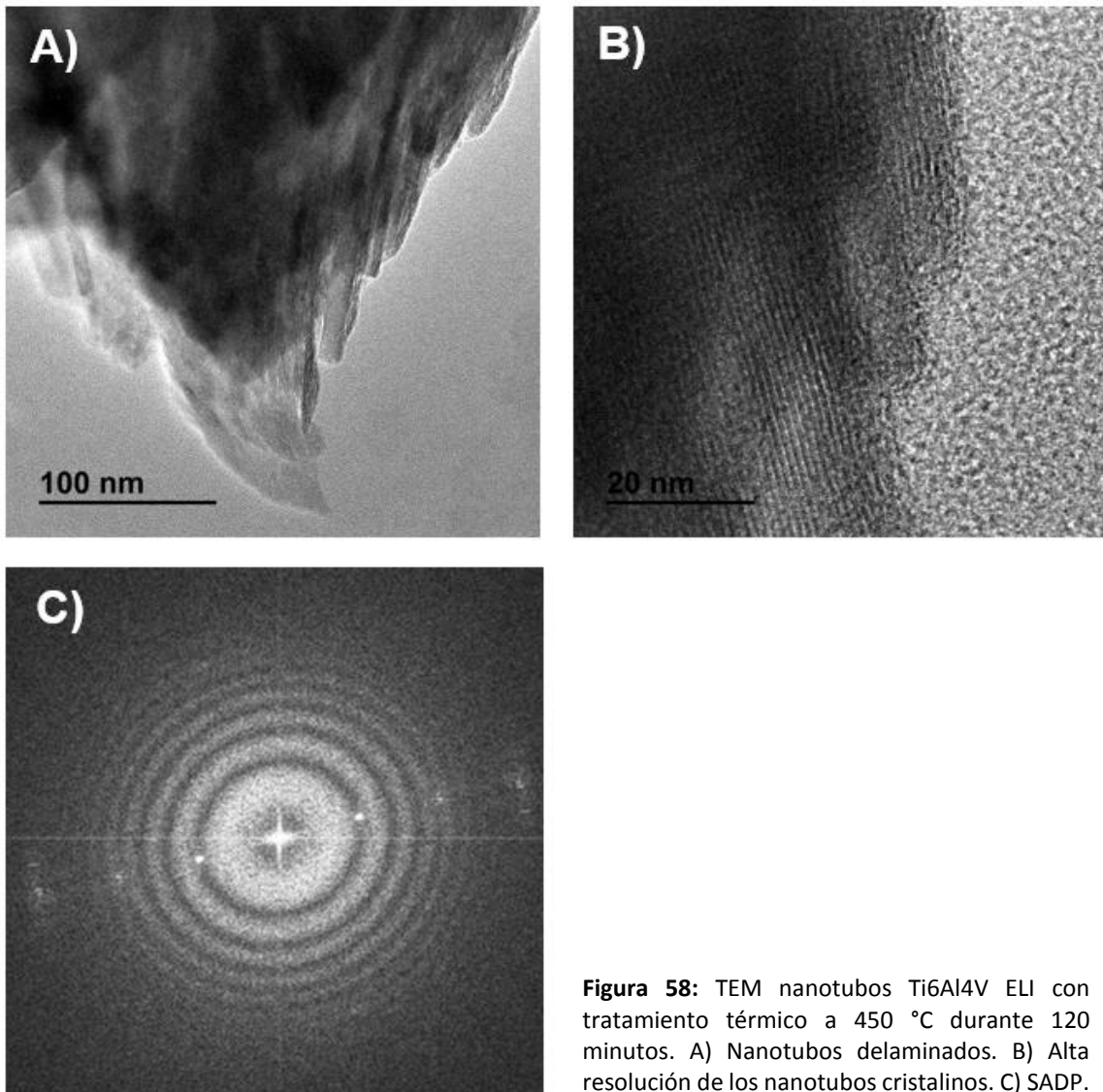
La técnica de difracción de rayos X de bajo ángulo de incidencia ha permitido determinar que el óxido de titanio con morfología nanotubular, formado en la superficie de las aleaciones de titanio tras el proceso de anodizado, se transformaba de amorfo a cristalino cuando se aplicaba un tratamiento térmico. Además, ha permitido observar las fases del titanio ( $\alpha$  y/o  $\beta$ ) estabilizadas a temperatura ambiente, en función de la composición (Ti6Al4V ELI y Ti35Nb10Ta). Pero dicha técnica presenta el inconveniente que únicamente es capaz de detectar fases cristalinas con contenidos superiores al 10%, y dependiendo de los parámetros seleccionados (ángulo de incidencia, ángulo de medida, paso, fuente rayos X, filtros, tensión eléctrica, etc.) permite estudiar diferentes espesores. Por ello, mediante el empleo de DRX no fue posible detectar la fase  $\beta$  en la aleación de colada Ti6Al4V ELI o la fase  $\alpha$  en la aleación pulvimetalúrgica de Ti35Nb10Ta. Del mismo modo, no fue posible observar la capa de óxido de titanio amorfo tras el anodizado.

Por esto, se decidió estudiar la microestructura de los nanotubos mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). El empleo de esta técnica es de gran importancia, ya que permite estudiar zonas muy pequeñas donde se pueden obtener la difracción de electrones de área seleccionada (SADP) y la composición química mediante EDS. En la Figura 57 se estudia la estabilización de la estructura cristalina del óxido de titanio tras aplicar un tratamiento térmico a 320 °C, en alto vacío, durante 30 minutos. La Figura 57A muestra varios nanotubos depositados sobre la rejilla de cobre, tras delaminarse empleando un bisturí. La imagen de alta resolución de los nanotubos (Fig. 57B) no muestra planos cristalinos en los nanotubos. Del mismo modo, la Figura 57C muestra la imagen de difracción de electrones de área seleccionada donde no se observan patrones cristalinos. Por lo tanto, no ha sido posible estabilizar la estructura cristalina del óxido de titanio aplicando un tratamiento térmico a 320 °C, corroborando los resultados observados en DRX.



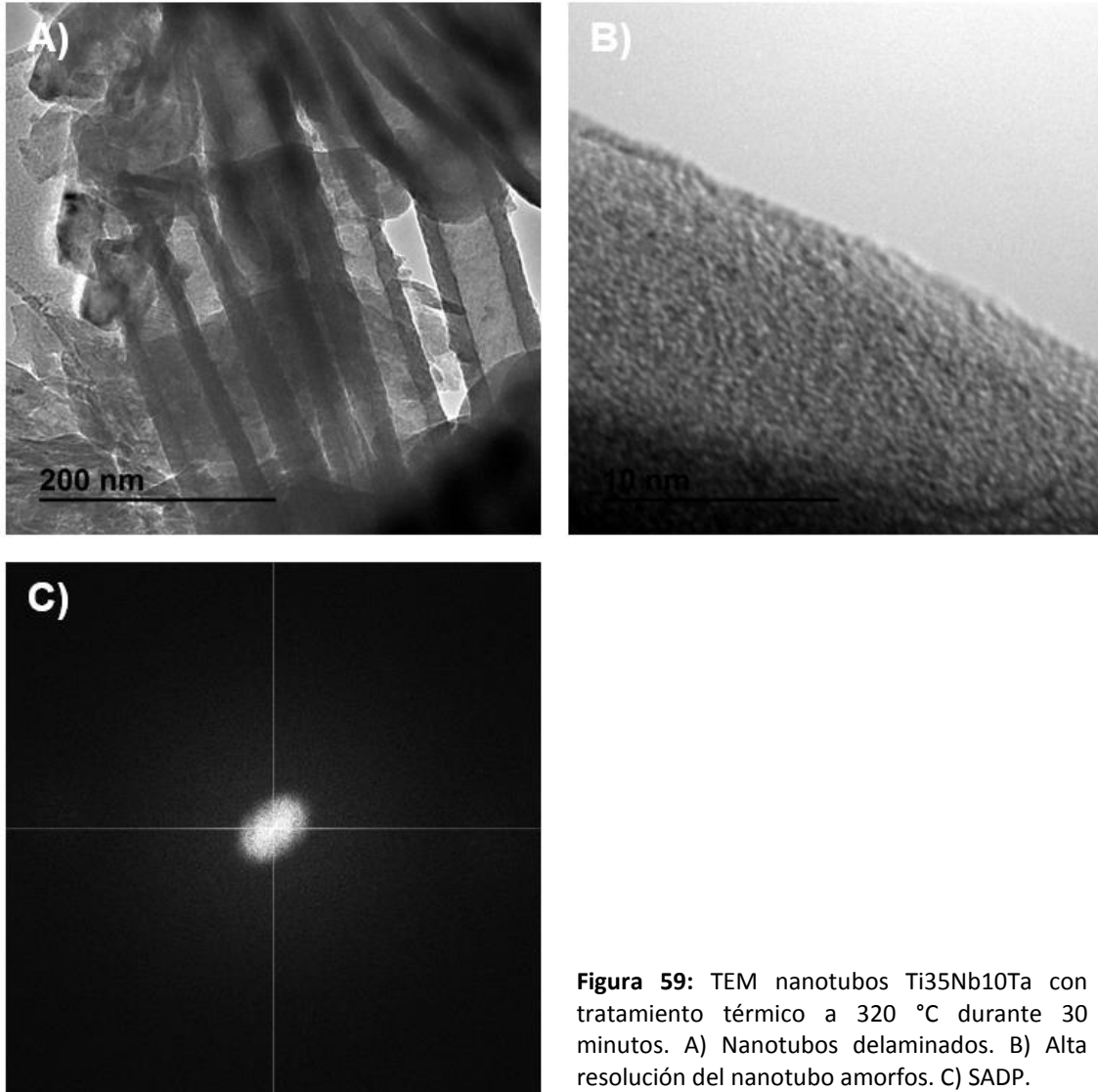
**Figura 57:** TEM nanotubos Ti6Al4V ELI con tratamiento térmico a 320 °C durante 30 minutos. A) Nanotubos delaminados. B) Alta resolución de los nanotubos amorfos. C) SADP.

En cambio, las imágenes obtenidas mediante TEM (Fig. 58) muestran como, incrementando la temperatura y el tiempo del tratamiento térmico, es posible estabilizar la estructura cristalina del óxido de titanio. En la figura 58B muestra la imagen de alta resolución obtenida para los nanotubos, donde se ha realizado un tratamiento térmico a 450 °C y 120 minutos, en la que se observan los planos cristalinos. La figura 58C donde se representa la difracción de electrones de área seleccionada permite observar los patrones cristalinos. Por lo tanto, se puede concluir que el tratamiento térmico realizado a 450 °C durante 120 minutos, en alto vacío, ha permitido estabilizar la estructura cristalina del óxido de titanio (con morfología nanotubular) obtenido mediante oxidación anódica en la aleación de colada (Ti6Al4V ELI).



**Figura 58:** TEM nanotubos Ti6Al4V ELI con tratamiento térmico a 450 °C durante 120 minutos. A) Nanotubos delaminados. B) Alta resolución de los nanotubos cristalinos. C) SADP.

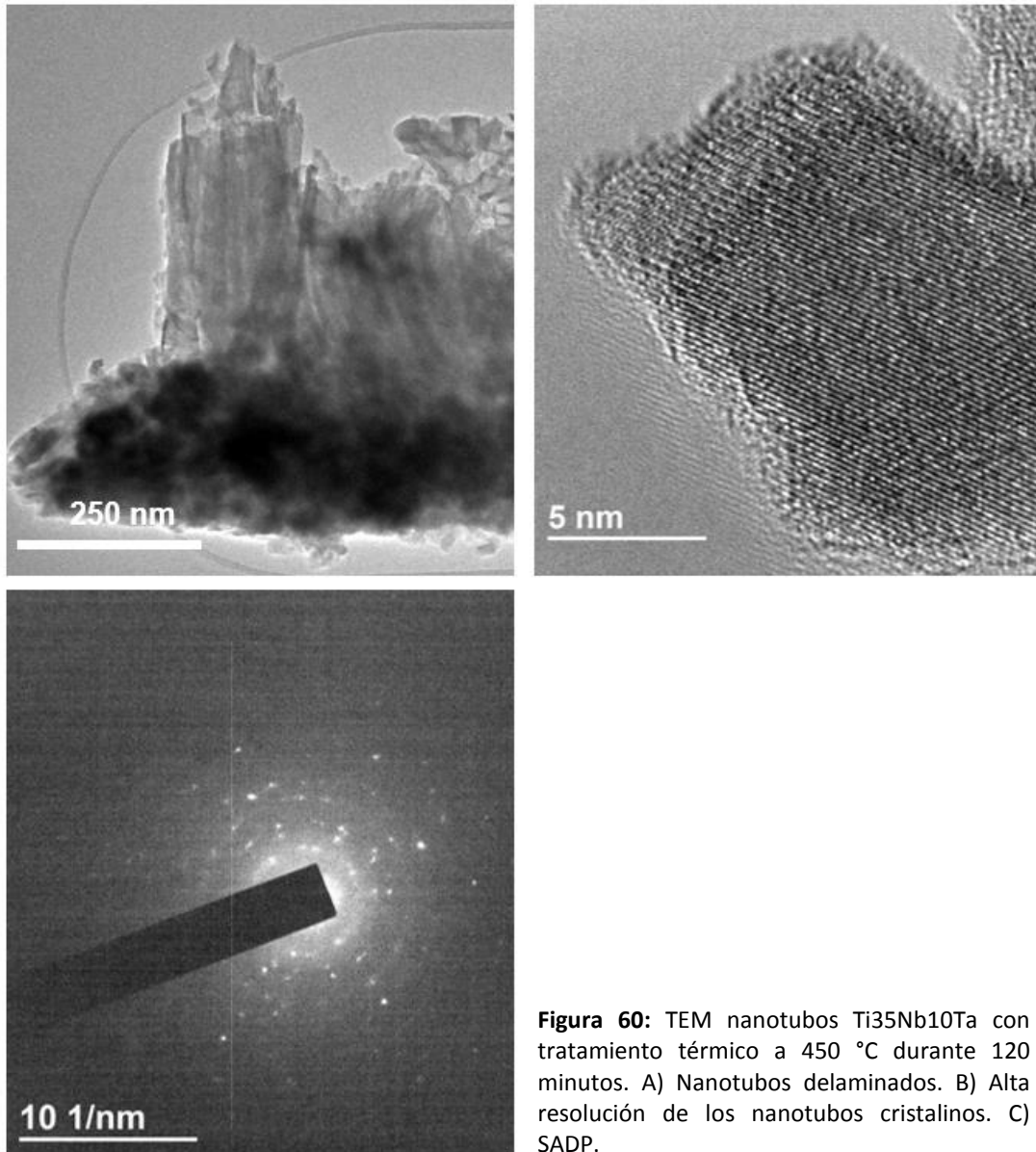
La Figura 59 recopila la caracterización realizada mediante TEM en los nanotubos obtenidos en la aleación pulvimetalúrgica de Ti35Nb10Ta, donde se ha realizado un tratamiento térmico a 320 °C durante 30 minutos en alto vacío. De nuevo, igual que sucedía con la aleación de colada (Ti6Al4V ELI) no se observa en la imagen de alta resolución (Fig. 59B) los planos cristalinos. Además, la figura 59C no muestra patrones cristalinos en la difracción de electrones de área seleccionada. Los resultados obtenidos en TEM corroboran los resultados observados con la técnica de DRX de bajo ángulo de incidencia, el tratamiento térmico a 320 °C no ha sido capaz de estabilizar la fase anatasa o rutilo del óxido de titanio.



**Figura 59:** TEM nanotubos Ti35Nb10Ta con tratamiento térmico a 320 °C durante 30 minutos. A) Nanotubos delaminados. B) Alta resolución del nanotubo amorfo. C) SADP.

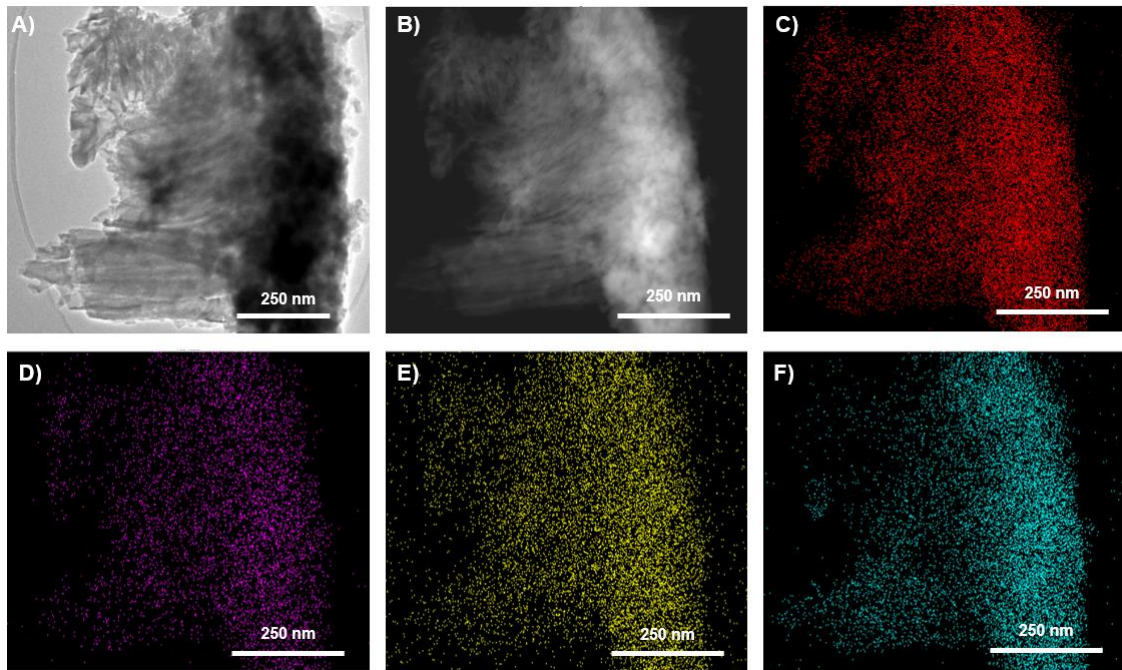
Por último, se realizó la caracterización mediante TEM de los nanotubos obtenidos en la aleación pulvimetalúrgica de Ti35Nb10Ta, donde se ha realizado un tratamiento térmico a 450 °C durante 120 minutos en alto vacío (Fig. 60). En esta ocasión sí que es posible observar en la imagen de alta resolución los planos cristalinos en los nanotubos (Fig. 60B). Donde se observan los patrones cristalinos en la imagen SADP (Fig. 60C). Por lo tanto, los resultados del TEM corroboran la presencia de una estructura cristalina observada en los patrones de difracción de rayos X, donde se observaban los picos de anatasa (29,15 °) y rutilo (31,81 °).





**Figura 60:** TEM nanotubos Ti35Nb10Ta con tratamiento térmico a 450 °C durante 120 minutos. A) Nanotubos delaminados. B) Alta resolución de los nanotubos cristalinos. C) SADP.

Para corroborar que la zona analizada en la difracción de electrones de área seleccionada correspondía con un recubrimiento con morfología nanotubular, obtenido en la aleación de Ti35Nb10Ta, se realizó un análisis químico mediante EDS en modo barrido. La Figura 61 muestra el mapa de elementos, el cual está compuesto por titanio (Fig. 61C), niobio (Fig. 61D), tantalio (Fig. 61E) y oxígeno (Fig. 61F). La Tabla x recoge la composición química detectada mediante TEM-EDS de la superficie nanotubular con tratamiento térmico a 450 °C durante 120 minutos. Donde se puede apreciar que el tratamiento térmico ha eliminado el contenido de flúor presente en el interior de los nanotubos, tal y como se suponía con tratamientos térmicos anteriores (Tabla 36), y que viene justificado por la descomposición térmica de complejo  $(\text{TiF}_6)^{2-}$  tal y como reportaron J.M. Macak *et al.* (2006) y S. Berger *et al.* (2010).



**Figura 61:** TEM nanotubos Ti35Nb10Ta con tratamiento térmico a 450 °C durante 120 minutos. A) BF Nanotubos delaminados. B) Mapeo EDS nanotubos. C) Mapeo EDS Titanio. E) Mapeo EDS Niobio. F) Mapeo EDS oxígeno.

**Tabla 36:** Composición química de los nanotubos en la aleación Ti35Nb10Ta con tratamiento térmico a 450 °C durante 120 minutos.

Elementos	% en peso	% atómico	% óxido
<b>Titanio</b>	33	25	50
<b>Niobio</b>	29	11	38
<b>Tantalio</b>	10	2	12
<b>Oxígeno</b>	25	62	-

## 5.5 Caracterización de la rugosidad del recubrimiento de nanotubos

El presente apartado trata de recopilar las mediciones de rugosidad realizadas a las muestras de Ti6Al4V ELI (colada) y Ti35Nb10Ta (pulvimetalúrgica) en función de su tratamiento superficial. El objetivo es exponer la influencia que tiene el anodizado electroquímico en la rugosidad de las superficies de las aleaciones de titanio  $\alpha+\beta$  y  $\beta$  de titanio.

Dado que el acabado superficial de los implantes influye en el proceso de anclaje mecánico de la prótesis y en el proceso de osteointegración, se estudió la topografía y la rugosidad superficial de una muestra de Ti6Al4V ELI donde se ha realizado un tratamiento superficial de doble grabado ácido. Este tratamiento se emplea comercialmente en los implantes de titanio, para incrementar su área superficial por unidad de volumen y dotarlos de una rugosidad a escala micrométrica.

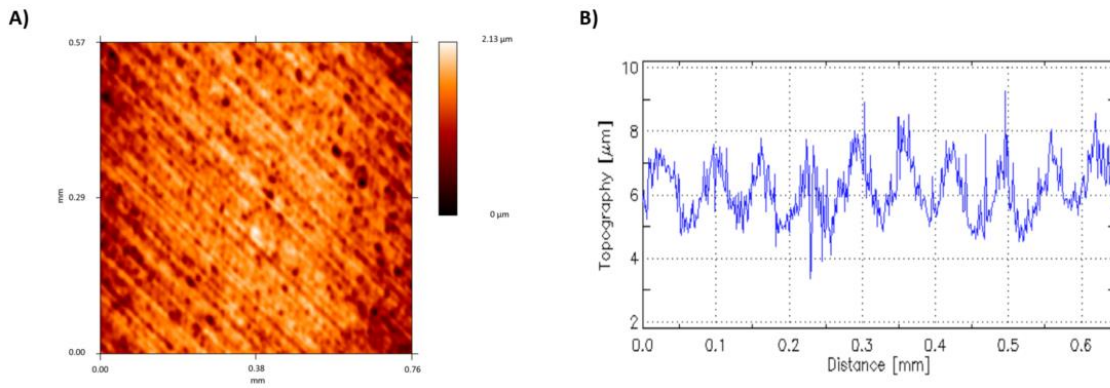
Los valores de los parámetros de la rugosidad superficial y lineal para el acabado desbastado y anodizado electroquímico (nanotubos) realizado en la aleación Ti6Al4V ELI aparecen resumidos en las Tablas 37 y 38. La Figura 62 muestra la rugosidad superficial capturada mediante microscopía confocal para el acabado desbastado. En la topografía 2D (Fig. 62A) es posible observar las rayas con una profundidad cercana  $2\mu\text{m}$ , producidas durante el desbastado de las muestras.

**Tabla 37.** Parámetros de rugosidad superficial para los diferentes acabados superficiales en la aleación de Ti6Al4V ELI.

<i>Acabado superficial Ti6Al4V ELI</i>	<i>Parámetros de rugosidad (<math>\mu\text{m}</math>)</i>								
	<i>Sa</i>	<i>Sq</i>	<i>Sz</i>	<i>S<sub>max</sub></i>	<i>Sp</i>	<i>Sv</i>	<i>St</i>	<i>Spk</i>	<i>Svk</i>
Desbastado	0,66	0,86	7,01	7,63	3,34	4,47	7,71	0,71	1,21
Anodizado a 15V durante 45 minutos	0,75	0,94	7,21	7,42	3,76	3,70	7,46	0,91	0,97
Anodizado a 35V durante 45 minutos	0,96	1,21	10,11	10,71	4,66	6,16	10,82	1,07	1,35

**Tabla 38.** Parámetros de rugosidad lineal para los diferentes acabados superficiales en la aleación de Ti6Al4V ELI.

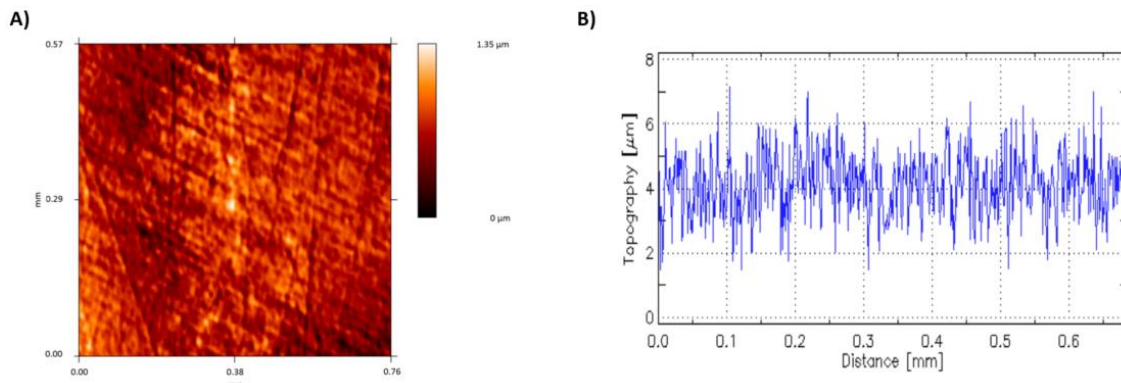
<i>Acabado superficial Ti6Al4V ELI</i>	<i>Parámetros de rugosidad (<math>\mu\text{m}</math>)</i>								
	<i>Ra</i>	<i>Rq</i>	<i>Rz</i>	<i>R<sub>max</sub></i>	<i>Rp</i>	<i>Rv</i>	<i>Rt</i>	<i>Rpk</i>	<i>Rvk</i>
Desbastado	0,69	0,86	4,11	4,59	2,29	2,33	4,62	0,53	0,91
Anodizado a 15V durante 45 minutos	0,78	0,97	5,05	5,97	3,06	3,12	6,18	0,75	1,30
Anodizado a 35V durante 45 minutos	0,95	1,20	5,74	6,13	3,10	3,94	7,04	1,11	1,44



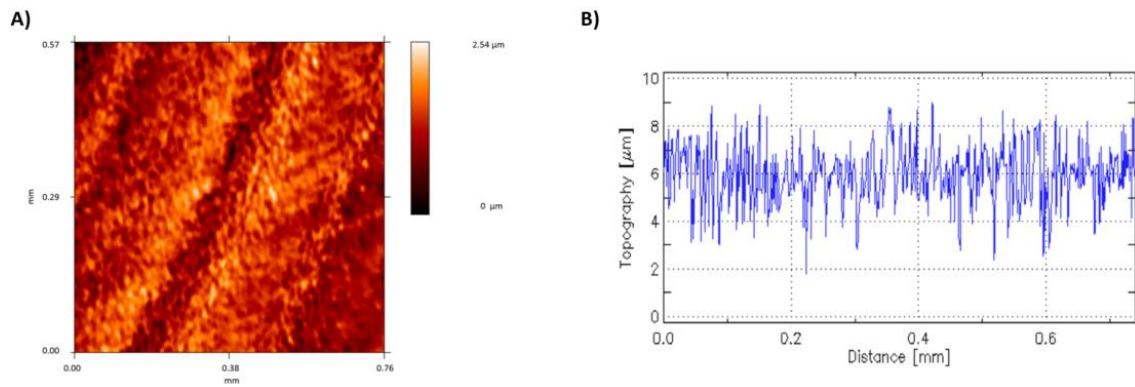
**Figura 62:** Rugosidad superficial del Ti6Al4V ELI desbastado mostrada mediante microscopía confocal. A) Topografía 2D de la superficie desbastada. B) Perfil de la rugosidad lineal de la superficie desbastada.

Se observa que el proceso de anodizado electroquímico incrementa los valores de rugosidad con respecto a la superficie desbastada. El proceso de anodizado es un fenómeno de competición entre la formación de capa de óxido y el de disolución del óxido por iones de flúor presentes en el electrolito. Este proceso permite incrementar la distancia entre los puntos más bajos del perfil y la línea media de rugosidad, por medio del ataque químico incrementando los valores de rugosidad superficial (Tabla 37), así como los valores de rugosidad lineal (Tabla 38).

La Figura 63A y 63B muestra la topografía 2D y la rugosidad lineal de una muestra de Ti6Al4V ELI desbastada donde se ha realizado el proceso de anodizado electroquímico, a 15V y durante 45 minutos, para obtener nanotubos. Se observa, a diferencia de la muestra únicamente desbastada, una disminución de los defectos de desbastado (rayas) provocado por el ataque químico de los ácidos del electrolito, así como de un incremento de la rugosidad a escala submicrométrica por efecto de la formación de los nanotubos. La Fig. 63A muestra como el anodizado modifica la superficie del sustrato, llegando a copiar las rayas del desbastado, pero dotándolo de una morfología nanotubular a escala nanométrica.



**Figura 63:** Rugosidad superficial de la muestra de Ti6Al4V ELI anodizada a 15V durante 45 minutos. A) Topografía 2D de la superficie anodizada Ti6Al4V ELI anodizada a 15V. B) Perfil de la rugosidad lineal de la superficie de Ti6Al4V ELI anodizada a 15V.



**Figura 64:** Rugosidad superficial del Ti6Al4V ELI anodizada a 35V y 45 minutos mostrada mediante microscopía confocal. A) Topografía 2D de la superficie anodizada a 35V. B) Perfil de la rugosidad lineal de la superficie anodizada a 35V.

Finalmente, comparando la topografía de la superficie desbastada (Fig. 62) y las superficies anodizadas (Fig. 63 y 64) se deduce que las superficies con una morfología nanotubular presentan una superficie específica mucho mayor, producida por la morfología superficial de escala nanométrica. Por tanto, la oxidación anódica en un electrolito compuesto por  $H_3PO_4$  y NaF ejerce un marcado efecto en la rugosidad de la aleación de Ti6Al4V, permitiendo la formación de una topografía nanotubular con espesores superiores a los 400 nm y formada principalmente por óxido de titanio.

Del mismo modo que se realizó con la rugosidad para la aleación  $\alpha+\beta$  de colada, los valores de rugosidad superficial y lineal para el acabado desbastado y anodizado de la aleación pulvimetalúrgica aparecen resumidos en las Tablas 39 y 40.

**Tabla 39.** Parámetros de rugosidad superficial para los diferentes acabados superficiales en la aleación de Ti35Nb10Ta.

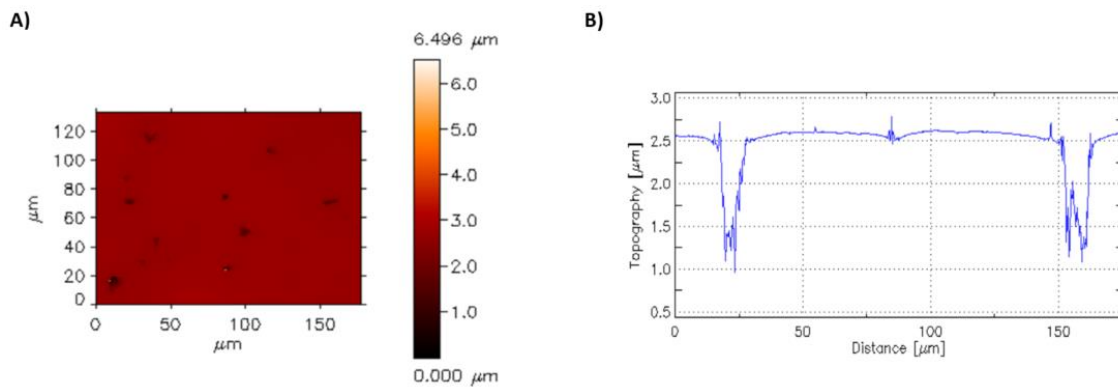
<i>Acabado superficial Ti35Nb10Ta</i>	<i>Parámetros de rugosidad (<math>\mu\text{m}</math>)</i>								
	$S_a$	$S_q$	$S_z$	$S_{max}$	$S_p$	$S_v$	$S_t$	$S_{pk}$	$S_{vk}$
Mecanizado	0,02	0,08	2,12	2,78	0,39	2,39	2,78	0,04	0,46
Anodizado a 15V durante 45 minutos	1,50	1,91	15,47	17,46	9,34	8,29	17,63	2,00	2,23
Anodizado a 35V durante 45 minutos	1,81	2,31	19,45	22,45	9,17	13,36	22,53	2,00	3,03

**Tabla 40.** Parámetros de rugosidad lineal para los diferentes acabados superficiales en la aleación de Ti35Nb10Ta.

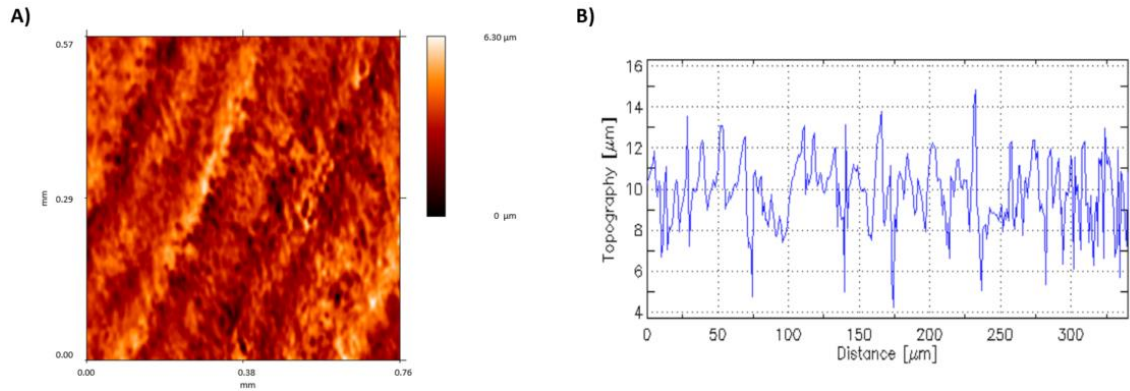
Acabado superficial Ti6Al4V ELI	Parámetros de rugosidad ( $\mu\text{m}$ )								
	Ra	Rq	Rz	R <sub>max</sub>	Rp	Rv	Rt	Rpk	Rvk
Desbastado	0,03	0,06	2,10	2,58	0,33	0,35	0,65	0,02	0,06
Anodizado a 15V durante 45 minutos	1,16	1,55	9,33	9,44	5,29	5,54	10,83	1,69	2,43
Anodizado a 35V durante 45 minutos	1,79	2,23	9,83	11,18	6,07	7,81	13,89	1,36	2,70

La Figura 65 muestra la rugosidad superficial capturada mediante microscopía confocal para el acabado desbastado de la muestra pulvimetalúrgica de Ti35Nb10Ta. Tanto la representación 2D (Fig.65A) de la topografía superficial, como en la rugosidad lineal (Fig. 65B), es posible observar los poros característicos de las piezas obtenidas mediante el procesamiento pulvimetalúrgico del titanio.

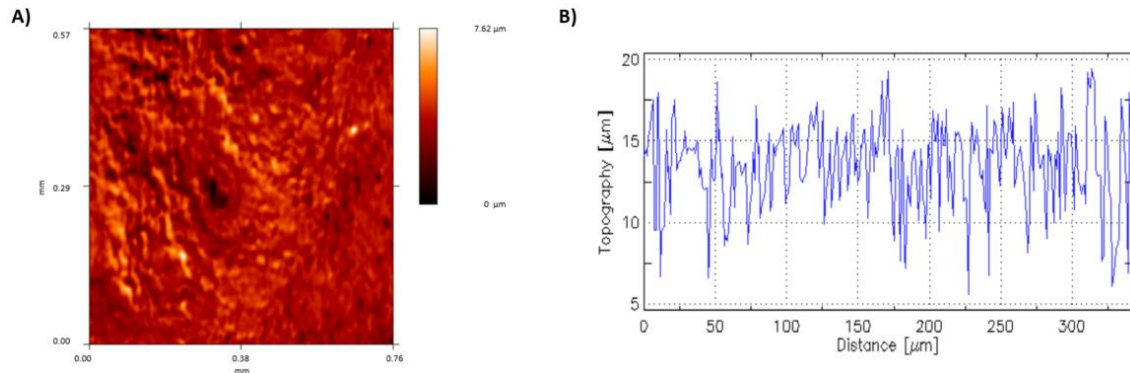
El tamaño, forma y distribución de los poros en la pieza depende de los parámetros pulvimetalúrgicos empleados en la etapa de compactación y sinterizado de las piezas. En los apartados 5.1 se ha estudiado la influencia del tamaño de polvo de partida y la temperatura de sinterizado en la densificación y propiedades mecánicas de las aleaciones  $\beta$  de titanio. Dado que la aleación  $\alpha+\beta$  de titanio estaba procesada mediante colada, forja y deformación en frío no presentaba poros al ser observada mediante microscopía confocal (Fig. 62).



**Figura 65:** Rugosidad superficial del Ti35Nb10Ta desbastado mostrada mediante microscopía confocal. A) Topografía 2D de la superficie desbastada. B) Perfil de la rugosidad lineal de la superficie desbastada.



**Figura 66:** Rugosidad superficial de la muestra de Ti35Nb10Ta anodizada a 15V durante 45 minutos. A) Topografía 2D de la superficie anodizada Ti35Nb10Ta anodizada a 15V. B) Perfil de la rugosidad lineal de la superficie de Ti35Nb10Ta anodizada a 15V.



**Figura 67:** Rugosidad superficial del Ti35Nb10Ta anodizada a 35V y 45 minutos mostrada mediante microscopía confocal. A) Topografía 2D de la superficie anodizada a 35V. B) Perfil de la rugosidad lineal de la superficie anodizada a 35V.

Igual que sucedía con la aleación  $\alpha+\beta$  de colada el proceso de oxidación anódica modifica la topografía de la superficie de la aleación de Ti35Nb10Ta, incrementando los valores de rugosidad superficial (Tabla 39) y los valores de rugosidad lineal (Tabla 40). Estos cambios pueden justificarse por la modificación de la superficie de la aleación, donde los metales (Ti, Nb y Ta) están sometidos a un proceso de ataque químico provocado por los iones de flúor y por la formación de sus óxidos consecuencia de la diferencia de voltaje aplicado durante el proceso de oxidación anódica. Las Figuras 65, 66 y 67 muestran la topografía 2D y la rugosidad lineal de la aleación Ti35Nb10Ta en función de su acabado superficial. En las muestras anodizadas (Fig. 66 y 67) se observa un incremento de la rugosidad a escala submicrométrica por efecto de la formación de los nanotubos. Igual que sucedía en la muestra de Ti6Al4V ELI de colocada (Fig. 63), la Figura 67 muestra como el anodizado copia las rayas del desbastado pero las dota de una rugosidad submicrométrica por la formación de topografía nanotubular.

Los valores de rugosidad superficial y lineal de la aleación pulvimetalúrgica (Ti35Nb10Ta) (Tabla 39 y 40) tras el proceso de anodizado electroquímico son ligeramente superiores a los valores medidos en la aleación de colada  $\alpha+\beta$  (Tabla 37 y 38). La mayor rugosidad obtenida en las muestras pulvimetalúrgica puede deberse a una mayor tasa de disolución química en comparación con la aleación de Ti6Al4V ELI. La resistencia química de las aleaciones de titanio depende de varios factores, entre ellos destacan: la composición química elemental, las fases presentes, el tamaño de grano y la capa pasiva que protege la superficie. En apartados anteriores se caracterizó la microestructura de ambas aleaciones de titanio (Ti35Nb10Ta pulvimetalúrgica y Ti6Al4V ELI de colada). La aleación pulvimetalúrgica presenta mayoritariamente un grano  $\beta$  equiaxial, con zonas  $\alpha+\beta$  producidas por una falta de difusión de los elementos refractarios, con un tamaño alrededor de 30  $\mu\text{m}$ . Mientras que la aleación de colada (Ti6Al4V ELI) presenta una microestructura  $\alpha+\beta$ , con grano no equiaxial y tamaño submicrométrico como consecuencia de la elevada deformación que ha sufrido en el proceso de cold drawn. El menor de tamaño de grano de la aleación de colada reduce la tasa de disolución química, obteniendo menores valores de rugosidad superficial tras el proceso de anodizado electroquímico en comparación con la muestra pulvimetalúrgica.

Las superficies de la aleación de Ti35Nb10Ta donde se ha realizado una oxidación anódica, en un electrolito compuesto por  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y NaF, permite incrementar la rugosidad superficial y superficie específica por medio de la formación de una estructura nanotubular de óxido de titanio.

## **5.6 Ángulo de contacto y tensión superficial del recubrimiento de los nanotubos**

Las mediciones del ángulo de contacto recopiladas en este apartado permiten conocer la influencia que tienen el tipo de tratamiento superficial, en las muestras de Ti6Al4V ELI (colada) y Ti35Nb10Ta (pulvimetalúrgica), en la tensión superficial y mojabilidad de las superficies. Ambas propiedades dependen de parámetros físicos y químicos de la superficie, como son la composición química, topografía superficial y rugosidad. Es por ello, que en los apartados anteriores se ha caracterizado (FESEM, EDX, DRX, Confocal) la superficie de las aleaciones de titanio para poder relacionar con los valores de ángulo de contacto.

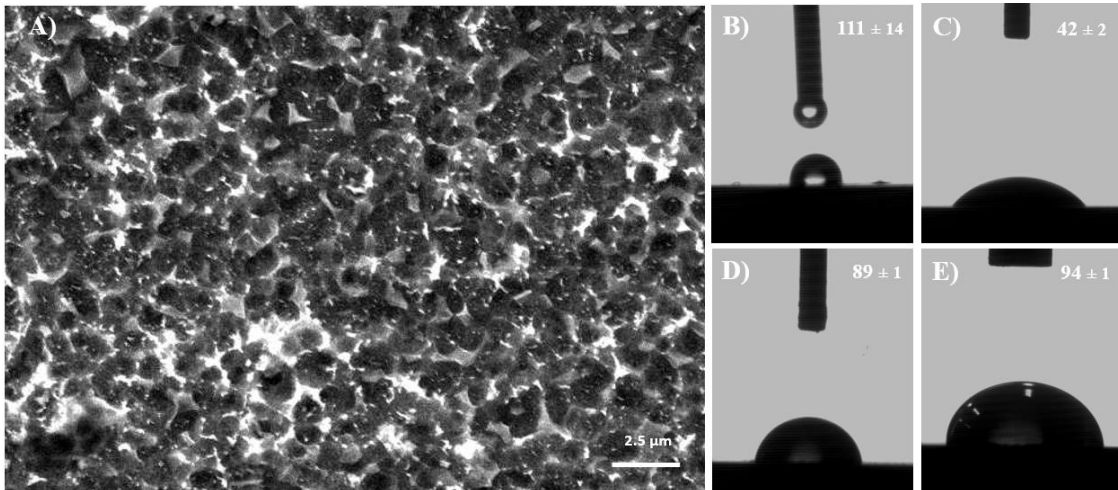
La mojabilidad de una superficie depende de la interacción entre el líquido y la superficie de titanio. La Tabla 41 recopila los valores de ángulo de contacto medidos con el goniómetro para los cuatro líquidos patrón (agua, glicerol, diiodometano y formamida) empleados para



caracterizar la aleación de Ti6Al4V ELI. En esta tabla también se incluyen los valores de una superficie grabada con ácido con el objetivo de compararlos con las superficies pulidas y con nanotubos. La Figura 68 muestra la superficie de la aleación  $\alpha+\beta$  tras hacerse realizado el proceso de grabado ácido y los diferentes ángulos de contacto para los cuatro líquidos patrón empleados.

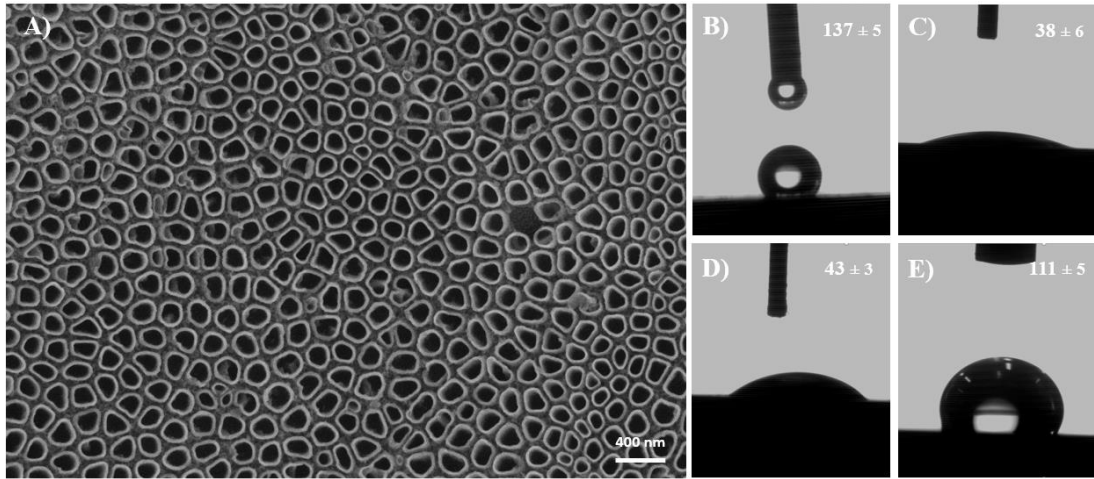
**Tabla 41.** Ángulos de contacto aparente en función del acabado superficial y líquido patrón empleado para la aleación Ti6Al4V.

Acabado superficial Ti6Al4V ELI	Agua (°)	Glicerol (°)	Diiodometano (°)	Formamida (°)
Desbastada	72 ±9	58 ±4	44 ±2	55 ±3
Grabada con ácido	111 ±14	94 ±1	42 ±2	89 ±1
Nanotubos 15V 45m	139 ±5	132 ±10	48 ±6	111 ±4
Nanotubos 35V 45m	136 ±3	111 ±5	38 ±2	43 ±3
Nanotubos 15V 45m PT	133 ±5	113 ±11	56 ±6	62 ±1
Nanotubos 35V 45m PT	134 ±1	106 ±5	32 ±6	34 ±2



**Figura 68:** Mojabilidad de las superficies de Ti6Al4V ELI grabada con ácido. A) Superficie Ti6Al4V ELI (SEM). B) Ángulo de contacto en agua. C) Ángulo de contacto en diiodometano. D) Ángulo de contacto en formamida. E) Ángulo de contacto en Glicerol.

El ángulo de contacto en agua se incrementa significativamente al incrementar la rugosidad de la superficie. Inicialmente la superficie desbastada presenta un ángulo 72°, tras el tratamiento ácido el ángulo se incrementa 111° por efecto de la microrugosidad del tratamiento ácido y finalmente las muestras donde se han obtenido una topografía nanotubular mediante oxidación anódica se obtienen valores promedio de 130 ° (Tabla 41). 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 (Figura 69). 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).



**Figura 69:** Mojabilidad de las superficies de Ti6Al4V ELI anodizada 35V durante 45min sin tratamiento térmico. A) Superficie Ti6Al4V ELI (FESEM). B) Ángulo de contacto en agua. C) Ángulo de contacto en diiodometano. D) Ángulo de contacto en formamida. E) Ángulo de contacto en Glicerol.

Es de gran interés, para el campo de los biomateriales, ajustar la mojabilidad de la superficie de los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> 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. La Tabla 43 muestra la energía superficial y los valores para el componente polar y dispersivo que componen la energía superficial de las diferentes superficies, calculada de acuerdo con la ecuación de Owens-Wendt. Las muestras anodizadas presentan mayor energía superficial que las muestras desbastas o grabadas con ácido (Tabla 42).

**Tabla 42.** Energía libre superficial y sus componentes para los diferentes tratamientos superficiales en la aleación Ti6Al4V.

Tratamientos superficiales	Energía libre superficial (mJ/m <sup>2</sup> )		
	Energía superficial total	Componente dispersivo	Componente polar
Desbastado	40	31	9
Grabado ácido	42	41	1
Anodizado 15V 45min.	51	39	12
Anodizado 35V 45min.	81	69	12
Anodizado 15V 45 min. PT	67	58	9
Anodizado 35V 45 min. PT	87	107	18

Los resultados de la presente Tesis Doctoral 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).

El anodizado electroquímico aumenta la energía superficial con respecto a las superficies desbastadas y grabadas con ácido y esto puede tener un impacto positivo en la biocompatibilidad de los implantes de titanio; ya que la componente polar de la energía superficial es superior en los recubrimientos nanotubulares que en las superficies desbastadas. Este fenómeno se explica principalmente por la mayor presencia de moléculas polares (-OH, TiO<sub>2</sub>, etc) introducidas por el proceso de anodizado electroquímico. Por otra parte, el menor valor del componente polar de las superficies grabadas con ácido se justifica por la reducción de la capa de óxido, producida por el proceso de limpieza al sumergirla en ácido nítrico tras el grabado ácido (HF/HCl). El aumento de la componente dispersiva de las superficies anodizadas se justifica con el incremento de la rugosidad a escala nanométrica, producida por la morfología nanotubular obtenida en el proceso de anodizado electroquímico.

Se ha demostrado que un post-tratamiento térmico permite eliminar el flúor retenido en el interior de los nanotubos, incrementando la energía superficial y reduciendo el ángulo de contacto de las superficies con morfología nanotubular de las aleaciones de Ti6Al4V ELI (Tabla 42).

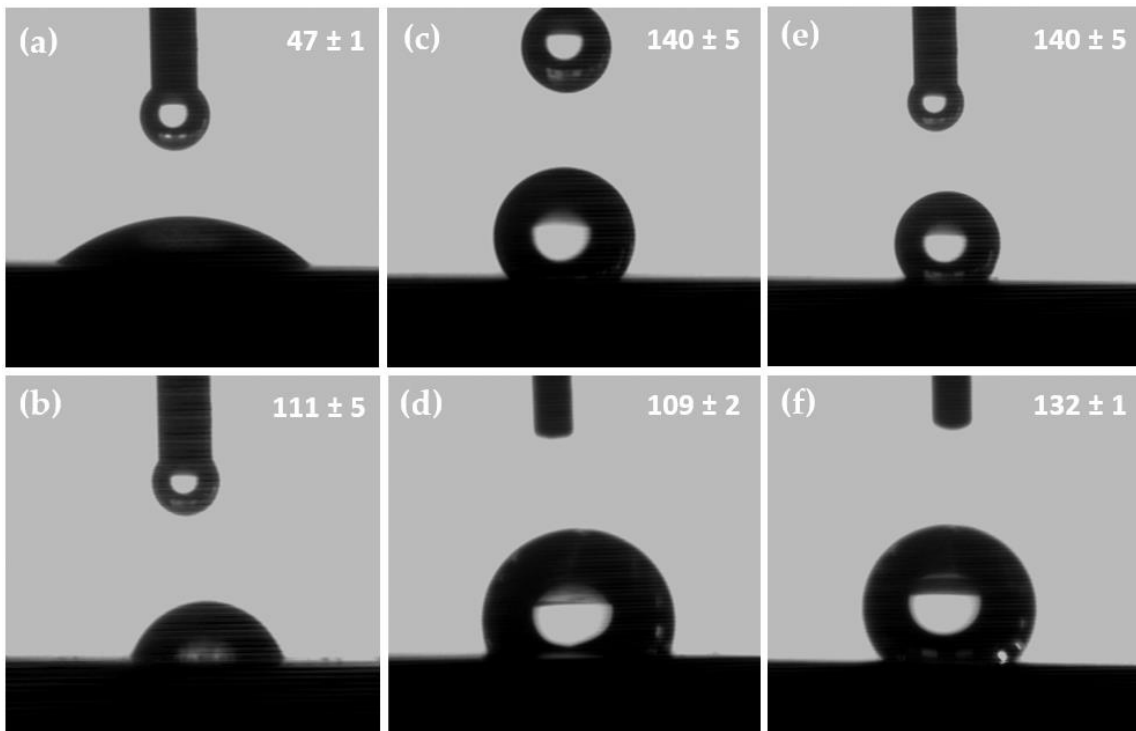
A continuación, se recopila los resultados de la medición del ángulo de contacto obtenidos del análisis geométrico de las imágenes de las gotas en función del acabado superficial para la aleación de Ti35Nb10Ta. Todas las muestras fueron almacenadas en la oscuridad durante un periodo de dos semanas, con 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.

La Tabla 43 recopila los resultados de las mediciones del ángulo de contacto para los diferentes acabados superficiales y líquidos empleados en el estudio de la aleación pulvimetalúrgica de Ti35Nb10Ta. Se observa que las superficies con una topografía nanotubular presenta ángulos de contacto superiores, para todos los líquidos ensayados, excepto para el caso del Diiodometano, comparado con respecto a la superficie desbastada (Tabla 43). Los nanotubos donde no se ha realizado un tratamiento térmico presentan los valores más elevados de ángulo de contacto en agua (140°) comparado con los 47° de la superficie desbastada o con los 109° de los nanotubos obtenidos a 15V y con tratamiento térmico.

**Tabla 43.** Ángulos de contacto aparente en función del acabado superficial y líquido patrón empleado para la aleación Ti35Nb10Ta.

Acabado superficial Ti35Nb10Ta	Agua (°)	Glicerol (°)	Diiodometano (°)	Formamida (°)
Desbastada	47 ±1	77 ±8	39 ±6	30 ±5
Nanotubos 15V 45m	140 ±5	105 ±6	34 ±3	72 ±4
Nanotubos 35V 45m	140 ±3	125 ±7	38 ±2	61 ±3
Nanotubos 15V 45m PT	109 ±2	76 ±6	31 ±6	36 ±8
Nanotubos 35V 45m PT	132 ±1	87 ±7	31 ±4	35 ±2

La Figura 70 muestra los ángulos de contacto en agua de las diferentes superficies estudiadas, se observa que en las superficies con un recubrimiento de nanotubos las gotas presentan una geométrica prácticamente esférica, siendo este un indicativo de la elevada hidrofiliidad del tratamiento superficial. La morfología nanotubular y el contenido en flúor son dos factores que incrementan la naturaleza hidrofílica de las superficies. Tras aplicar un tratamiento térmico en el recubrimiento de nanotubos el contenido de flúor se reduce de 6% a 1% en peso, esto permite que el ángulo de contacto para los cuatro líquidos patrón disminuya, lo que permite incrementar la mojabilidad.



**Figura 70:** Ángulo de contacto en agua para los diferentes acabados superficiales en las aleaciones de titanio. A) Superficie Ti35Nb10Ta desbastada. B) Superficie de nanotubos obtenidos a 15V y 45 minutos. C) Superficie de nanotubos obtenidos a 35V y 45 min. D) Superficie de nanotubos obtenidos a 15V y 45 minutos con tratamiento térmico. E) Superficie de nanotubos obtenidos a 35V y 45 minutos con tratamiento térmico.

La mojabilidad de un líquido en una superficie está determinada por la tensión superficial del líquido, la rugosidad del sólido, la composición química de la superficie y la energía superficial del sólido. 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 hidrofobicidad no fotoinducida por el  $\text{TiO}_2$ .

A partir de las mediciones del ángulo de contacto de los cuatro líquidos patrón y la aplicación de la ecuación de Owens-Wend se ha podido calcular la energía superficial de los diferentes acabados superficiales. La Tabla 44 muestra los valores obtenidos de la componente polar y dispersiva de la energía libre superficial. La componente dispersiva de la aleación Ti35Nb10Ta se incrementa tras el proceso de oxidación anódica, donde inicialmente toma valores de  $26 \text{ mJ/m}^2$  para la superficie desbastada y se incrementa hasta  $60 \text{ mJ/m}^2$  para las superficies nanotubulares.

Sin embargo, los valores del componente polar disminuyen para las superficies nanotubulares en comparación con las muestras pulidas. Todas las superficies nanotubulares muestran una energía libre superficial significativamente mayor que las superficies desbastadas, e incluso la superficie microrugosa de Ti6Al4V ELI obtenida mediante grabado ácido estudiada al principio de este apartado.

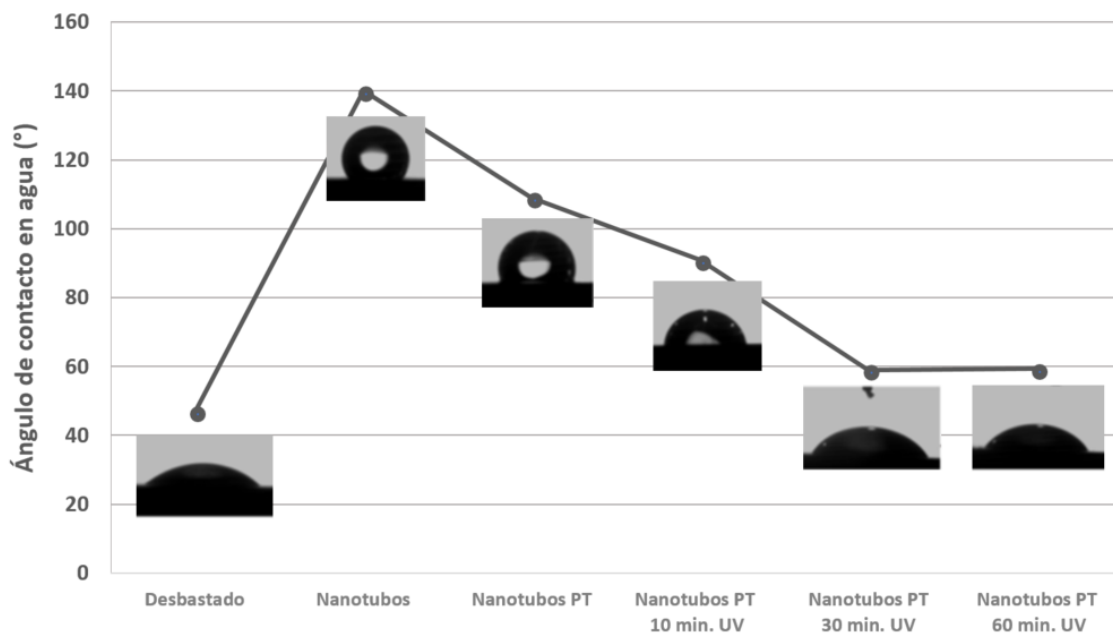
**Tabla 44.** Energía libre superficial y sus componentes para los diferentes tratamientos superficiales en la aleación Ti35Nb10Ta.

Tratamientos superficiales	Energía libre superficial ( $\text{mJ/m}^2$ )		
	Energía superficial total	Componente dispersivo	Componente polar
Desbastado	50	26	24
Anodizado 15V 45min.	80	66	14
Anodizado 35V 45min.	77	63	14
Anodizado 15V 45 min. PT	66	65	1
Anodizado 35V 45 min. PT	81	76	10

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 71 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 Ti35Nb10Ta tras haberse irradiado con luz ultravioleta. Inicialmente la superficie desbasta 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°.

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) reportaron el mismo comportamiento en las superficies en las superficies compactas de TiO<sub>2</sub>. En dicho estudio inicialmente se obtiene un recubrimiento compacto de óxido de titanio que presenta un ángulo de contacto en agua de 15°, tras haberse almacenado en la oscuridad el ángulo de contacto se incrementa hasta 72° y finalmente tras irradiarse con luz UV el ángulo se reduce a 0°.



**Figura 71:** Evolución del ángulo de contacto en agua para tratamiento superficial de nanotubos obtenidos a 15V y 45 min en la aleación de Ti35Nb10Ta.

## 5.7 Caracterización electroquímica del recubrimiento de nanotubos

Este apartado recopila los resultados de la caracterización electroquímica del recubrimiento de nanotubos realizado a las muestras de Ti6Al4V ELI (colada) y Ti35Nb10Ta (pulvimetalúrgica). El objetivo del presente apartado es conocer la resistencia a la corrosión de las aleaciones en función de su tratamiento superficial y naturaleza.

La resistencia a la corrosión de las aleaciones de titanio está influenciada por su composición química, microestructura y morfología de la superficie, entre otros factores. Por ello, el estudio y caracterización de las aleaciones de titanio, mediante potencial del circuito abierto, espectroscopía de impedancia electroquímica y polarización potenciodinámicos, se realizó por separado para la aleación  $\alpha+\beta$  de colada y la aleación  $\beta$  pulvimetalúrgica.

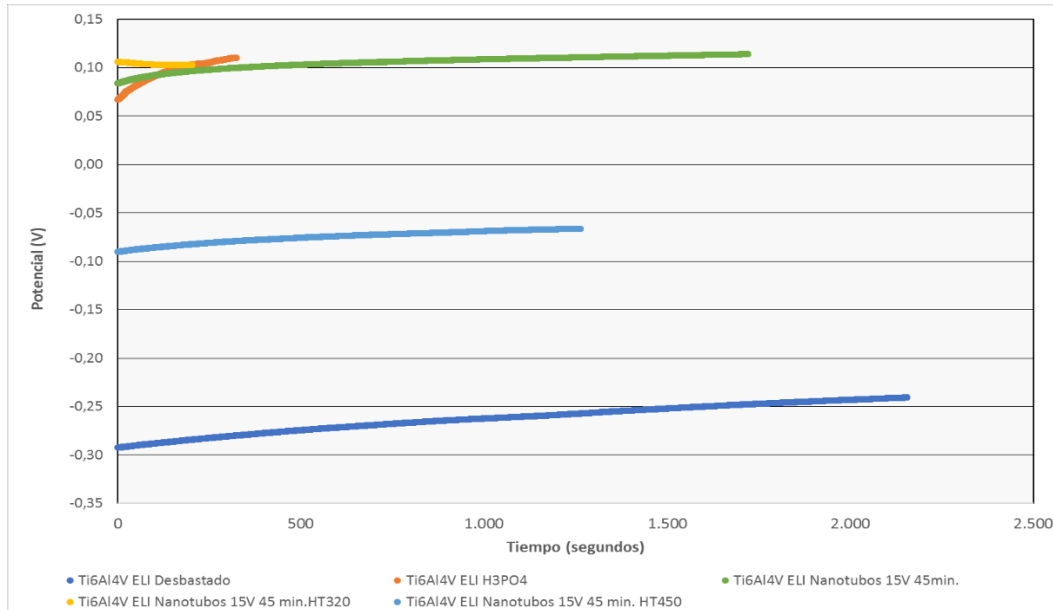
### 5.7.1 Evaluación de la resistencia a la corrosión de los diferentes acabados superficiales en la aleación de Ti6Al4V ELI.

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 el medio en el que ha sido sumergido la muestra. La información recopilada permite realizar una comparativa entre los diferentes acabados superficiales en una misma aleación. La Tabla 45 recopila los valores OCP en función del acabado superficial y el tratamiento térmico realizado tras el proceso de oxidación anódica.

**Tabla 45.** Potencial a circuito abierto para los diferentes acabados superficiales en la aleación de Ti6Al4V ELI.

OCP (V)				
Desbastado	Anodizado 15V en H3PO4	Nanotubos 15V 45min	Nanotubos 15V 45min T.T.320	Nanotubos 15V 45min T.T.450
-0.266 $\pm$ 0.022	0.123 $\pm$ 0.018	0.116 $\pm$ 0.003	0.058 $\pm$ 0.006	-0.056 $\pm$ 0.015

La Figura 72 muestra la estabilización del potencial en función del tiempo cuando se está midiendo a circuito abierto. Se observa que la aleación desbastada es la que presenta el menor valor potencial en OCP (-0,26 V) de todos los tratamientos superficiales estudiados (Tabla 46). Además de presentar el potencial más electronegativo, la muestra desbastada es el tratamiento superficial que más tiempo (2200 seg.) necesita para estabilizarse y alcanzar una diferencia de potencial de  $1 \times 10^{-9}$  dE/dt.

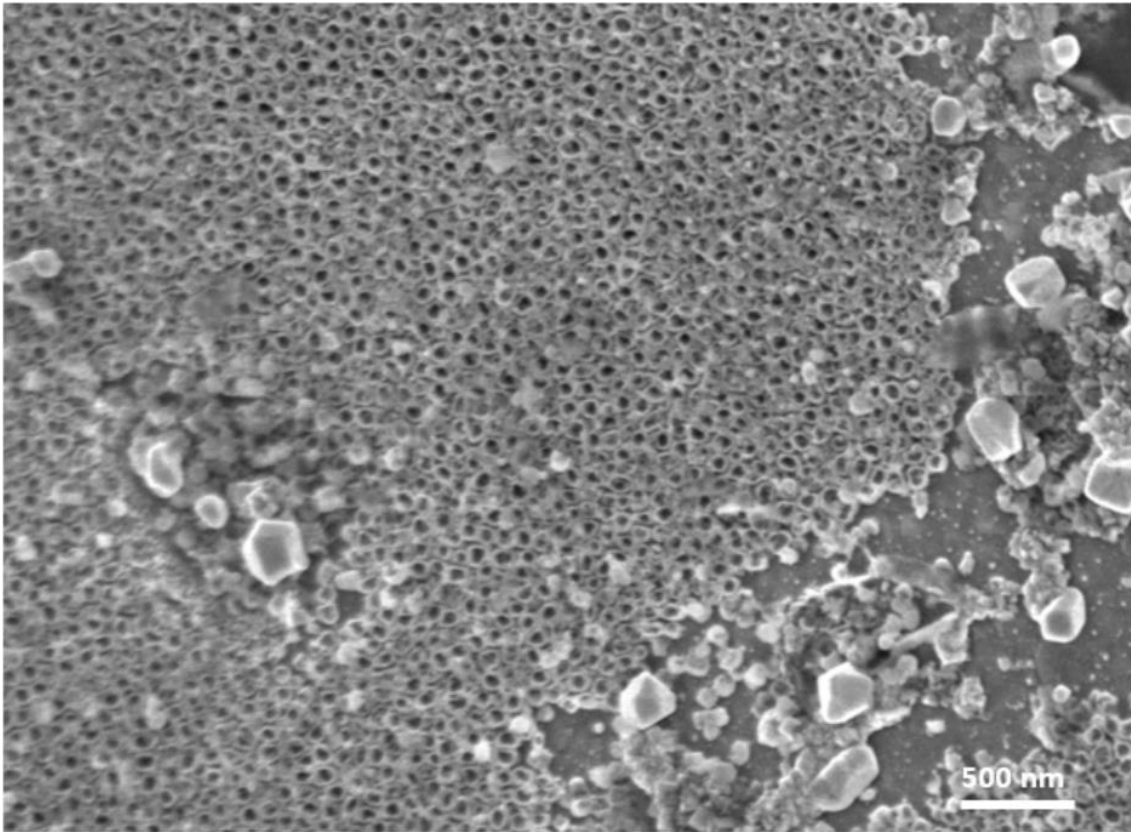


**Figura 72:** Potencial a circuito abierto en función del tiempo para diferentes acabados superficiales de la aleación Ti6Al4V ELI de colada.

Cuando las aleaciones de titanio se anodizan a un voltaje de 15V, tanto en un electrolito compuesto por 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Datos en amarillo de la Figura 72) como para un electrolito 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0,85% en peso de NaF (Datos en verde de la Figura 72), se observa un incremento significativo del valor promedio de OCP. La principal diferencia entre estos dos acabados superficiales es el tiempo necesario para estabilizarse y alcanzar una diferencia de potencial con respecto al tiempo igual a  $1 \times 10^{-9}$ . Como sería de esperar las muestras que más rápidamente se estabilizan son las anodizadas a 15V durante 15 seg. empleando un electrolito 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; debido principalmente a que este proceso de oxidación anódica permite obtener una capa compacta de óxido de un espesor cercano a los 20 nm (S. Gils *et al.*, 2004).

Mientras que las superficies de las muestras con morfología nanotubular, que presentan una elevada área superficial por unidad de volumen y un mayor espesor de óxido de titanio (aproximadamente 200nm por el tiempo de anodizado de 45 minutos) tardan más tiempo en estabilizarse y alcanzar valores similares a la capa compacta de óxido de titanio. Por último, en la Figura 72 se representan los valores de OCP de las muestras con una morfología nanotubular donde se han realizado diferentes tratamientos térmicos. Uno de los objetivos de estos tratamientos térmicos es estabilizar la estructura cristalina del óxido de titanio. En esta figura se puede observar como las muestras con morfología nanotubular y en la que se ha realizado un tratamiento térmico, a 320 °C durante 30 minutos en alto vacío, presentan valores similares de OCP que el acabado superficial obtenido al realizar el proceso de oxidación anódica a 15V en un electrolito 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Además, este tratamiento térmico ha permitido reducir el tiempo necesario para estabilizar el OCP a menos de 300 segundos.





**Figura 73:** Superficie Ti6Al4V ELI anodizada a 15V durante 45min. tras el tratamiento térmico realizado a 120 min. y 450 °C.

El último acabado superficial representado es la superficie con morfología nanotubular con tratamiento térmico, donde se ha incrementado el tiempo hasta los 120 minutos y la temperatura del tratamiento a 450 °C. Al incrementar el tratamiento térmico se produce una reducción importante del potencial a circuito abierto en función del tiempo, dando valores bastante electronegativos y más cercanos a las superficies desbastada que a una anodizada. Inicialmente, el valor de OCP parte de -0.09 V y transcurrido 1200 seg. se estabiliza a -0.056. Se observa con FESEM la superficie de nanotubos anodizados a 15V, durante 45 minutos y donde se ha realizado el tratamiento térmico para conocer si la morfología nanotubular ha sufrido algún cambio. La Figura 73 muestra la superficie de nanotubos tras el tratamiento térmico realizado a 450 °C, en ella se observa un desprendimiento de la capa nanotubular de óxido de titanio. Esta delaminación, por efecto de las tensiones residuales del tratamiento térmico, ha expuesto la superficie del material, provocando que la superficie sea menos pasiva y los valores de OCP sean más electronegativos.

La espectroscopía de impedancia electroquímicas (EIS) se ha realizado tras estabilizar el OCP. En la Figura 74 se representa el diagrama de Nyquist de los resultados experimentales obtenidos para los diferentes acabados superficiales. Tanto la formación de nanotubos, como el tratamiento térmico aplicado a los nanotubos, modifica el comportamiento frente a la corrosión de los diferentes acabados superficiales. En él se puede observar que la muestra anodizada a 15V durante 45 min, en ácido fosfórico, presenta los valores más altos de impedancia.

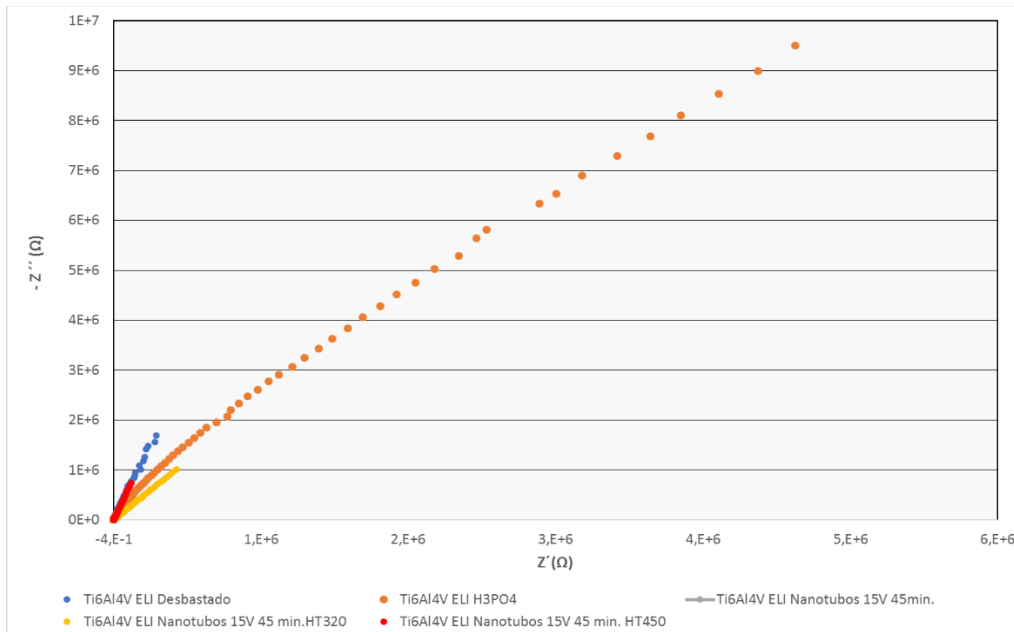


Figura 74: Diagrama de Nyquist para los diferentes acabados superficiales realizados en la aleación Ti6Al4V ELI.

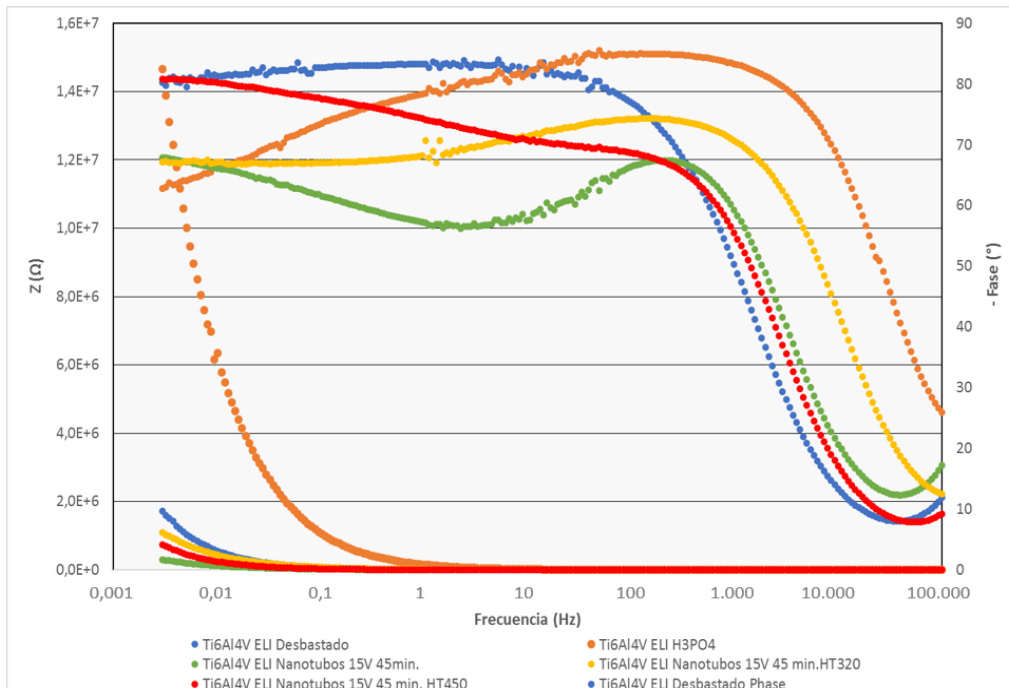


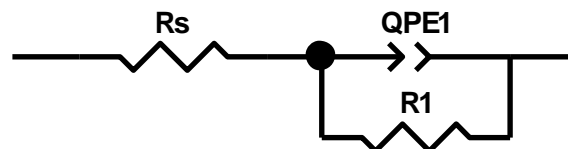
Figura 75: Diagrama de Bode para los diferentes acabados superficiales realizados en la aleación Ti6Al4V ELI.

En la Figura 75 se muestran los resultados experimentales en forma de Diagrama de Bode, donde se han representado el logaritmo del módulo de la impedancia ( $\log|Z|$ ) y el desfase ( $\phi$ ) en función del logaritmo de la frecuencia  $\log(\omega)$ . Las respuestas de la impedancia de los tratamientos superficiales de anodizado (en un electrolito compuesto por  $H_3PO_4$  (1M) o  $H_3PO_4$  (1M) + 0.85% peso de NaF) son más resistivas que el tratamiento superficial de desbastado o superficie nativa de óxido de titanio. El Diagrama de Bode muestra como las superficies anodizadas presentan mayores ángulos de fase a altas frecuencias que las superficies desbastadas. Los mayores ángulos de fase en la zona de alta frecuencia de las superficies anodizadas, comparada con la superficies desbastadas, está atribuido al incremento de espesor de la capa de óxido de titanio (S. Saji *et al.*, 2009).

En cambio, a medias y bajas frecuencia el comportamiento de las impedancias, siendo capacitivo (ángulos de fase cercanos a  $90^\circ$ ), presenta un comportamiento más resistivo provocado por la modificación de las características de la capa de óxido de titanio (espesor, morfología, estructura cristalina). El tratamiento superficial que presentan los valores más bajos de desfase a medias frecuencias se ha obtenido para los nanotubos obtenidos a 15V y 45min, sin tratamiento térmico. Estos ángulos de fase menores a  $80^\circ$  están asociados con la naturaleza nanotubular de la capa externa de óxido de titanio (S. Saji *et al.*, 2009).

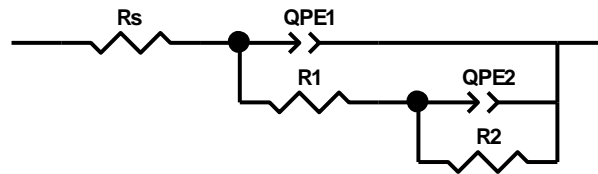
La interpretación de los resultados experimentales requiere del empleo de circuitos equivalente, que modeliza el sistema material-medio estudiado y el circuito eléctrico. Para cada acabado superficial estudiado se ha planteado un circuito equivalente para ajustar los datos experimentales al comportamiento de las diferentes capas que conforman la superficie de la aleación de Ti6Al4V ELI. A continuación, se exponen en las Figuras 76 y 77 los circuitos equivalentes planteados para cada acabado superficial.

**Circuito equivalente simple en serie empleado para simular la superficie desbastada de Ti6Al4V ELI**



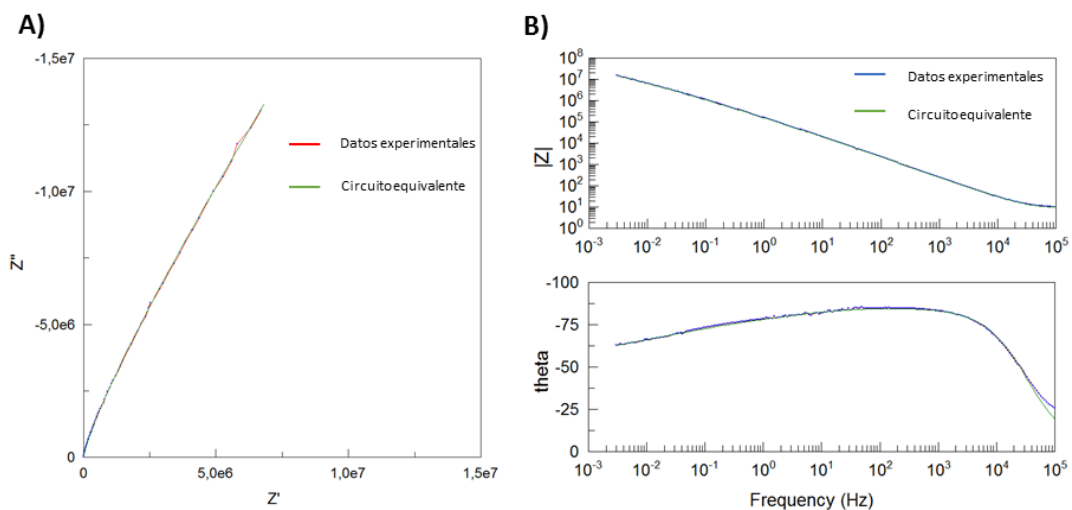
**Figura 76:** Circuito equivalente para la superficie desbastada de la aleación Ti6Al4V ELI.

**Circuito equivalente doble en paralelo empleado para simular las superficies de Ti6Al4V ELI anodizada a 15V en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, nanotubular anodizada a 15V, nanotubular anodizada a 15V + Tratamiento térmico a 320 °C y nanotubular anodizada a 15V + Tratamiento térmico a 450 °C**



**Figura 77:** Circuito equivalente para la superficie de Ti6Al4V ELI anodizada a diferentes condiciones.

Se emplearon dos circuitos eléctricos equivalentes (EEC) para ajustar los datos experimentales de los diferentes acabados superficiales. El primer circuito equivalente se empleó para simular la respuesta de la superficie desbastada de la aleación de titanio  $\alpha+\beta$ . Este primer circuito equivalente, representado en la Fig. 76 está compuesto por la resistencia del electrolito ( $R_s$ ) y  $R_1$  y  $QPE_1$ , que representan la resistencia y la capacitancia de la capa pasiva de óxido formada espontáneamente en la superficie del material. El segundo circuito equivalente se empleó para simular la respuesta de las superficies anodizadas (nanotubulares como compactas) con y sin tratamiento térmico. Este segundo circuito, más complejo, representado en las Fig. 77 está compuesto por la resistencia del electrolito ( $R_s$ ), resistencia ( $R_1$ ) y capacitancia ( $QPE_1$ ) de la capa interna de óxido y la resistencia ( $R_2$ ) y capacitancia ( $QPE_2$ ) de la capa externa de óxido. La representación en forma de Diagramas de Nyquist y Bode los valores experimentales y la respuesta del circuito equivalente de la superficie anodizada a 15V en 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> se representa en la Fig. 78, donde se observa el buen ajuste entre los datos experimentales y los simulados.



**Figura 78:** Diagrama de Nyquist y Bode de los valores experimentales y del circuito equivalente para la superficie de Ti6Al4V ELI anodizada a 15V en 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. A) Diagrama de Nyquist. B) Diagrama de Bode.

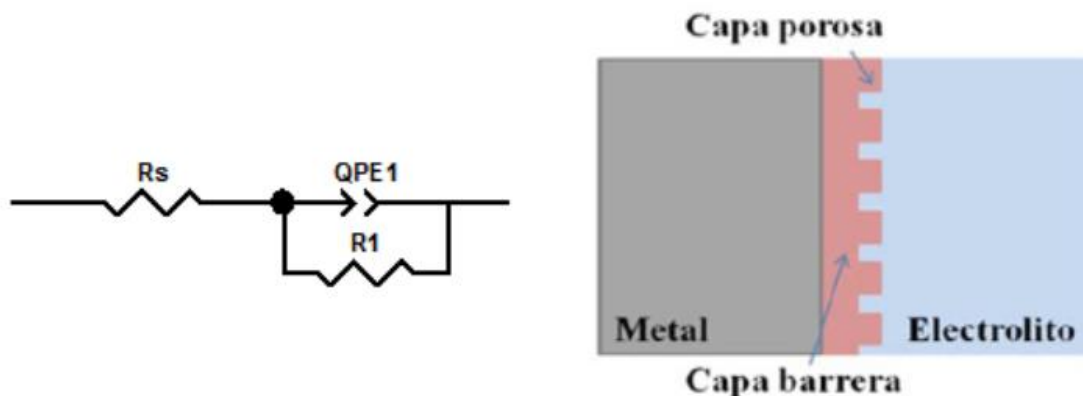
En la Tabla 46 se recopilan los diferentes parámetros de las resistencias y de los elementos de fase constante empleados para modelizar el comportamiento de los diferentes acabados superficiales. Los valores Chi-cuadrado se encuentran en el rango de  $10^{-3}$ , para el rango de frecuencia  $3 \times 10^{-3}$  a  $10^5$  Hz del presente estudio, indicando el buen grado de ajuste entre los datos experimentales y los simulados empleando los EECs. En los circuitos eléctricos equivalentes se ha remplazado el condensador por un elemento de fase constante (QPE) para modelar el comportamiento de los elementos capacitivos que, por fenómenos físicos como son la rugosidad, impurezas, dislocaciones y bordes de grano, no presentan un comportamiento ideal (Growcock and Jasinski, 1989). Donde los valores “n” del elemento de fase constante está asociado con la porosidad superficial o la heterogeneidad estructural de los acabados superficiales.

**Tabla 46.** Parámetros de impedancia electroquímicos obtenidos por el ajuste a los circuitos equivalentes para los diferentes acabados superficiales de Ti6Al4V ELI. Fuente: Elaboración propia.

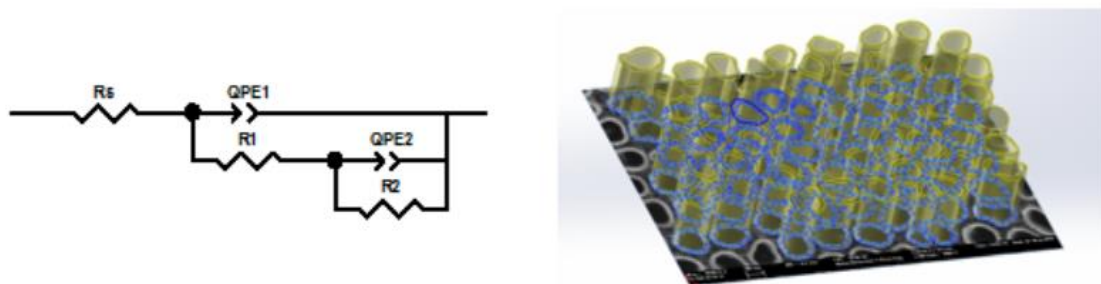
Acabado superficial	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_1$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$Q_1$ ( $F \cdot \text{cm}^2$ )	$n_1$	$R_2$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$Q_2$ ( $F \cdot \text{cm}^2$ )	$n_2$	$\chi^2$
<b>Desbastado</b>	9.4	$3.1 \times 10^7$	$8.7 \times 10^{-6}$	0.91	-	-	-	$6 \times 10^{-4}$
<b>Anodizado a 15V en <math>\text{H}_3\text{PO}_4</math></b>	9.1	$2.0 \times 10^5$	$4.5 \times 10^{-7}$	0.94	$9.8 \times 10^{12}$	$1.32 \times 10^{-11}$	0.58	$1 \times 10^{-3}$
<b>Nanotubos a 15V y 45 min.</b>	12.9	$2.6 \times 10^3$	$2.0 \times 10^{-6}$	0.83	$2.9 \times 10^8$	$3.6 \times 10^{-6}$	0.67	$1 \times 10^{-3}$
<b>Nanotubos a 15V y 45 min. y tratamiento térmico a 320 °C</b>	6.1	$1.6 \times 10^4$	$1.5 \times 10^{-6}$	0.85	$8.5 \times 10^8$	$1.3 \times 10^{-8}$	0.65	$2 \times 10^{-3}$
<b>Nanotubos a 15V y 45 min. y tratamiento térmico a 450 °C</b>	7.9	$2.0 \times 10^3$	$5.3 \times 10^{-6}$	0.85	$7.9 \times 10^8$	$2.7 \times 10^{-6}$	0.89	$2 \times 10^{-3}$

La Figura 79 esquematiza el comportamiento del circuito equivalente simple en serie, que modeliza la capa pasiva formada espontáneamente en la superficie de la aleación de titanio. La muestra desbastada se ha ajustado a un circuito eléctrico equivalente simple en serie, compuesto por dos resistencias. Donde  $R_s$  representa la resistencia de la solución (1M NaCl),  $R_1$  y  $Q_1$ , representan la resistencia y la capacitancia del recubrimiento de  $\text{TiO}_2$ , formada espontáneamente en la superficie del material. Cuando se realiza el proceso de anodizado electroquímico a 15V durante 15 segundos, en un electrolito de 1M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , se forma una capa de óxido de titanio de aproximadamente 20 nm (S. Gils *et al.*, 2004). La formación de esta nueva capa de óxido provoca que el ECC que mejor se ajuste a los datos experimentales sea un circuito doble en paralelo, para simular la doble capa (espontánea + anodizada) de óxido formada en la superficie del material. Este circuito bicapa está formado por una capa interna compacta ( $R_1$ ,  $Q_1$ ,  $n_1$ ) y una capa externa de mayor espesor que le otorga la elevada resistencia a la corrosión ( $R_2$ ,  $Q_2$ ,  $n_2$ ).

Por otra parte, la Fig. 80 esquematiza el comportamiento del circuito equivalente en paralelo, con dos constantes en función del tiempo, que modeliza el comportamiento de una capa de óxido bicapa. Este recubrimiento de mayor espesor que la capa pasiva formada espontáneamente en la superficie de la muestra desbastada (2-5 nm) (S. Jang *et al.*, 2009), incrementa la resistencia de la capa pasiva de  $3.1 \times 10^7 \text{ } (\Omega \cdot \text{cm}^2)$  hasta  $9.8 \times 10^{12} \text{ } (\Omega \cdot \text{cm}^2)$  (Tabla 46). El incremento del espesor de la capa de óxido se ha visto reflejado en el incremento de los valores de impedancia experimentales a bajas frecuencias de  $1.7 \times 10^6 \text{ } \Omega$  hasta los  $1.5 \times 10^7 \text{ } \Omega$  (Fig. 75). Ambos acabados superficiales presentan el mismo valor para el parámetro “n” para el elemento de fase constante para la capa pasiva formada espontáneamente en la superficie de la aleación de titanio. Este valor ( $n \approx 0.9$ ) es indicativo que la capa de óxido formada en la superficie es compacta y con pocas irregularidades (J. Laboulais *et al.*, 2017). En cambio, la capa exterior generada por el proceso de oxidación anódica disminuye los valores de n y de la capacitancia, siendo esto indicativo de la heterogeneidad superficial provocada por la presencia de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ . La modificación de la composición química por medio del proceso de anodizado electroquímico, como el posterior tratamiento térmico, varía la resistencia de la solución ( $R_s$ ) (Tabla 46).



**Figura 79:** Esquematización del comportamiento del circuito eléctrico equivalente simple en serie. A) Circuito equivalente de la capa espontanea de óxido. B) Esquema de la superficie del material desbastado.



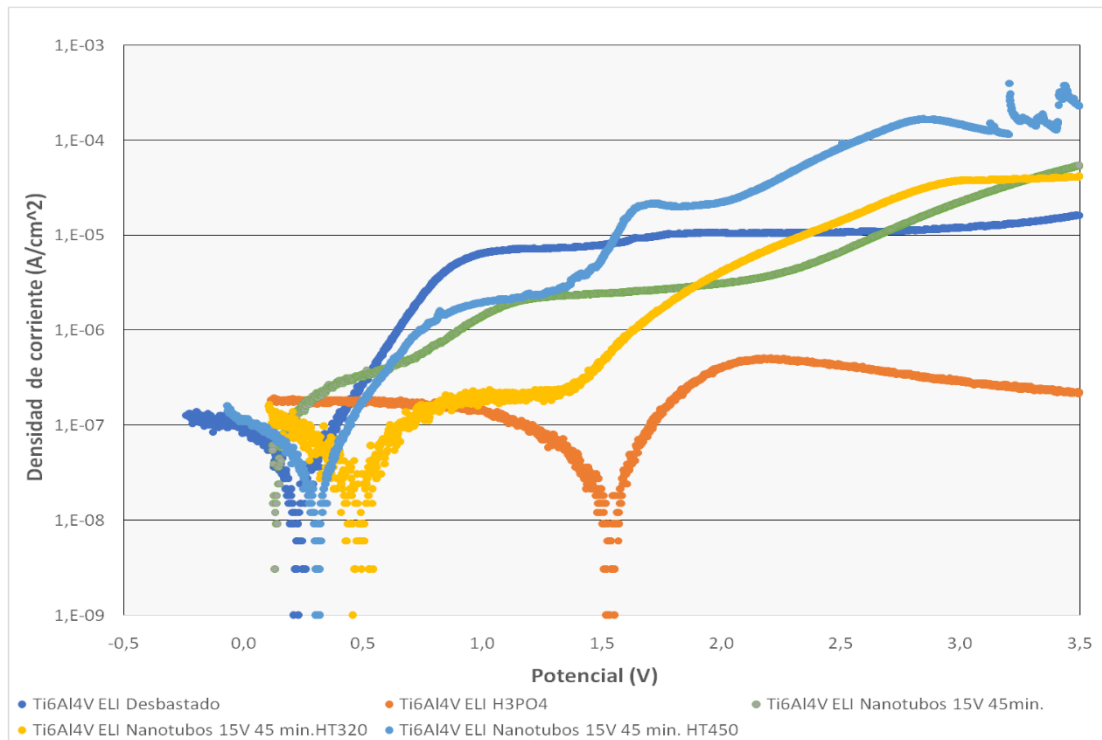
**Figura 80:** Esquematización del comportamiento del circuito eléctrico equivalente doble en paralelo. A) Circuito equivalente de la doble capa por anodizado. B) Esquema de la superficie del material con morfología nanotubular.

Igual que sucedía en las superficies anodizadas, el tratamiento superficial de nanotubos (15V, 45min en 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) se ajusta a un circuito eléctrico equivalente bicapa pasiva. Donde R<sub>s</sub> representa la resistencia de la solución (1M NaCl), R<sub>1</sub> y Q<sub>1</sub>, representan la resistencia y la capacitancia de la base de los nanotubos, y R<sub>2</sub> y Q<sub>2</sub> representan la pared de los nanotubos. Este recubrimiento con topografía nanotubular presenta una capa relativamente compacta (n>0.8) en la base de los nanotubos, con un espesor cercano a los 10 nm (Fig. 80) que le otorga una resistencia de 3x10<sup>3</sup> (Ω·cm<sup>2</sup>). Esta capa exterior presenta una capacitancia similar a la capa pasiva de la superficie desbastada pero con un valor de n<0.7, indicativo del cambio en la topografía por la morfología nanotubular. Además, la resistencia de la capa de óxido formado durante el proceso de anodizado H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+NaF (R<sub>2</sub>=4x10<sup>8</sup> Ω·cm<sup>2</sup>) es menor que la capa formada al anodizar únicamente en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (R<sub>2</sub>=9.8x10<sup>12</sup> Ω·cm<sup>2</sup>). La inclusión de la sal de fluoruro de sodio en el electrolito y el anodizado durante 45 minutos provoca la formación de la morfología nanotubular, con espesores de pared cercanos a los 200 nm (Fig. 80), que incrementan el área superficial por unidad de volumen y reducen la resistencia a la corrosión de la capa pasiva.

Conocida la influencia que tiene la morfología nanotubular en la capa pasiva de las aleaciones Ti6Al4V ELI, se han realizado dos tratamientos térmicos para estudiar la influencia que tiene la estructura cristalina del óxido de titanio en la resistencia a la corrosión. Jang *et al.* (2009) reportaron que tras el proceso de oxidación anódica los nanotubos de óxido de titanio presentaban una estructura amorfa y que ésta se podía transformar a una estructura anatasa/rutilo en función de la temperatura del tratamiento térmico. Los tratamientos térmicos realizados al recubrimiento de nanotubos se diferencian en la temperatura máxima, que en el caso del primero de ellos alcanza un valor de 320 °C, mientras que en el segundo la temperatura se incrementa hasta los 450 °C. El tratamiento térmico se realizó en un horno de alto vacío durante 30 y 120 minutos respectivamente. De nuevo, el circuito eléctrico equivalente empleado para simular el comportamiento de la superficie es un sistema compuesto de bicapa pasiva (Fig. 77). El primer tratamiento térmico incrementa la resistencia a la corrosión del recubrimiento de los nanotubos, este hecho se refleja en valores más elevados a R<sub>1</sub> (1.6x10<sup>4</sup> Ω·cm<sup>2</sup>), R<sub>2</sub> (8.5x10<sup>8</sup> Ω·cm<sup>2</sup>) y Q<sub>2</sub> (1.3x10<sup>-8</sup> Ω·cm<sup>2</sup>) con respecto a los nanotubos sin tratamiento térmico (Tabla 46). En cambio, un incremento de la temperatura del tratamiento térmico reduce la resistencia a la corrosión R<sub>1</sub> (2.0x10<sup>3</sup> Ω·cm<sup>2</sup>), R<sub>2</sub> (7.9x10<sup>8</sup> Ω·cm<sup>2</sup>) y Q<sub>2</sub> (2.7x10<sup>-8</sup> Ω·cm<sup>2</sup>). Uno de los motivos por el cual se ha producido una reducción de los valores de la resistencia puede deberse al fenómeno de desprendimiento de la capa nanotubular observada anteriormente en la evaluación del OCP (Fig. 73).

Los ensayos de polarización se llevaron a cabo en un rango de potencial de OCP hasta 3.5 V, en una solución 1M NaCl, a temperatura ambiente para diferentes acabados superficiales. La Figura 81 muestra las curvas potenciodinámicas obtenidas para las probetas de Ti6Al4V ELI con diferentes acabados superficiales. En este gráfico se diferencia tres dominios de potencial. El primero de ellos es la región catódica, donde la densidad de corriente se debe a la reducción de la superficie de la aleación y del electrolito. Donde el tratamiento superficial que mayor rama catódica presenta es la muestra anodizada a 15V en 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, seguido de los recubrimientos nanotubulares con tratamiento térmico. El segundo dominio es la transición catódica-anódica al potencial de corrosión, en esta zona es donde la densidad de corriente cambia de signo.

Por último, se encuentra el dominio pasivo que se caracteriza por la cesión de cationes desde el material al electrolito y la formación de una capa pasiva. En esta zona, de nuevo se observa la influencia de la topografía (desbastada, anodizada o nanotubular) y de estructura cristalina (en función del tratamiento térmico) de la capa de óxido, que retrasa a mayores potenciales la densidad de corriente de pasivación.



**Figura 81:** Curvas potenciodinámicas de la aleación Ti6Al4V ELI con diferentes acabados superficiales.

De la representación de la densidad de corriente en función del potencial se observa que el acabado superficial anodizado (15V en 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) presenta el potencial de corrosión más noble de los cinco acabados superficiales estudiados. Del mismo modo, la muestra anodizada



presenta la menor densidad de corriente en la región pasiva de la curva potenciodinámica. Los resultados observados corroboran los circuitos eléctricos equivalente simulados en el apartado anterior, mostrando la influencia que tiene el proceso de oxidación anódica, el tratamiento térmico y la topografía de la superficie en comportamiento a corrosión de los diferentes tratamientos superficiales.

**Tabla 47.** Parámetros electroquímicos de las curvas potenciodinámicas de los diferentes acabados superficiales de la aleación Ti6Al4V ELI.

Acabado superficial	$E_{corr}$ (V)	$j_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> ) x10 <sup>-8</sup>	PR ( $\Omega$ ) x10 <sup>6</sup>	$I_{p1V}$ (A/cm <sup>2</sup> ) x10 <sup>-6</sup>	$I_{p2V}$ (A/cm <sup>2</sup> ) x10 <sup>-5</sup>	$I_{p3V}$ (A/cm <sup>2</sup> ) x10 <sup>-5</sup>
Desbastado	0.185 ±0.064	8 ±3	1.3 ±0.6	4.9 ±4.6	7.2 ±5.6	2.6 ±0.9
Anodizado a 15V en H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1.468 ±0.127	16.0 ±15	2.5 ±0.2	0.2 ±0.1	0.07 ±0.01	0.05 ±0.01
Nanotubos a 15V y 45 min.	0.131 ±0.004	9 ±3	0.2 ±0.1	2.8 ±1.4	0.6 ±0.3	27 ±2.1
Nanotubos a 15V y 45 min. y tratamiento térmico a 320 °C	0.420 ±0.050	14 ±12	1.8 ±0.9	0.3 ±0.1	0.6 ±0.1	3.6 ±1.7
Nanotubos a 15V y 45 min. y tratamiento térmico a 450 °C	0.317 ±0.001	11 ±9	1.3 ±0.5	3.1 ±0.8	2.7 ±0.3	19 ±1.5

La Tabla 47 recopila los parámetros electroquímicos característicos (potencial de corrosión, densidad de corriente de corrosión, resistencia polarización y la densidad de corriente de pasivación a diferentes potenciales) de los diferentes acabados superficiales. Los potenciales de corrosión obtenidos varían significativamente con el tratamiento superficial de la aleación. Los potenciales de corrosión más nobles se han obtenido para las muestras anodizadas en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1.47 V) y para los nanotubos con el tratamiento térmico a 320 °C (0.42 V). Además, igual que sucedía EIS el incremento de área superficial producida por la morfología nanotubular disminuye el potencial de corrosión e incrementa la densidad de corriente de corrosión si se compara con las muestras desbastadas.

De nuevo, las muestras de titanio anodizadas a 15V, en un electrolito 1M de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, del conjunto de muestras estudiadas, son las que menor densidad de corriente de pasivación presenta a diferentes potenciales. Este hecho se debe principalmente a la capa de óxido compacta que se forma en la superficie del material, superior en espesor a la capa que se forma espontáneamente en las muestras desbastadas, y que presenta una resistencia  $9.8 \times 10^{12}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) (Tabla 47). El tratamiento térmico ha incrementado la fase cristalina del óxido de titanio (Fig. 63 y 64), desplazando su potencial de corrosión hacia valores más nobles, disminuyendo la densidad de corriente de pasivación.

### 5.7.2 Evaluación de la resistencia a la corrosión de los diferentes acabados superficiales en la aleación de Ti35Nb10Ta.

Mediante los ensayos de medición del potencial a circuito abierto, espectroscopía de impedancia electroquímica y polarización potenciodinámicos ha sido posible la evaluación y caracterización de los diferentes acabados superficiales aplicados a la aleación pulvimetalúrgica de Ti35Nb10Ta.

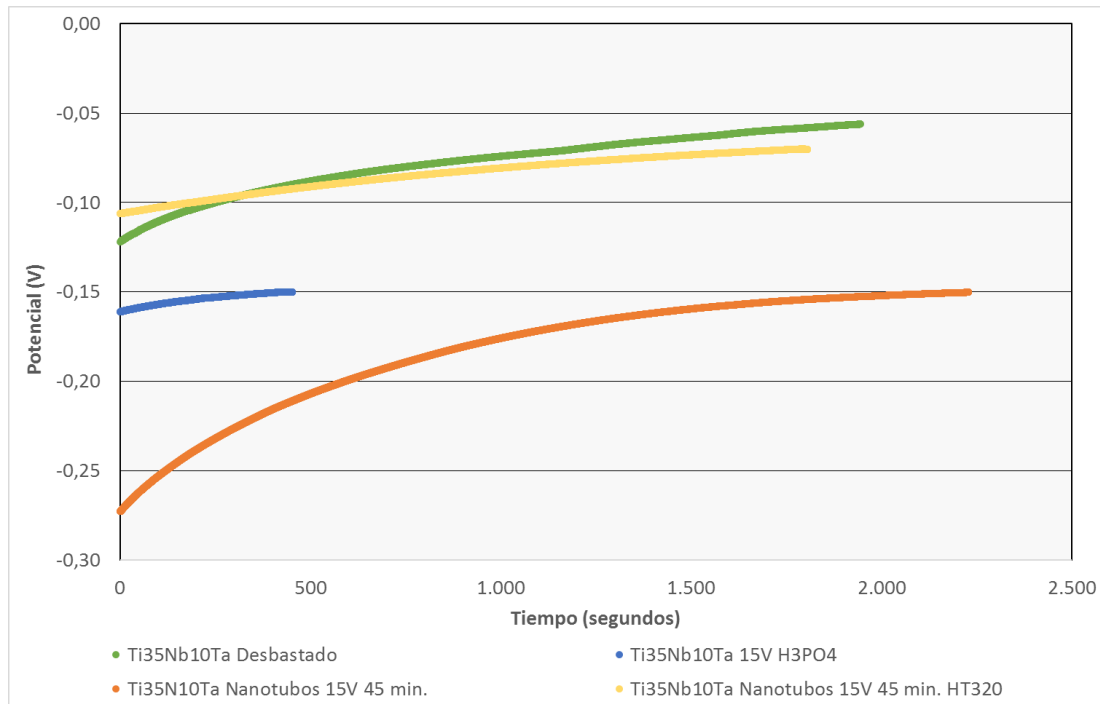
El valor del potencial a circuito abierto se obtuvo tras sumergir las muestras de Ti35Nb10Ta, con diferentes acabados superficiales, en un electrolito 1M NaCl durante un tiempo máximo de 1 hora.

**Tabla 48.** Potencial a circuito abierto para los diferentes acabados superficiales en la aleación de Ti35Nb10Ta.

OCP (V)			
Desbastado	Anodizado 15V en H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Nanotubos 15V 45min	Nanotubos 15V 45min T.T.320
-0.014 ±0.059	-0.150 ±0.014	-0.136±0.020	-0.090 ±0.028

La Tabla 48 recopila los valores de OCP en función del acabado superficial y el tratamiento térmico realizado tras el proceso de oxidación anódica. La superficie desbastada es la que presenta el valor más noble de OCP (-0.014 V), mientras que las superficies anodizadas presentan valores más electronegativos (Nanotubos T.T.320>Nanotubos>Anodizado). El potencial a circuito abierto 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.

La Figura 82 muestra como el proceso de oxidación anódica modifica el potencial espontáneo hacia potenciales más electronegativos. Cuando la aleación pulvimetalúrgica de titanio presenta una topografía nanotubular se produce un descenso significativo, con respecto a la superficie desbastada (-0.014 V), del valor del OCP en función del tiempo hasta alcanzar los -0.150 V.

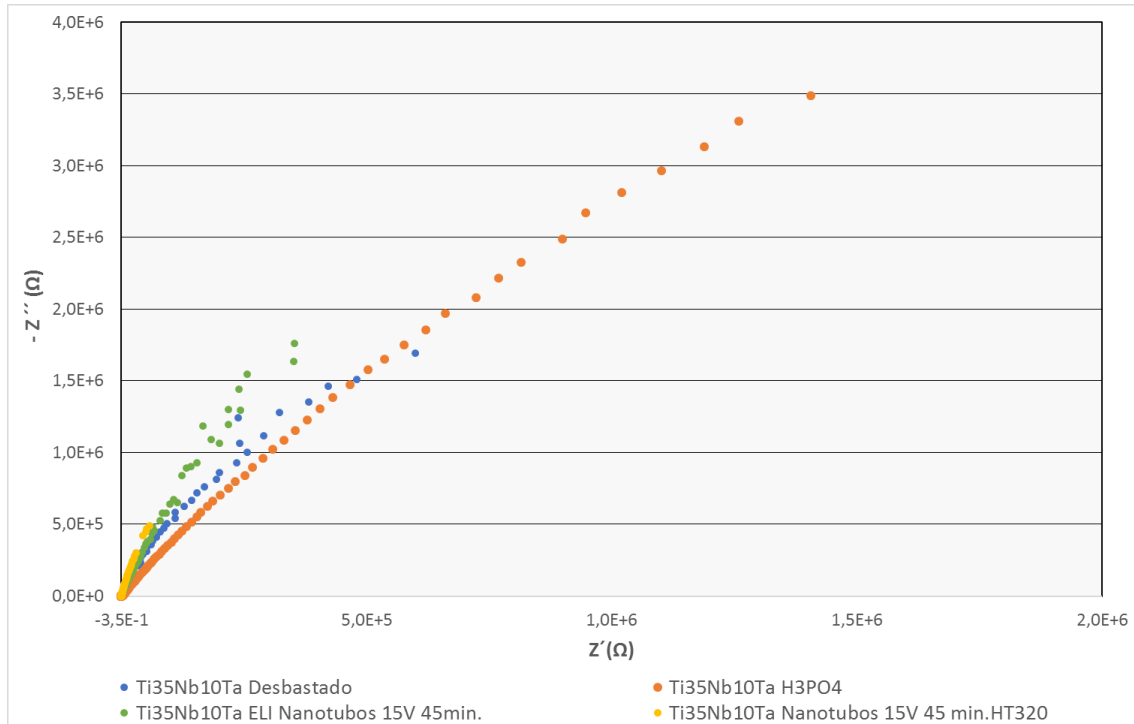


**Figura 82:** Potencial a circuito abierto en función del tiempo para diferentes acabados superficiales de la aleación Ti35Nb10Ta.

Tras realizar el tratamiento térmico en alto vacío a 320 °C, se elimina el flúor retenido en el interior de los nanotubos incrementándose el potencial a circuito abierto (-0.056 V). Todos los tratamientos superficiales estudiados en la aleación de Ti35Nb10Ta, excepto las muestras anodizadas, necesitan entre 1600 a 2200 segundos para estabilizarse y alcanzar una diferencia de potencial de  $1 \times 10^{-9}$  dE/dt. Este mismo fenómeno ya se observó al estudiar los diferentes tratamientos superficiales en la aleación Ti6Al4V ELI (Fig. 72).

Del mismo modo, cuando la aleación pulvimetalúrgica se anodiza a un voltaje de 15V durante 15 seg., en un electrolito compuesto por 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, se produce una estabilización rápida del OCP. Este fenómeno puede estar justificado por la formación de una capa compacta de óxido, donde no están presentes compuestos complejos como el hexafluoruro de titanio que pueden interactuar con el electrolito y variar el valor del potencial a circuito abierto.

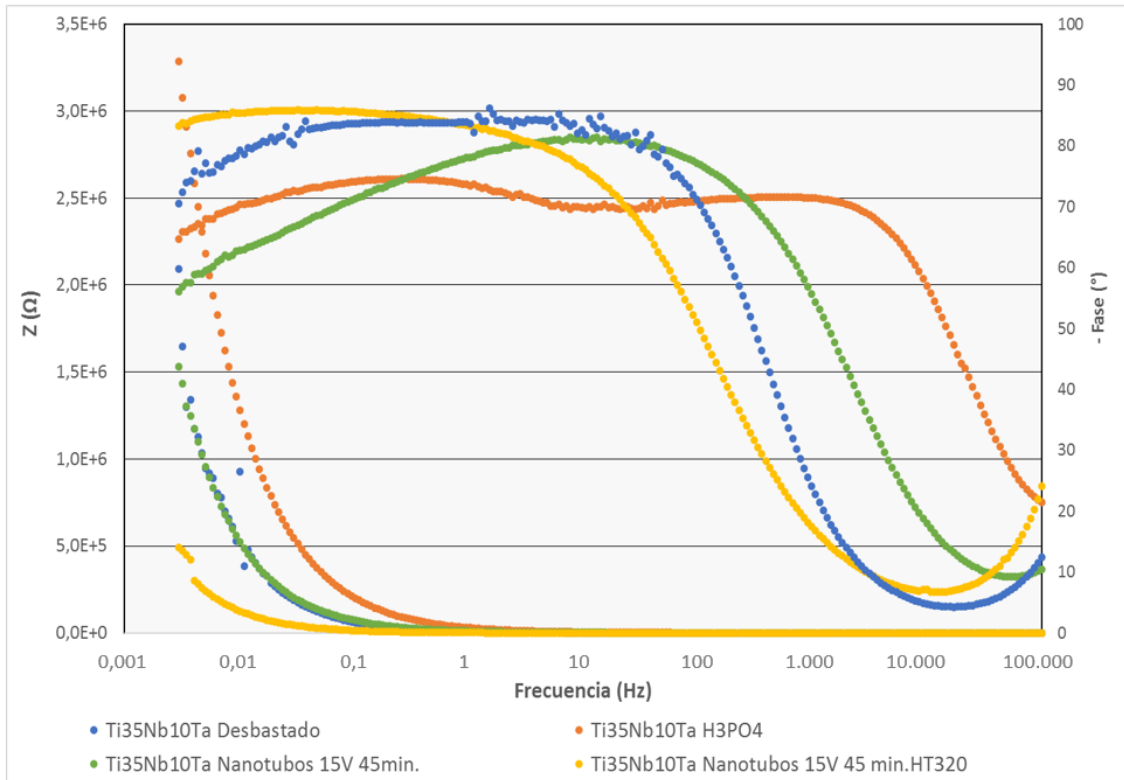
Las Figuras 83 y 84 se representan los diagramas de Nyquist y Bode de los resultados experimentales para los diferentes acabados superficiales (desbastado, anodizado, nanotubos y nanotubos con tratamiento térmico). En el Diagrama de Nyquist se puede observar que la muestra anodizada a 15V durante 45 min, en ácido fosfórico, presenta los valores más altos de impedancias. Mientras que el valor más bajo de impedancias se obtiene en el acabado superficial de nanotubos donde se ha realizado un tratamiento térmico a 320 °C durante 30 minutos.



**Figura 83:** Diagrama de Nyquist para los diferentes acabados superficiales realizados en la aleación Ti35Nb10Ta.

El diagrama de Bode (Fig. 84) muestra como las superficies anodizadas presentan mayores ángulos de fase a altas frecuencias que las superficies desbastadas. Los mayores ángulos de fase de las muestras anodizadas en la zona de alta frecuencia ( $10^3$  a  $10^5$  Hz), comparado con la superficie desbastada, está atribuido al incremento de espesor de la capa de óxido de titanio, tal y como se observó al estudiar la aleación de Ti6Al4V ELI.

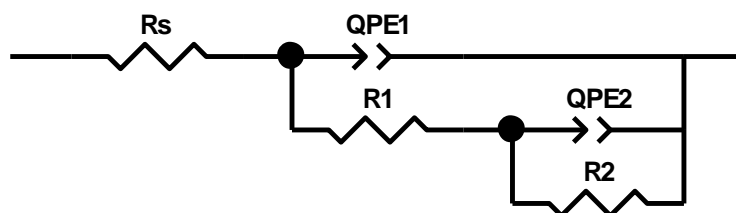
Siguiendo el mismo comportamiento observado en la aleación  $\alpha+\beta$  de colada (Fig. 75), se produce un descenso del ángulo de desfase en el rango de bajas frecuencias ( $10$  a  $10^{-3}$  Hz) para la superficie anodizada con respecto a la superficie desbastada. El acabado superficial de nanotubos, sin tratamiento térmico, presenta los valores más bajos de desfase a bajas frecuencias de los cuatro acabados superficiales estudiados. Estos ángulos de desfase menores a  $80^\circ$  están asociados al incremento de área superficial por unidad de volumen de la capa externa de óxido con morfología nanotubular.



**Figura 84:** Diagrama de Bode para los diferentes acabados superficiales realizados en la aleación Ti35Nb10Ta.

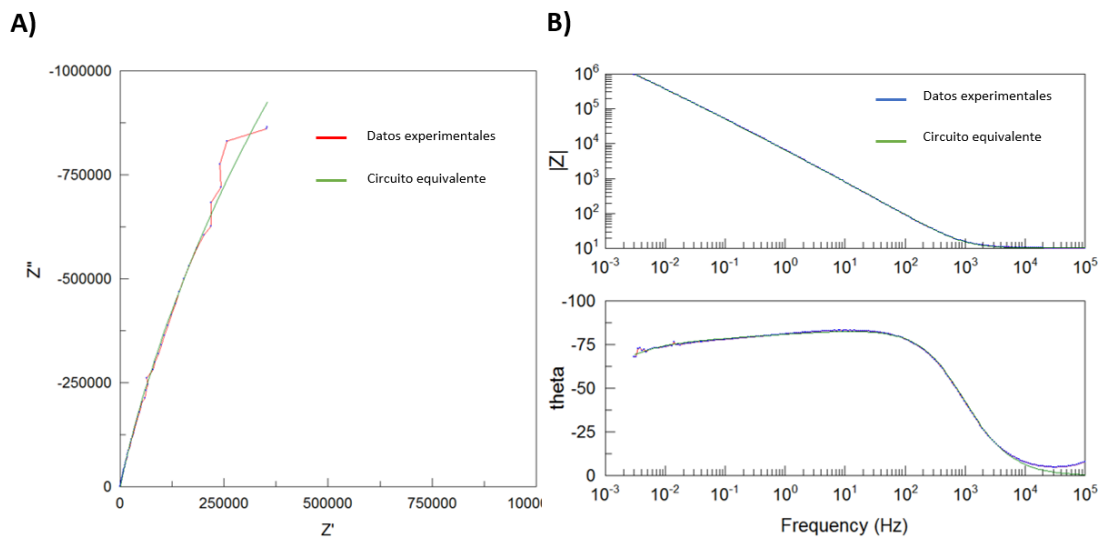
El empleo de circuitos eléctricos permite calcular la resistencia a la corrosión de la capa de óxido de titanio, mediante la modelización y simulación del sistema material, con su respectivo acabado superficial, y el medio (electrolito). Por lo tanto, se ha planteado un circuito equivalente para cada acabado superficial estudiado en la aleación de Ti35Nb10Ta. En las Figuras 92 a 99 se ha representado los circuitos equivalentes, así como los diagramas de Nyquist y Bode de los valores experimentales y los simulados por el circuito.

**Circuito equivalente doble en paralelo empleado para simular las superficies para la superficie de Ti35Nb10Ta desbastada, anodizada a 15V en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, nanotubular anodizada a 15V y nanotubular anodizada a 15V + Tratamiento térmico a 320 °C**



**Figura 85:** Circuito equivalente para las superficies de Ti35Nb10Ta.

Con un único circuito eléctrico equivalente (Fig. 85) ha sido posible simular la respuesta de los cuatro acabados superficiales realizados a la aleación pulvimetalúrgica  $\beta$  de titanio (desbastada, anodizada en ácido fosfórico, nanotubos y nanotubos con tratamiento térmico). Este circuito eléctrico está compuesto por la resistencia del electrolito ( $R_s$ ),  $R_1$  y  $QPE_1$  que representan la resistencia y la capacitancia de la capa interna de óxido, y la resistencia  $R_2$  y capacitancia  $QPE_2$  de la capa externa de óxido. Cada acabado superficial presenta valores distintos de resistencia y capacitancia, lo que permite modelizar el comportamiento específico de la superficie en función de su recubrimiento. La Fig. 86 se muestra como ejemplo el buen ajuste entre los datos experimentales y los simulados con el circuito eléctrico equivalente de la superficie nanotubular de Ti35Nb10Ta anodizada a 15V.



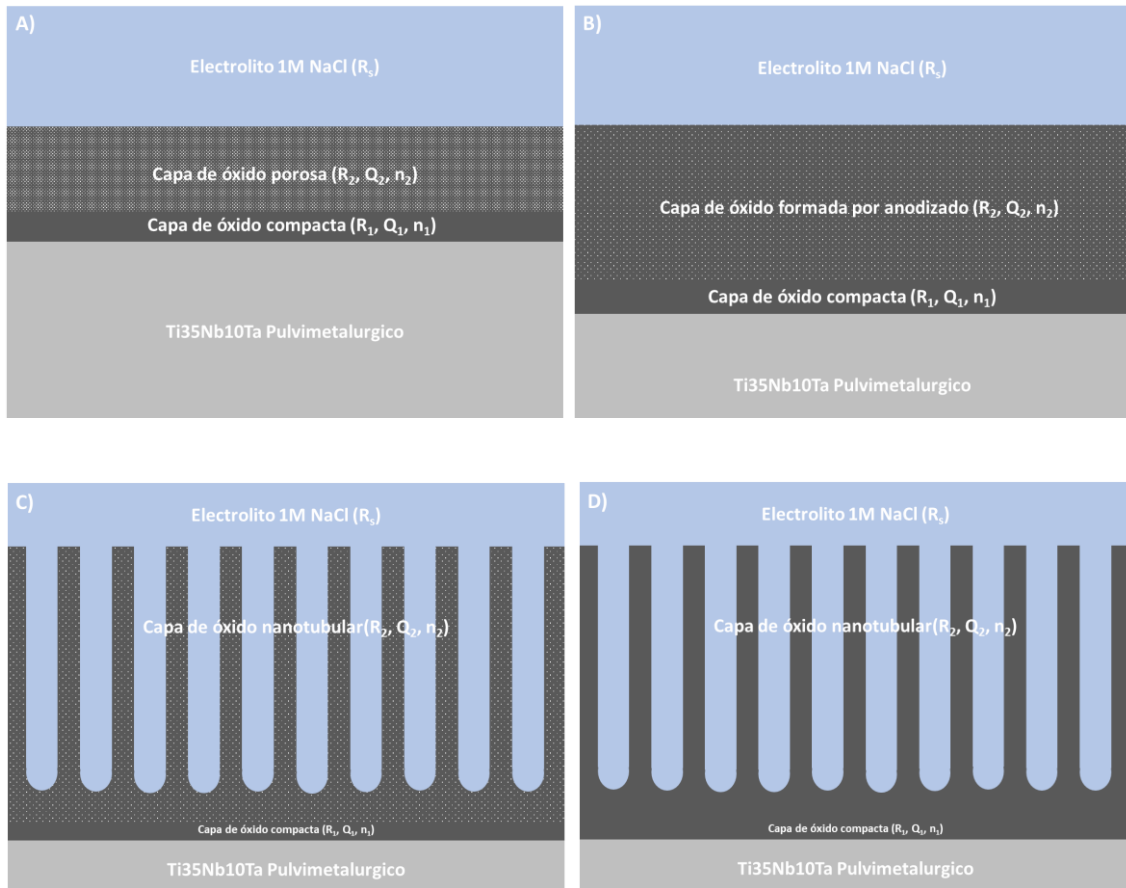
**Figura 86:** Diagrama de Nyquist y Bode de los valores experimentales y del circuito equivalente para la superficie nanotubular de Ti35Nb10Ta anodizada a 15V y 45 minutos en un electrolito 1M de  $H_3PO_4$  + 0,85% peso de NaF. A) Diagrama de Nyquist. B) Diagrama de Bode.

En la Tabla 49 se recopilan los diferentes parámetros de las resistencias y de los elementos de fase constante obtenidos tras el ajuste de los datos experimentales y la simulación empleando el circuito de doble capa en paralelo.

**Tabla 49.** Parámetros de impedancia electroquímicos obtenidos por el ajuste al circuito equivalente en función del acabado superficial de la aleación Ti35Nb10Ta.

Acabado superficial	$R_s$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	$R_1$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	$Q_1$ ( $F \cdot cm^2$ )	$n_1$	$R_2$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	$Q_2$ ( $F \cdot cm^2$ )	$n_2$	$\chi^2$
<b>Desbastado</b>	27.5	$3.9 \times 10^5$	$1.1 \times 10^{-8}$	0.94	$2.3 \times 10^6$	$2.0 \times 10^{-8}$	0.35	$9 \times 10^{-4}$
<b>Anodizado a 15V en <math>H_3PO_4</math></b>	7.4	$6.4 \times 10^3$	$5.2 \times 10^{-7}$	0.84	$2.1 \times 10^7$	$5.8 \times 10^{-9}$	0.77	$7 \times 10^{-4}$
<b>Nanotubos a 15V y 45 min.</b>	10.6	$2.7 \times 10^1$	$1.4 \times 10^{-5}$	0.94	$8.1 \times 10^6$	$1.6 \times 10^{-6}$	0.81	$4 \times 10^{-4}$
<b>Nanotubos a 15V y 45 min. y tratamiento térmico a 320 °C</b>	13.4	$3.8 \times 10^1$	$3.1 \times 10^{-5}$	0.94	$1.8 \times 10^8$	$2.5 \times 10^{-5}$	0.93	$2 \times 10^{-3}$

En la Fig. 87A se ha esquematizado el circuito equivalente que simula el comportamiento de la superficie desbastada de la aleación Ti35Nb10Ta. Con ECC planteado y los parámetros obtenidos del ajuste empleando el software Zview (Tabla 49) podemos predecir que la superficie desbastada está compuesta por un sistema bicapa. Donde la capa interna es compacta ( $n_1=0.9$ ) y de bajo espesor dando su baja resistencia ( $R_1=4 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Mientras la capa externa presenta mayor porosidad ( $n_2=0.4$ ) pero mayor espesor ( $R_2=2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Tras realizar el proceso de anodizado, empleando un voltaje 15V durante un periodo de 15 segundos en un electrolito 1M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , la capa externa de óxido de titanio incrementa su espesor y se hace más compacta (Fig. 87B). La modificación del sistema bicapa se refleja en un incremento de la resistencia de la capa externa ( $R_2$ ) hasta los  $2 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , y aumentando el valor del parámetro “n” del elemento de fase constante, el cual se asocia a una reducción de la porosidad de la capa externa.



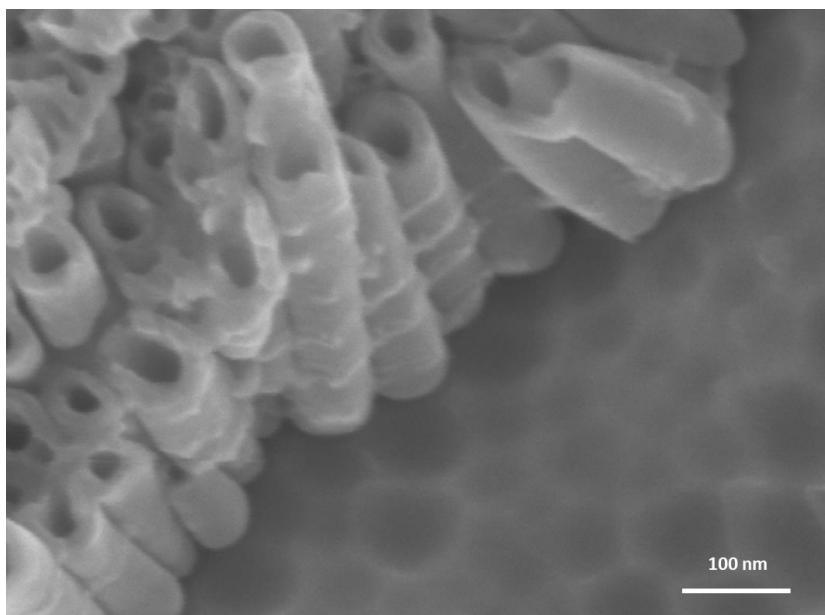
**Figura 87:** Esquematización del sistema bicapa en función del tratamiento superficial. A) Superficie de Ti35Nb10Ta. B) Superficie de Ti35Nb10Ta anodizada a 15V, 15 seg., 1M de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . C) Superficie nanotubular de Ti35Nb10Ta anodizada a 15V y 45 minutos en un electrolito 1M de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 0,85% peso de NaF. D) Superficie nanotubular con tratamiento térmico a 320 °C durante 30 minutos.

En cambio, el proceso de anodizado en un electrolito compuesto por  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1M) y NaF (0,85% en peso) genera una geometría nanotubular en la capa externa de óxido, tal y como se esquematiza en la Fig. 87C y como puede observarse en la imagen de FESEM de la superficie nanotubular (Fig. 88).

Esta nueva geometría obtenida por el ataque químico de los iones de flúor, que disuelve la capa hidratada de  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ , del óxido  $\text{TiO}_2$  y reacciona con los cationes liberados por acción del campo eléctrico, modifica considerablemente las propiedades del sistema bicapa y el comportamiento electroquímico de la aleación Ti35Nb10Ta.

El proceso de anodizado electroquímico, donde hay un fenómeno de disolución química por acción de los iones de flúor y un fenómeno de formación de óxido por el campo eléctrico aplicado, provoca que la capa interna y compacta de óxido presente un menor espesor. Este hecho se traduce en una menor resistencia, reduciéndose hasta los  $27 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . En cambio, la capa externa de óxido que presenta una morfología nanotubular, de aproximadamente 300 nm de espesor y con elevada área superficial, incrementa su resistencia hasta  $8 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  ( $R_2$ ), Tabla 49.

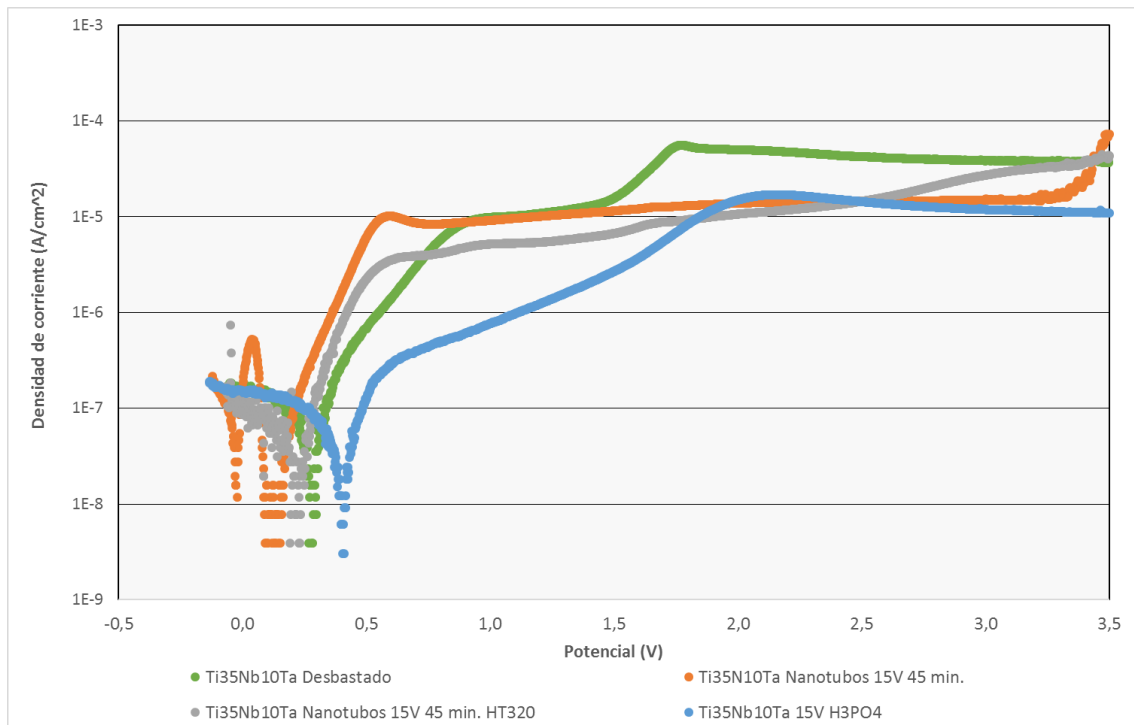
Por último, cuando se aplica un tratamiento térmico de  $320 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 30min, en la superficie nanotubular, se incrementa considerablemente la resistencia de la capa externa, alcanzándose los  $2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$  ( $R_2$ ) y elimina el complejo de hexafluoruro de titanio ( $\text{TiF}_6^{2-}$ ). Este incremento de la resistencia está relacionado por la formación de la estructura cristalina anatasa y/o rutilo del óxido de titanio, tal y como se pudo observar mediante DRX (Fig. 56), que mejora la resistencia de la capa de óxido nanotubular.



**Figura 88:** Capa nanotubular de óxido formada en la superficie de la Ti35Nb10Ta (FESEM).



Las curvas potenciodinámicas para los diferentes acabados superficiales, realizados en la aleación pulvimetalúrgica de Ti35Nb10Ta, aparecen representados en la Figura 89. El acabado superficial que mayor rama catódica presenta es la muestra anodizada a 15V en 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Esta región se caracteriza porque la densidad de corriente viene dada por la reducción de la superficie.



**Figura 89:** Curvas potenciodinámicas de la aleación Ti35Nb10Ta con diferentes acabados superficiales.

El segundo dominio es la zona de transición catódica-anódica, donde la densidad de corriente cambia de signo y donde es posible obtener el potencial de corrosión. En esta zona, se observa la influencia de los diferentes acabados superficiales, pues la superficie nanotubular presenta los potenciales de corrosión menos nobles. Por último, se encuentra el dominio pasivo que se caracteriza por la cesión de cationes desde el material al electrolito. De nuevo, en esta zona es posible observar la influencia de los diferentes acabados superficiales en el comportamiento a corrosión de la aleación de Ti35Nb10Ta. Donde las muestras anodizadas ceden menos cationes al medio, especialmente a partir de 1,5 V. Los resultados observados corroboran los circuitos eléctricos equivalente simulados en el apartado anterior.

Los valores del potencial de corrosión, la densidad de corriente de corrosión, la densidad de corriente de pasivación a diferentes potenciales y la resistencia de polarización se han recopilado en la Tabla 50. El potencial de corrosión del acabado superficial de nanotubos, sin

tratamiento térmico, es significativamente menor que el resto de los acabados superficiales. Este hecho se justifica por el incremento del área superficial provocado por la topografía nanotubular y la naturaleza amorfa de los óxidos, tal y como se observo en las imágenes de FESEM (Fig. 54) y en los ensayos de DRX de bajo ángulo de incidencia (Fig. 56). No se ha observado una diferencia estadísticamente significativa para el potencial de corrosión entre la superficie desbastada y la superficie anodizada a 15V en ácido fosfórico 1M.

**Tabla 50.** Parámetros electroquímicos de las curvas potenciodinámicas de los diferentes acabados superficiales de la aleación Ti35Nb10Ta.

Acabado superficial	$E_{corr}$ (V)	$j_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-7}$	PR ( $\Omega$ ) $\times 10^5$	$I_{p1V}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-6}$	$I_{p2V}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-5}$	$I_{p3V}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-5}$
Desbastado	0.25 $\pm 0.05$	2.0 $\pm 3$	8 $\pm 1$	11 $\pm 1$	4.8 $\pm 0.4$	4.1 $\pm 0.3$
Anodizado a 15V en H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.35 $\pm 0.07$	2.2 $\pm 0.8$	9.3 $\pm 0.8$	1.1 $\pm 0.2$	2.1 $\pm 0.2$	1.8 $\pm 0.3$
Nanotubos a 15V y 45 min.	0.09 $\pm 0.01$	0.04 $\pm 0.02$	50 $\pm 10$	2.8 $\pm 1.4$	1.1 $\pm 0.3$	1.7 $\pm 0.3$
Nanotubos a 15V y 45 min. y tratamiento térmico a 320 °C	0.24 $\pm 0.07$	1.7 $\pm 1.6$	47 $\pm 0.3$	5.1 $\pm 0.1$	1.1 $\pm 0.1$	2.0 $\pm 1.0$

Del mismo modo que sucedió con la aleación de colada de Ti6Al4V ELI, el tratamiento térmico realizado a la superficie de nanotubos desplaza el potencial de corrosión a valores más nobles, similares a los obtenidos en las superficies desbastadas y anodizadas. Por último, cabe destacar que la topografía nanotubular, que presenta un elevado espesor de capa de óxido, incrementa la resistencia de polarización con respecto a las superficies desbastadas y anodizadas. Los valores de los potenciales de corrosión obtenidos para los diferentes acabados superficiales guardan una relación directa con los circuitos eléctricos equivalentes planteados en el apartado anterior.

## **Capítulo 6**

---

# **Análisis y discusión de resultados**



## **6.1 Fabricación de aleaciones pulvimetalúrgicas $\beta$ titanio**

El empleo generalizado del titanio y sus aleaciones en la fabricación de implantes se debe a que cumplen los requisitos de biocompatibilidad, osteointegración, propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión, procesabilidad y disponibilidad.

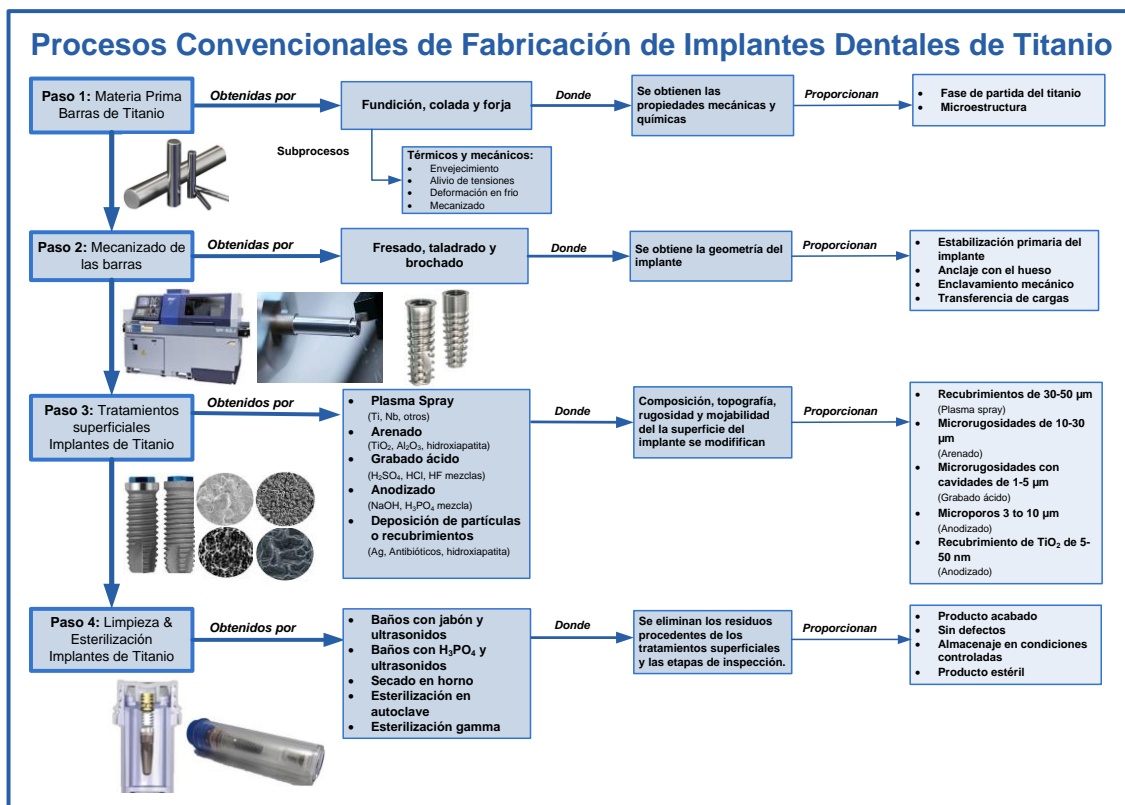
La presente Tesis Doctoral ha demostrado que en función de los parámetros pulvimetalúrgicos empleados (tamaño de polvo, temperatura máxima de sinterizado y la atmósfera durante el proceso de pesado y mezcla de los polvos) se puede mejorar el proceso de consolidación de la aleación, obteniéndose mejores propiedades mecánicas, menor densidad residual y mayor grado de homogeneidad química. La reducción del tamaño de partícula del polvo de niobio de 35  $\mu\text{m}$  a 5  $\mu\text{m}$ , juntamente con el incremento de la temperatura máxima de sinterizado de 1300  $^{\circ}\text{C}$  a 1350  $^{\circ}\text{C}$ , han permitido mejorar el proceso de sinterización en las aleaciones de Ti35Nb10Ta. La mejora del proceso de sinterizado ha permitido reducir la porosidad residual de 4,7 % al 2,6% (Tabla 19), mejorar la resistencia máxima a flexión de 715 MPa a 827 MPa (Tabla 23) y obtener Módulos Elásticos menores que el Ti CP y Ti6Al4V ELI (Tabla 26).

El proceso pulvimetalúrgico convencional, empleado en la presente Tesis Doctoral, no ha sido capaz de eliminar por completo la porosidad en las aleaciones de Ti35Nb10Ta. Estos porcentajes de porosidad 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 de someterse a dificultosas operaciones de sustitución, con largos periodos de rehabilitación (L. Bjursten *et al.*, 2010). Por lo tanto, las prótesis metálicas obtenidas por técnicas pulvimetalúrgicas necesitan disponer de elevadas propiedades mecánicas para soportar el daño a fatiga durante su vida en servicio.

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, deberá soportar un total de 125 millones de ciclos de carga durante su vida en servicio (Handbook of Materials for Medical Devices, ISBN 0-87170-790-X). 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. Por lo tanto, en este apartado se exponen y discuten los resultados mecánicos obtenidos en la aleación pulvimetalúrgica Ti35Nb10Ta. Además, durante la discusión se introducen y se resalta el carácter innovador de diferentes subprocesos

metalúrgicos para mejorar las propiedades mecánicas de las aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio  $\beta$ .

Cabe destacar que 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. Esto es lo mismo que decir, 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 de la pieza final. Las fases presentes en las aleaciones de titanio influyen en las propiedades mecánicas y físicas del material, estas dependen del contenido de elementos refractarios, del contenido de oxígeno y de los tratamientos térmicos o mecánicos al cual han sido sometidos. La Figura 90 resume el proceso de fabricación convencional de los implantes dentales de titanio.



**Figura 90:** Procesos Convencionales de Fabricación de Implantes Dentales de Titanio.

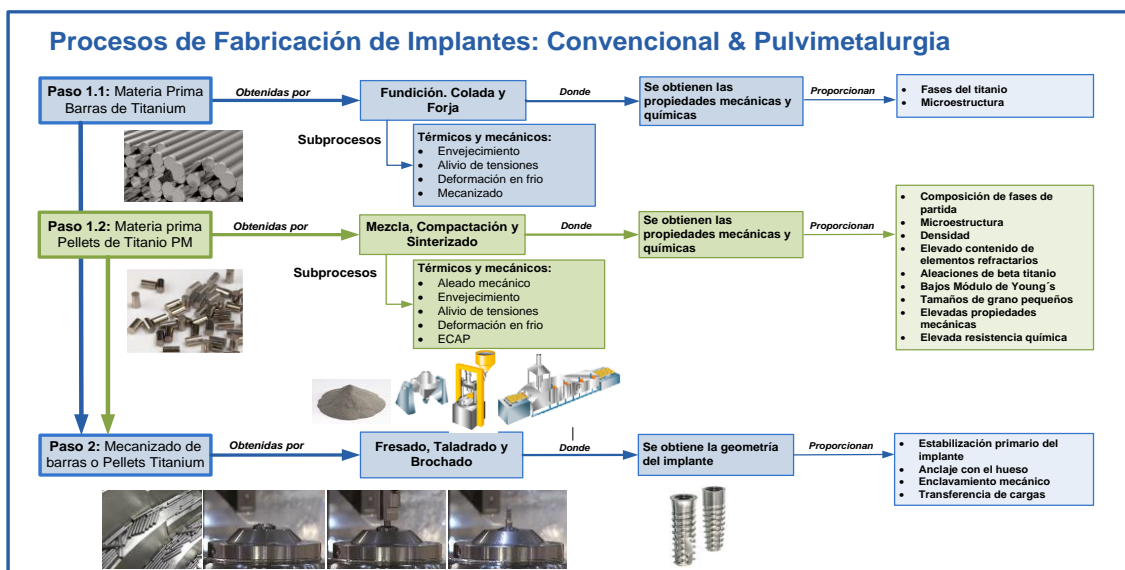
La primera etapa es el suministro de materia prima en forma de barras. Estas barras de titanio, fabricadas de forma convencional, se obtienen mediante fundición, colada y forja. En el proceso de fabricación de las barras es donde el material adquiere sus propiedades mecánicas y químicas de partida.

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. Este hecho se ha puesto de manifiesto durante el desarrollo de la presente Tesis Doctoral, al evaluar la microestructura, fases presentes y propiedades mecánicas de la aleación de colada Ti6Al4V ELI, suministrada por Allegheny Technologies Incorporated (ATI). La elevada deformación en frío proporcionada por el subproceso de *“Cold working”* ha permitido obtener un grano no equiaxial de tamaño submicrométrico. Mientras que el tratamiento térmico de *“Annealing”* ha aliviado tensiones residuales. Ambos subprocesos empleados en la obtención de las barras de titanio han incrementado las propiedades mecánicas, mejorando su tenacidad y resistencia a fatiga. La modificación de la microestructura de partida de una aleación de colada convencional (equiaxial) ha permitido aumentar en más de un 35% el límite elástico, la resistencia a la tracción y la elongación de la aleación Ti6Al4V ELI (Tabla 4). Por tanto, la caracterización microestructura y mecánica de la aleación Ti6Al4V ELI ha permitido establecer a este Tesinando una relación directa entre su historial de procesado y sus propiedades mecánicas.

Aparte de los subprocesos (tratamientos térmicos y mecánicos) durante la fase de obtención de la materia prima, la tecnología de fabricación tiene una gran influencia en las propiedades mecánicas y físicas de la aleación de titanio. Por ello, lo habitual es que las aleaciones comerciales (Ti CP, Ti6Al4V, etc.) sean procesadas por técnicas de fusión, pero esta tecnología presenta limitaciones cuando se quieren obtener aleaciones  $\beta$  de titanio con elevado contenido de elementos refractarios. La pulvimetalurgia se postula, en esta Tesis Doctoral, como una alternativa económicamente viable para obtener aleaciones con elevados contenidos de elementos refractarios. Esta técnica permite que las fases se obtengan por sinterización en estado sólido y no dependan de los diagramas de solubilidad como en el caso de la colada. El empleo de la Pulvimetalurgia, como se ha comprobado en esta Tesis Doctoral, permite incrementar el contenido de elementos refractarios con respecto a los procesos de colada, estabilizando la fase  $\beta$  a temperatura ambiente. El cambio de fase de  $\beta$  a  $\alpha$  varía en función de la composición química y de las tensiones externas a las que se ve sometida la aleación.

Los esfuerzos realizados en los últimos años en la investigación pulvimetalúrgica se han centrado en el desarrollo de aleaciones  $\beta$  titanio, compuestas por elementos beta estabilizantes, con el objetivo de reducir el módulo elástico y mejorar la biocompatibilidad mecánica con el hueso. Estos elementos beta estabilizantes normalmente son elementos refractarios, con temperaturas de fusión y densidades elevadas, como el niobio, tantalio, molibdeno, etc., ello conlleva asociada la problemática de la heterogeneidad química, producida por la falta de difusión durante el proceso de sinterizado, como se ha demostrado en esta Tesis Doctoral. También se ha mostrado las limitaciones del proceso pulvimetalúrgico convencional, existiendo una falta de difusión de los elementos aleantes que se traduce en una microestructura  $\beta$  de grano equiaxial con zonas  $\alpha$  y  $\alpha+\beta$ ; el incremento de la temperatura máxima de sinterizado y el empleo de polvo de niobio con menor tamaño, han incrementado el tamaño de grano de 37  $\mu\text{m}$  hasta las 41  $\mu\text{m}$ , sin llegar a eliminar la heterogeneidad química o microestructural.

Del mismo modo que para aleaciones de colada son necesarios subprocesos (tratamientos térmicos y/o deformaciones mecánicas) para mejorar las propiedades, la tecnología pulvimetalúrgica necesita de la innovación en subprocesos previos (aleado mecánico, inclusión de elementos intersticiales, compactación en caliente, etc.) o posteriores (tratamientos térmicos o deformaciones en frío) para optimizar sus propiedades y eliminar la porosidad. La Figura 91 muestra la inclusión de la tecnología Pulvimetalúrgica en el proceso de fabricación de implantes dentales.



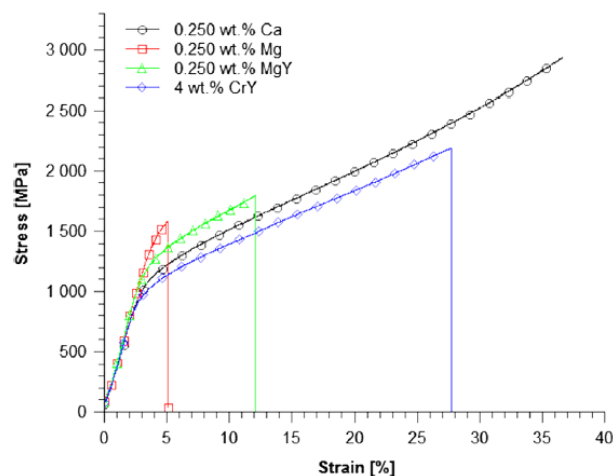
**Figura 91:** Procesos de Fabricación de Implantes: Convencionales & Pulvimetalurgia.



Por lo tanto, para poder introducir la tecnología pulvimetalúrgica en los procesos de fabricación de implantes se necesita continuar investigando en subprocesos que permitan reducir a cero la porosidad residual, obtener una homogeneidad microestructural química y de fases en las aleaciones  $\beta$  titanio, y reducir el tamaño de grano a escala submicrométrica.

El proceso de aleado mecánico (*Mechanical Alloying, MA*) previo a la etapa de compactación, podría mejorar la intimidad entre los polvos y promover la homogeneidad de los diferentes elementos que conforman la aleación, reduciéndose los tiempos de sinterización. Esta técnica de procesamiento del polvo en estado sólido, implica de forma repetitiva la soldadura y fractura de partículas de polvo mediante el empleo de un molido de bolas de alta energía.

Varios autores reportan la influencia que tienen varios parámetros de proceso (agente controlador de proceso, tiempo de aleado mecánico, presión de compactación, entre otros) en las propiedades mecánicas de las aleaciones de titanio (M. Zadra, 2013; K. Nazari *et al.*, 2015; M. Viera *et al.*, 2017; P. Mohan *et al.*, 2017). M. Viera *et al.* (2017) demostraron mediante la caracterización con EBSD que el empleo del ácido esteárico como agente controlador del proceso, durante la mezcla mecánica, permite la formación de carburos, así como el incremento de la porosidad, mermando las propiedades mecánicas de la aleación Ti-35Nb-6Mo. M. Zadra (2013) reportó que la adición de pequeñas cantidades de calcio (0.25% en peso) permite obtener un elevado rendimiento en el proceso de aleado mecánico del titanio, consiguiéndose un bajo contenido de oxígeno, buena morfología del polvo y elevadas propiedades mecánicas. El uso de calcio en vez de agentes olefínicos (como es el caso del ácido esteárico), evita la inclusión de elementos intersticiales en la matriz de titanio como son el oxígeno, carbono, nitrógeno e hidrógeno, que generan precipitados y merman las propiedades mecánicas (Fig. 92).



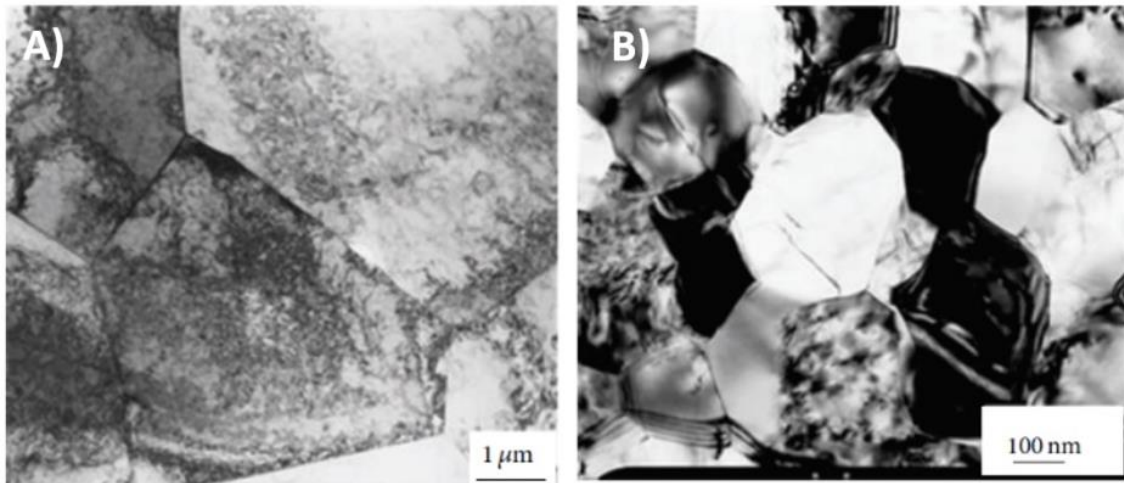
**Figura 92:** Gráfica tensión deformación del titanio pulvimetalúrgico en función PCA empleado en el aleado mecánico. Fuente: Keivan A. Nazari (2015) "Effects of milling time on powder packing characteristics and compressive mechanical properties of sintered Ti-10Nb-3Mo alloy".

K. Nazari *et al.* (2015) remarcaron la influencia que tiene el tiempo de aleado mecánico en el endurecimiento por deformación, que empeoró la densificación de los polvos y merma las propiedades mecánicas de la aleación de Ti-10Nb-3Mo. P. Mohan *et al.* (2017) resaltaron la influencia del endurecimiento de los polvos por el proceso de aleado mecánico, remarcando la importancia que presenta el incremento de la presión de compactación de 600 MPa a 900 MPa de los polvos aleados de Ti<sub>12</sub>Mo<sub>6</sub>Zr<sub>2</sub>Fe, este incremento en la presión de compactación permitió reducir la porosidad residual en un 30 %.

En definitiva, la selección de los parámetros de proceso de aleado mecánico de los polvos (PCA, revoluciones, tiempo, ratio polvo/bolas y atmosfera de procesado) tiene gran influencia en las propiedades finales de la aleación. Por tanto, el aleado mecánico se podría emplear para reducir la heterogeneidad química, densidad y estabilizar la fase  $\beta$  del titanio pulvimetalúrgico, lo que mejoraría algunas de las deficiencias identificadas en las aleaciones  $\beta$  pulvimetalúrgicas fabricadas en la presente Tesis Doctoral.

Los procesos de deformación, como son el prensado en canal angular (*Equal Channel Angular Pressing, ECAP*) y el trabajo en frío (*Cold Work*), permiten reducir la porosidad residual de las aleaciones pulvimetalúrgicas y reducir el tamaño de grano a niveles submicrométricos o nanométricos (H. Rack *et al.*, 2006; R. Valiev *et al.*, 2006; V. Truong *et al.*, 2010). Esta modificación microestructural de las aleaciones de titanio presenta dos ventajas principales, el incremento de propiedades mecánicas y la mejora de la resistencia a la corrosión, sería pues muy interesante aplicarlas en aleaciones pulvimetalúrgicas con elevado contenido de elementos refractarios.

El subproceso ECAP puede aplicarse a aleaciones  $\beta$  titanio obtenidas mediante pulvimetalurgia convencional. Una de las principales ventajas de estas aleaciones de titanio es que presentan una excelente deformación en frío y en caliente (E. Eisenbarth *et al.*, 2004). R. Z. Valiev *et al.* (2008) reportaron que un proceso combinado de ECAP, tratamiento térmico y trabajo en frío permitió reducir el tamaño de grano del Ti CP 4 de 25  $\mu\text{m}$  a 150 nm (Fig. 93). Esta reducción del tamaño de grano incrementó la resistencia a flexión de 700 MPa a 1240 MPa, con una reducción de la elongación del 25% al 12%, y un incremento de resistencia a fatiga ( $10^6$  ciclos) de 340 MPa a 620 MPa (B. Valiev *et al.*, (2008). Como consecuencia de lo experimentado en esta Tesis Doctoral se puede decir que el proceso ECAP podría aplicarse a las aleaciones de Ti<sub>35</sub>Nb<sub>10</sub>Ta, con la obtención de las anteriores ventajas citadas.



**Figura 93:** Microestructura de Ti CP 2 en función de procesado. A) Grano equiaxial Ti CP 2 B) Grano Ti CP 2 tras ECAP. Fuente: Y. Estrin *et al.* (2013) “*Mechanical Strength and Biocompatibility of Ultrafine-Grained Commercial Purity Titanium*”.

En este subproceso la pieza sinterizada, con una geometría preestablecida, se introduce dentro del canal de la matriz y mediante el uso de un émbolo se presiona para obligarla a pasar por el canal. El canal está girado con un ángulo cercano a los 90°, de modo que la aleación experimenta una elevada tensión de cizalladura a medida que pasa a través de la matriz. El paso repetido por ECAP permite introducir una elevada deformación plástica a los granos, reduciendo su tamaño a una escala submicrométrica o nanométrica, la cual no se puede alcanzar por procesos termo-mecánicos convencionales (T.G. Langdon, 2008). Con el objetivo de incrementar la proliferación celular, así como la tasa de células viables, Estrin *et al.* (2013) emplearon el proceso de ECAP para reducir el tamaño de grano de 5 μ a 200nm, incrementándose la tasa de proliferación celular en un factor cercano a 20. De nuevo la experiencia obtenida, en esta Tesis Doctoral, recomienda el empleo del proceso ECAP en las aleaciones β pulvimetalúrgicas para su empleo como biomateriales.

Así pues, el proceso de ECAP presenta dos ventajas principales para su aplicación en aleaciones pulvimetalúrgicas. La primera es que es posible incrementar las propiedades mecánicas sin la necesidad de adición de elementos aleantes, los cuales 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 de la aleación permite la reducción del tamaño del implante, haciendo que la cirugía sea menos invasiva.

Otra problemática asociada a la fabricación de aleaciones  $\beta$  de titanio está relacionada con el elevado contenido de elementos refractarios necesarios para estabilizar la fase beta a temperatura ambiente. Estos elementos requieren que se alcancen elevadas temperaturas, lo que implica elevados costes energéticos. El empleo de elementos intersticiales, como el oxígeno y el nitrógeno, para diseñar aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio está incrementando su interés en estos últimos años (T. Furuta *et al.*, 2007; F. Geng *et al.*, 2011; Q. Wei *et al.*, 2011). Estos elementos de aleación permiten incrementar la resistencia y la dureza y reducir el módulo elástico, por medio del fenómeno de disolución intersticial. Estos elementos presentan la ventaja de no ser citotóxicos, ser más económicos y tener un mayor factor de solución sólida, con menor densidad que los elementos refractarios.

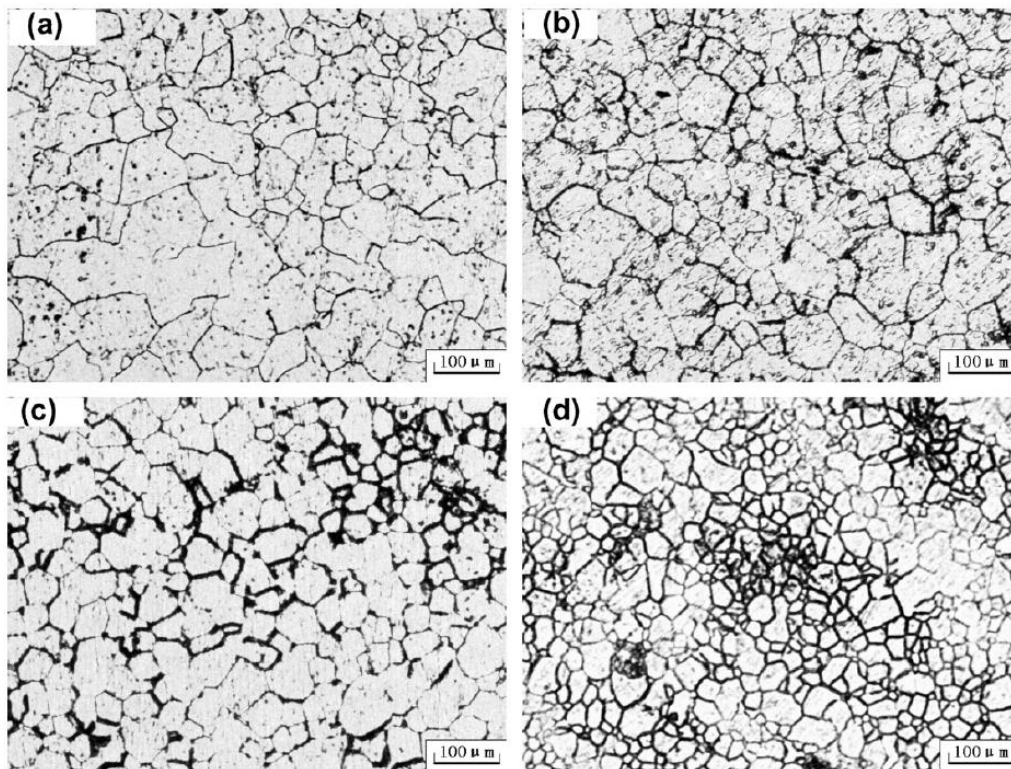
En la mayoría de los casos, la fase  $\beta$  no puede transformarse directamente a fase  $\alpha$ , pero experimenta procesos intermedios que provocan la formación de fases intermedias como  $\alpha''$  o  $\omega$  (E. Eisenbarth *et al.*, 2004). El oxígeno puede estabilizar la fase  $\beta$  e inhibir la transformación de fase de  $\beta$  a  $\alpha''$ , incrementando la resistencia, reduciendo el tamaño de grano y el módulo elástico de la aleación (Furuta *et al.*, 2007). Cuando el contenido de oxígeno es elevado, valores superiores al 1,5% en peso, se reduce su elongación y el material se fragiliza (Q. Wei *et al.*, 2011). El contenido de oxígeno puede regularse mediante la adición de polvo de óxido de titanio, durante el proceso de mezcla elemental de polvos (T. Furuta *et al.*, 2007; F. Geng *et al.*, 2011; Q. Wei *et al.*, 2011) o controlando la atmósfera del procesado pulvimetalúrgico.

La cuantificación del contenido de oxígeno, mediante el equipo de detección por infrarrojos en estado sólido (LECO Serie 400), ha permitido observar que el contenido de oxígeno se incrementa tras procesar los polvos de partida (Tabla 30). Las aleaciones de Ti35Nb10Ta procesadas en una caja de guantes con atmósfera de argón, durante el proceso de pesaje y mezcla previa, han incrementado su contenido de oxígeno de 0,17% en peso hasta 0,48 % durante el llenado del molde, compactación y sinterizado. Del mismo modo, las aleaciones no procesadas en la caja de guantes han incrementado su contenido de oxígeno de 0,29 % en peso hasta el 0,59%.

El estudio metalográfico ha mostrado como el tamaño de grano se ve afectado por el contenido de oxígeno presente en la aleación. Las aleaciones de Ti35Nb10Ta procesadas sin la caja de guantes presentaban un contenido de oxígeno de 0,59% en peso y un tamaño de grano equiaxial promedio de 28  $\mu\text{m}$ . Mientras que las aleaciones de Ti35Nb10Ta procesadas en la caja de guantes con una atmósfera de argón y con un contenido de oxígeno de 0,29% en peso, sinterizadas en idénticas condiciones, presentaban un tamaño de grano equiaxial promedio de

37  $\mu\text{m}$ . Los resultados muestran como las aleaciones de titanio con mayor concentración de oxígeno en su composición, presentan menor tamaño de grano.

Es importante resaltar el hecho que las aleaciones de Ti35Nb10Ta con un mayor contenido de oxígeno, sinterizadas a 1300 °C, presentan una resistencia a la flexión un 45 % superior (1028 MPa) y un menor módulo elástico (61 GPa) que las aleaciones pulvimetalúrgicas procesadas en la campana con atmosfera de argón (715 MPa y 71 GPa). Varios autores han reportado que el contenido de oxígeno actúa como un elemento intersticial que incrementa la resistencia de las aleaciones de Ti-Nb-Ta (T. Furuta *et al.*, 2007; F. Geng *et al.*, 2011; Q. Wei *et al.*, 2011; H. Duan *et al.*, 2012). El oxígeno tiende a segregarse en los bordes de grano y en las dislocaciones, pudiendo obstaculizar el fenómeno de deslizamiento de las dislocaciones y el de fluencia, reduciendo la velocidad de avance de grieta e incrementando la resistencia de la aleación (Q. Wei *et al.*, 2011). Wei *et al.* (2011) observaron que el tamaño de grano en las aleaciones de Ti-Nb-Ta-Zr disminuye cuando el contenido de oxígeno aumenta, incrementándose la resistencia máxima a la rotura (Fig. 94). Duan *et al.* (2012) demostraron como el contenido de oxígeno presente en las aleaciones de Ti-xNb-yTa-zZr puede estabilizar la fase  $\beta$ , inhibiendo la transformación de fase de  $\beta$  a  $\alpha''$ , ayudando a incrementar la resistencia.



**Figura 94:** Micrografías de la aleación TNZTO. (a) Aleación sin adicción de oxígeno. (b) Adicción de 0,5% de oxígeno. (c) Adicción de 1,0% de oxígeno. (d) Adicción de 1,5% de oxígeno.

Fuente: Wei *et al.* (2011) "Influence of oxygen content on microstructure and mechanical properties of Ti-Nb-Ta-Zr alloy".

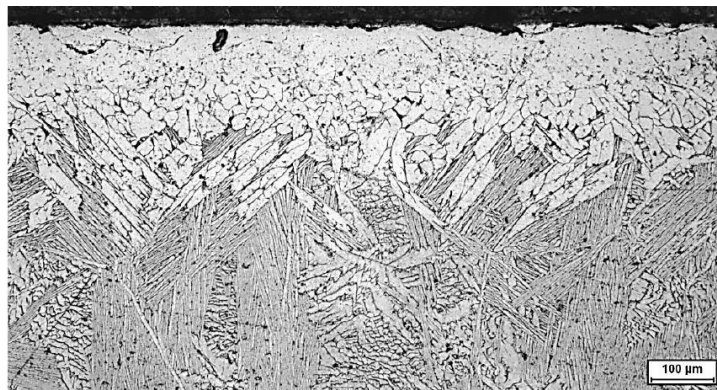
Dado la gran afinidad del titanio por elementos intersticiales, como el carbono, nitrógeno y oxígeno, los procesos de fabricación de la aleación se deben llevar a cabo en medios muy controlados (atmósfera y presiones de trabajo), lo que incrementa todavía más el coste. Ejemplo de ello es que en la actualidad existe en el mercado diferentes grados químicos de pureza del titanio no aleado y aleado. La principal diferencia entre ellos es el contenido de elementos intersticiales (oxígeno, hierro, hidrógeno y nitrógeno). Estas diferencias aparecen recopiladas en la Tabla 51.

**Tabla 51.** Propiedades mecánicas y composición química de los distintos grados de Ti puro.

Fuente: ASTM F136.

(UNS R50700)	Propiedades mecánicas			Composición química (% peso)				
	Resistencia a la tracción (MPa)	Límite elástico (MPa)	$\epsilon$ (%) Min.	O	Fe	C	N	H
ASTM Grado 1	240	170-310	24	<0.18	<0.20	<0.10	<0.03	<0.01
ASTM Grado 2	343	275-410	20	<0.25	<0.30	<0.10	<0.03	<0.01
ASTM Grado 3	440	377-520	18	<0.35	<0.30	<0.10	<0.05	<0.01
ASTM Grado 4	550	480	20	<0.40	<0.50	<0.10	<0.05	<0.013

Los titanios puros de mayor coste son los que presentan un grado de pureza mayor. Este menor contenido de elementos intersticiales reduce la resistencia máxima a la rotura y la dureza e incrementa el alargamiento a rotura. Los procesos convencionales de fundición, colada y forja presentan la problemática de endurecimiento por solución sólida de la superficie. Este endurecimiento, producido por la elevada solubilidad de los elementos intersticiales en la matriz de titanio, provoca la formación de una capa de óxido de titanio llamada “ $\alpha$ -case” (Fig. 95). Esta capa de  $\alpha$ -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. Por lo tanto, es un coste adicional que debe considerarse a la hora de la fabricación, juntamente con el control de la atmósfera durante el proceso de colada, provoca que las aleaciones  $\beta$  pulvimetalúrgicas sean económicamente viables.



**Figura 95:**  $\alpha$ -case formada en la superficie de la aleación de titanio.

Fuente: Chamorro *et al.* (2005) “Efecto de la incorporación de cargas metálicas en la estabilidad del ZrSiO<sub>4</sub> frente a la reacción con Ti - 6Al - 4V”.

## **6.2 Modificación superficial de las aleaciones de titanio**

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 objeto que persiguen es mejorar el rendimiento de las prótesis.

El éxito clínico para conseguir la osteointegración de los implantes depende de las propiedades físico-química de la superficie de la aleación de titanio. Existen multitud de estudios relacionados con el anclaje, diferenciación y crecimiento celular en función de la rugosidad, composición y ángulo de contacto obtenidos mediante diferentes tratamientos superficiales en las aleaciones de titanio (Le Guehenec *et al.*, 2008; K. Das *et al.*, 2009; Y. Bai *et al.*, 2011).

En la actualidad todavía se hace necesario mejorar la tasa de osteointegración de los implantes de titanio, para dotarlos de una mayor fijación y estabilidad a largo plazo. Para alcanzar estos objetivos es necesario emplear nuevas aleaciones y técnicas de modificación superficial que otorguen nuevas características a los implantes (C. Han *et al.*, 2014). La superficie de un implante necesita de su modificación para optimizar sus propiedades como implante y maximizar su bioactividad en la interfaz con el tejido óseo. Los factores superficiales como son la rugosidad, ángulo de contacto, energía superficial, composición química y fases deben de estudiarse para mejorar la siguiente generación de implantes ortopédicos y entender las interacciones de las células con la superficie del implante.

### **Topografía nanotubular obtenida mediante anodizado electroquímico**

El mecanismo básico para la formación de nanotubos fue explicado por S. Berger *et al.* (2011) con la formación de una capa inicial de óxido en la superficie de la aleación, por una diferencia de voltaje entre el cátodo y el ánodo, seguido de un ataque químico que genera unas picaduras en la superficie, las cuales se convierten en poros y desplazan la capa de óxido hacia el interior por un fenómeno de disolución selectiva.

En la presente Tesis Doctoral el empleo de una celda electroquímica donde la aleación de titanio era el electrodo de trabajo y como contra-electrodo se empleaba una lámina de acero inoxidable 316L, ha sido posible obtener una topografía nanotubular en la superficie de las probetas. El electrolito empleado en el proceso de anodizado electroquímico estaba compuesto por ácido fosfórico ( $H_3PO_4$  1M) con adicción de un 0,8% en peso de fluoruro sódico (NaF). La presencia de este ácido fuerte ( $H_3PO_4$  1M) en el electrolito, empleado durante el proceso de

oxidación anódica, permite regular la disociación del NaF. Esto previene que la disolución química sea excesiva, lo que permite la formación de la morfología nanotubular en la superficie de las aleaciones de titanio.

EL estudio de las imágenes, de la morfología nanotubular, obtenidas en FESEM ha puesto de manifiesto que la composición química y las fases presentes en las aleaciones de titanio, así como los parámetros empleados durante el proceso de anodizado electroquímico, influyen en las dimensiones de los nanotubos. La Tabla 52 resume las dimensiones de los nanotubos en función de la naturaleza de la aleación de titanio y los parámetros electroquímicos.

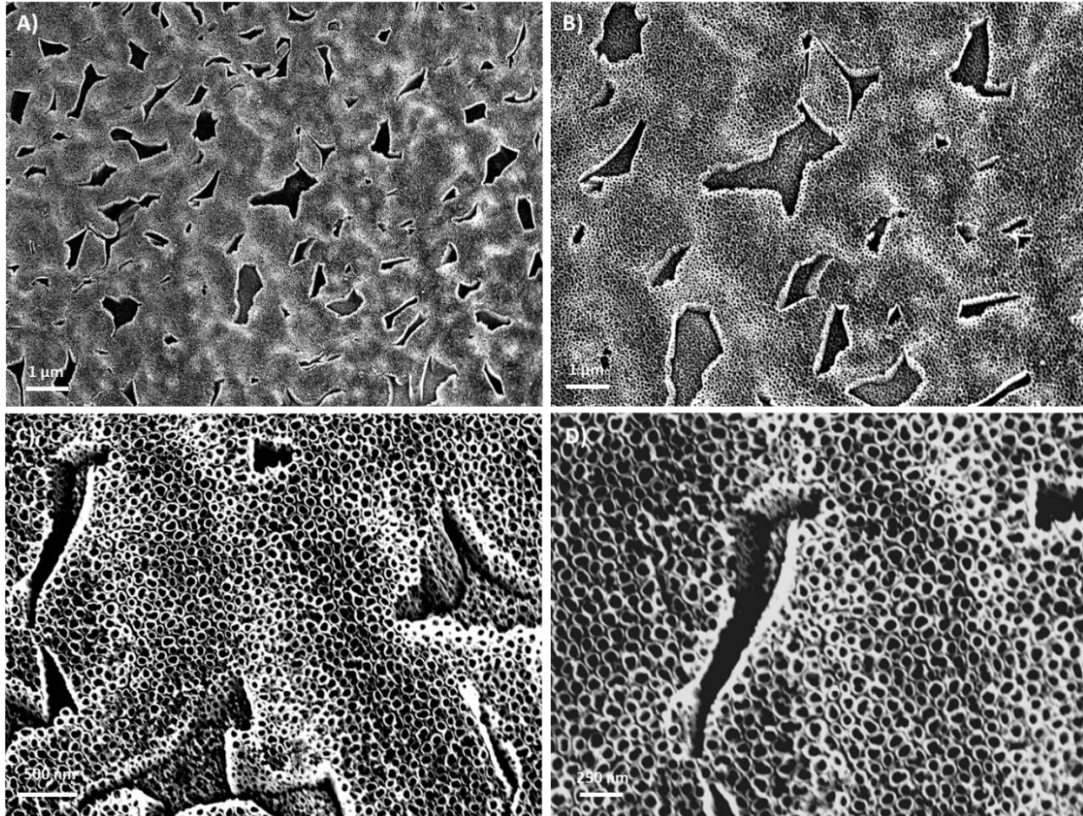
**Tabla 52.** Dimensiones de los nanotubos en función de la naturaleza de la aleación de titanio y el voltaje empleado durante la oxidación anódica.

Material	Proceso de fabricación	Fases	Voltaje durante el anodizado (V)	Diámetro de los nanotubos (nm)	Espesor de pared de los nanotubos (nm)
Ti6Al4V ELI	Colada y forja	$\alpha+\beta$	15V	56 $\pm$ 11	7 $\pm$ 1
Ti6Al4V ELI	Colada y forja	$\alpha+\beta$	35V	157 $\pm$ 21	23 $\pm$ 3
Ti35Nb10Ta	Pulvimetalúrgica	$\beta$	15V	45 $\pm$ 6	11 $\pm$ 1
Ti35Nb10Ta	Pulvimetalúrgica	$\beta$	35V	55 $\pm$ 9	18 $\pm$ 2

Se observa que a medida que el voltaje se incrementa, durante el anodizado, el diámetro promedio de los nanotubos aumenta tanto para la aleación de colada Ti6Al4V ELI ( $\alpha+\beta$ ), como para las aleaciones pulvimetalúrgicas de Ti35Nb10Ta ( $\beta$ ). La principal diferencia entre los diámetros promedios entre ambas aleaciones se debe a que la aleación pulvimetalúrgica presenta mayor contenido de fase  $\beta$ , producido por el elevado contenido de elementos refractarios (Nb y Ta) que estabiliza dicha fase  $\beta$  a temperatura ambiente. Uno de los inconvenientes observado en las aleaciones Ti6Al4V ELI con recubrimiento nanotubular es que este no es homogéneo, observándose calvas o microcavidades sin presencia de la topografía nanotubular y por lo tanto con menor espesor de óxido de titanio (Fig. 96).

E. Kim *et al.* (2013) resaltaron la importancia de la microestructura, y de los elementos de aleación, en la disolución química preferencial para la formación de nanotubos en las soluciones que presentan iones flúor. Gracias a la adición de un elevado contenido de elementos refractarios, y a la naturaleza de estos elementos, la aleación pulvimetalúrgica de Ti35Nb10Ta estudiada, ha permitido obtener un recubrimiento nanotubular homogéneo en toda la superficie.





**Figura 96:** Topografía nanotubular a diferente magnificación en la aleación Ti6Al4V ELI de colada. A) FESEM 5000x. B) FESEM 10.000x. C) FESEM 27.000 x. D) FESEM 40.000x.

Los resultados obtenidos en la presente Tesis Doctoral son similares a los mostrados por otros autores (S. Bauer *et al.*, 2011; S. Berger *et al.*, 2011; S. Minagar *et al.*, 2012; S. Berger *et al.*, 2011; A. Ossowska, 2014), donde se muestran que la morfología y dimensiones de los nanotubos dependen de la composición, concentración y pH del electrolito empleado, así como de la microestructura y composición de la aleación de titanio empleada.

El anodizado electroquímico modifica la superficie de las aleaciones de titanio por medio de un proceso de oxidación-reducción, incorporando nuevos elementos y generando una capa de óxido de titanio. Entre estos nuevos elementos incorporados se encuentra el flúor. Este elemento puede afectar al crecimiento de los osteoblastos. Por este motivo, durante el desarrollo de la presente Tesis Doctoral se ha evaluado la influencia que el post-tratamiento térmico puede tener en la eliminación de este elemento retenido en el interior de los nanotubos.

El post-tratamiento térmico a 320 °C durante 30 minutos en alto vacío se llevó a cabo en las dos aleaciones de estudio (Ti6Al4V ELI y Ti35Nb10Ta). El análisis cualitativo y cuantitativo de los diferentes acabados superficiales de aleaciones de titanio se realizó empleando la técnica de EDS. La Tabla 53 recopila la composición química detectada en función de la aleación de titanio y del acabado superficial, y los compara con los resultados publicados por otros autores.

**Tabla 53:** Composición química en función del tratamiento superficial.

Elementos	Ti6Al4V Desbastado	Ti6Al4V 15V sin T.T.	Ti6Al4V 15V con T.T.	Ti35Nb10Ta Desbastado	Ti35Nb10Ta 15V sin T.T.	Ti35Nb10Ta 15V con T.T.	Ti30Nb3Ta (E. Kim <i>et al.</i> , 2013)	Ti30Nb15Ta (E. Kim <i>et al.</i> , 2013)
Ti (% en peso)	89.6±1.2	65.6±1.7	69.8±1.7	46.3±0.8	28.7±0.5	31.9±0.6	46.02	39.35
O (% en peso)	N/A	22.2±1.5	21.4±1.7	14.9±0.8	33.9±1.5	37.0±0.1	34.50	27.49
F (% en peso)	N/A	4.4±0.5	0.5±0.2	N/A	5.6±0.6	0.8±0.2	3.83	5.69
Al (% en peso)	3.7±0.2	4.7±0.2	3.7±0.2	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
V (% en peso)	6.7±0.2	2.9±0.8	2.7±0.2	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Nb (% en peso)	N/A	N/A	N/A	25.8±1.5	25.1±2.2	22.9±0.8	13.79	15.21
Ta (% en peso)	N/A	N/A	N/A	13.0±0.1	6.7±0.6	7.2±0.1	1.85	12.26

De los resultados obtenidos mediante la caracterización con EDS se observa la influencia que presenta la composición química y el tratamiento superficial en la naturaleza de la capa pasiva formada en la superficie del material. La aleación  $\beta$  pulvimetalúrgica, debido a la adición de un elevado contenido de elementos refractarios, presenta una capa pasiva con mayor espesor que la aleación  $\alpha+\beta$ . Este hecho aparece reflejado en el 15% de porcentaje en masa de oxígeno detectado mediante EDS en la muestra desbastada.

Tras el proceso de anodizado electroquímico el contenido de oxígeno presente en la superficie de las aleaciones aumenta con respecto a la superficie desbastada. La oxidación anódica empleando un electrolito compuesto por ácido fosfórico y una sal de fluoruro de sodio modifica la superficie de las aleaciones, dotándolas de una morfología nanotubular e incrementando el espesor de la capa de óxido con respecto al formado espontáneamente en las superficies desbastadas. La presencia de flúor observado en las probetas anodizadas se debe a la existencia de restos de  $(\text{TiF}_6)^{2-}$  presentes en el interior de los nanotubos, tal y como reportan otros autores (M. Macak *et al.*, 2006; S. Berger *et al.*, 2010).

El mecanismo básico para la formación de los nanotubos está compuesto por dos procesos, el primero de ellos es el de oxidación anódica y el segundo es la disolución química. El primer mecanismo comienza con la formación de una capa inicial de óxido en la superficie de la aleación de titanio (ánodo), debida a la interacción de  $\text{Ti}^{4+}$  y los iones  $\text{O}^{2-}$ . Sigue la aparición del fenómeno de corrosión por picadura, que se produce por la disolución localizada de los iones de flúor. Las picaduras en la superficie de la aleación de titanio se convierten en poros de mayor tamaño, este crecimiento ocurre por el desplazamiento de la capa de óxido hacia el interior. El avance de esta oxidación selectiva, que separa unas picaduras de otras, permite la formación de los nanotubos y la inclusión del flúor en su interior (S. Berger *et al.*, 2010).

Berger *et al.* (2010) explicaron por medio del empleo de las curvas de cronoamperometría, que la formación de una capa de nanotubos se puede dividir en tres etapas. Al inicio del proceso de anodizado electroquímico, a potencial constante, se forma un estrato de óxido compacto en la superficie de las aleaciones de titanio, como resultado de las reacciones de oxidación. La formación de esta capa de óxido provoca la disminución de la densidad de corriente en el circuito. A medida que decrece la densidad de corriente se incrementa el espesor de la capa de óxido, la cual actúa como barrera. Debido a la presencia de iones de flúor la capa de óxido sufre una disolución parcial, en forma de picadura. De esta forma, se reduce selectivamente la capa de óxido por un fenómeno de corrosión electroquímico. Como consecuencia, la densidad de corriente comienza a aumentar de nuevo en la segunda etapa. Debido a la formación de los nanotubos, el área activa y la densidad de corriente se incrementan. Bajo condiciones óptimas se alcanza un estado donde los nanotubos comparten por igual la corriente disponible, alcanzándose el estado estacionario. En la tercera etapa la densidad de corriente disminuye y se alcanza el estado estacionario, donde la longitud de los nanotubos es función del tiempo de anodizado electroquímico (S. Berger *et al.*, 2010).

El post-tratamiento térmico a 320 °C durante 30 minutos en alto vacío ha permitido, en esta Tesis, descomponer térmicamente el hexafluoruro de titanio y eliminarse de la superficie de las aleaciones de titanio con topografía nanotubular. Este hecho aparece reflejado en la reducción del contenido de flúor del 5 % al 0,8 % detectado mediante EDS (Tabla 52). La eliminación del flúor retenido en los nanotubos es aconsejable para evitar futuros procesos de degradación química, que dañen la capa de óxido de titanio y mermen la resistencia a corrosión del implante (L. Reclaru *et al.*, 1997). Varios estudios remarcan que el empleo de dentífricos que contengan compuestos fluorados acelera el proceso de degradación química de los implantes de titanio (Tomelin *et al.*, 1996; Fais *et al.*, 2012; Toniollo *et al.*, 2012). Otro beneficio de la eliminación del flúor retenido en los nanotubos es que este elemento puede provocar toxicidad durante el proceso de regeneración ósea, reduciendo la tasa de osteointegración (W. Yu *et al.*, 2010).

Los materiales nanoestructurados proporcionan nuevos tipos de interacción entre la superficie del implante y las células. Se dan principalmente al incrementar el área superficial, esto permite el anclaje del nuevo hueso en el interior de los nanotubos. Varios estudios han demostrado que las superficies nanorugosas y nanotubulares mejoran la adhesión y crecimiento de osteoblastos, así como la segregación de colágeno y la deposición de calcio, si se compara con sus homologas con una rugosidad a escala micrométrica (G. Mendonça *et al.*, 2008; L. Bjursten *et al.*, 2010; S. Puckett *et al.*, 2010; K. Lee *et al.*, 2013).

De la revisión bibliográfica realizada sobre la influencia de la morfología nanotubular en la biocompatibilidad de las aleaciones de titanio, se puede extraer que estos recubrimientos mejoran la tasa de crecimiento celular y por tanto aceleran el proceso de osteointegración si se comparan con los tratamientos superficiales utilizados actualmente en los productos comerciales (arenado, grabado ácido o una combinación de ambos). Complementando estos resultados, la presente Tesis Doctoral remarca la influencia que presenta la composición química de la aleación de titanio, los parámetros de anodizado y posteriores tratamientos térmicos en la morfología nanotubular y la composición química de la superficie.

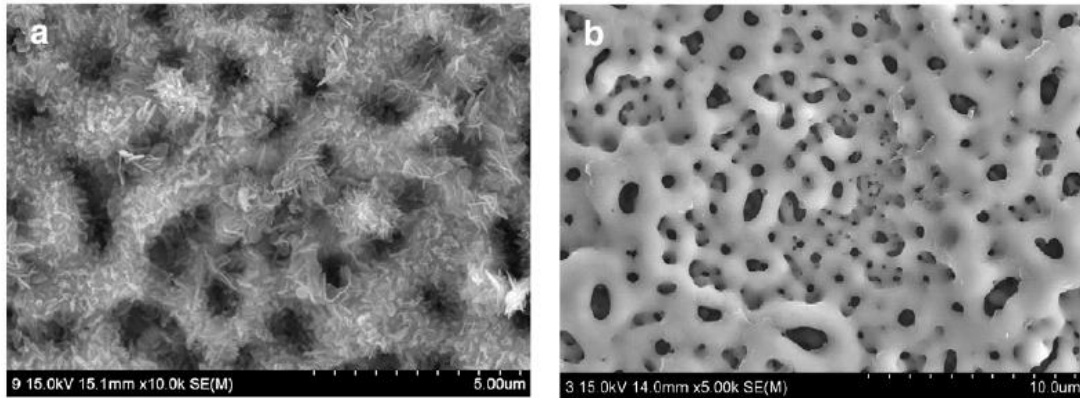
Otro de los aspectos innovadores, obtenidos en esta Tesis, es la influencia que las variables anteriores tienen en la topografía nanotubular en las aleaciones  $\beta$  titanio (Ti35Nb10Ta). Dicha topografía permite almacenar antibióticos, compuestos antibacterianos (como es el caso de partículas de 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.

### **Recubrimientos de hidroxiapatita en las superficies de nanotubos y su influencia en la biocompatibilidad**

En cuanto a la composición del hueso podemos decir que este 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 y el implante tiene que presentar una escala nanométrica y suministrar elementos a las células (osteoblastos) que generen un crecimiento acelerado del hueso.

El fosfato de calcio (CaP) y la hidroxiapatita se emplean como material de recubrimiento en los implantes de titanio para mejorar la respuesta de las células, ya que química y cristalográficamente presentan semejanza con el hueso. En la actualidad el plasma spray, las reacciones sol-gel, la deposición pulsada por láser y la deposición electroquímica o química son procesos para obtener un recubrimiento de fosfato de calcio en las aleaciones de titanio (A. Paz *et al.*, 2011; K. Lee *et al.*, 2013; Y. Jeong *et al.*, 2014; J. Chen *et al.*, 2014).

Una de las principales problemáticas del empleo de recubrimiento de hidroxiapatita por el proceso de plasma spray es el defecto de delaminación del recubrimiento, provocado por las diferencias en el módulo elástico entre el recubrimiento cerámico y el sustrato, que produce el fallo de la interfase entre el hueso y el implante (L. Bjursten *et al.*, 2010).



**Figura 97:** Deposición de hidroxiapatita mediante el anodizado pulsado. A) Superficie de titanio puro anodizado recubierto con hidroxiapatita. B) Superficie de titanio puro anodizado.

Fuente: K. Lee *et al.* (2013) “*Surface characteristics of hydroxyapatite films deposited on anodized titanium by an electrochemical method*”.

K. Das *et al.* (2007) remarcaron como 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<sup>-</sup> interaccionan con las cargas positivas de los iones Ca<sup>2+</sup>, 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.

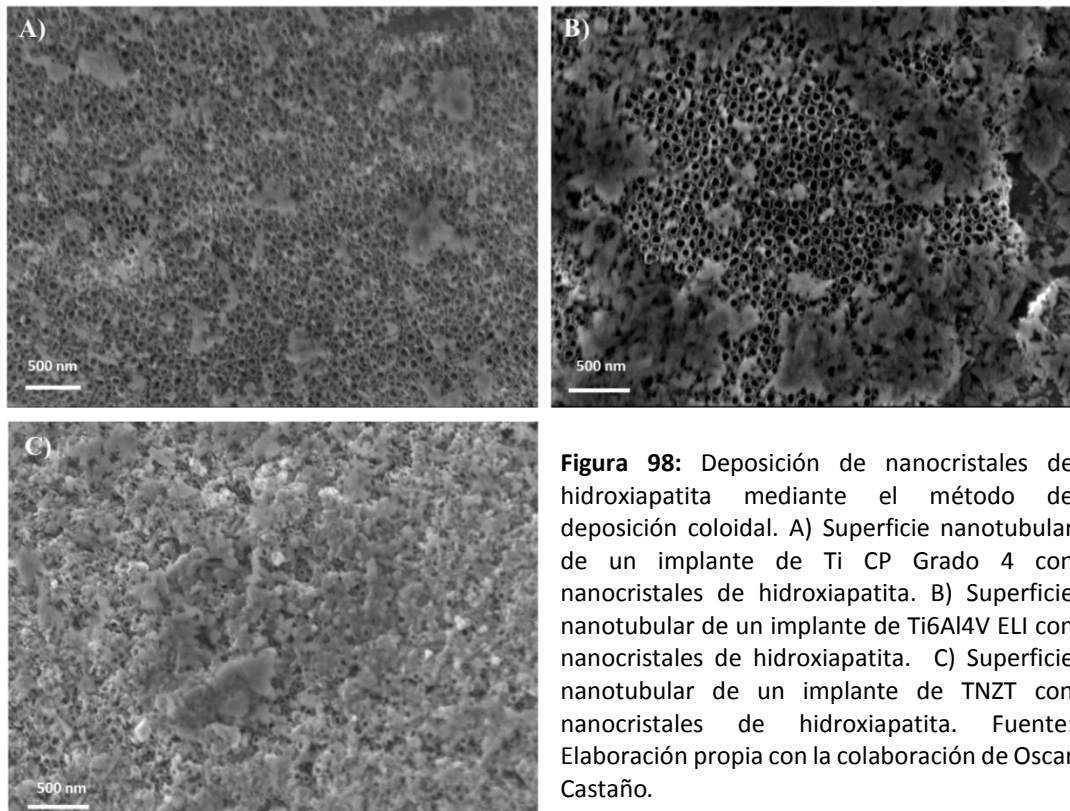
El uso de disoluciones que contienen iones de calcio y fosfato juntamente con un tratamiento de activación previo de la superficie, mediante anodizado, permiten obtener una superficie oxidada con elevada bioactividad, que posibilita minimizar los tiempos de formación de los recubrimientos de hidroxiapatita. K. Lee *et al.* (2013) reportaron que mediante el proceso de anodizado pulsado es posible precipitar hidroxiapatita en la superficie de titanio puro anodizado (Figura 97), donde la relación Ca/P para las partículas depositadas en la superficie fue 1.73, según los resultados medidos mediante EDS, similar al valor que 1.67 que toma el hueso natural. Jeong *et al.* (2014) también emplearon el proceso de anodizado pulsado para precipitar hidroxiapatita en la superficie nanotubular de una aleación Ti-Nb-Zr.

En paralelo al desarrollo de la presente Tesis Doctoral y en colaboración con el Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales de la Universidad Politécnica de Valencia (UPV), se realizó un trabajo de investigación para depositar nanocristales de hidroxiapatita en la superficie nanotubular en aleaciones de titanio. Esta investigación culminó en la Tesis Final de Máster de Ingeniería Biomédica de la UPV de O. Castaño (2017), titulada “Estudio de la modificación de las superficies de implantes de titanio mediante la deposición por inmersión de

hidroxiapatita". La superficie de partida nanotubular se obtuvo mediante el proceso de anodizado electroquímico desarrollado en esta Tesis Doctoral. El proceso de oxidación anódica, permitió obtener una superficie nanotubular en implantes dentales fabricados con titanio de colada con distinta composición química Ti CP grado 4, Ti6Al4V ELI y TNZT.

La deposición de nanopartículas de hidroxiapatita permite dotar a los implantes de elementos bioactivos que incrementan el carácter osteoconductor del acabado superficial. El principal motivo por el cual se seleccionó el método de deposición coloidal de hidroxiapatita es porque permite realizar una nanodeposición en la superficie de los nanotubos. Este método evita los problemas de delaminación de los tratamientos superficiales tradicionales como el plasma spray. La adhesión del recubrimiento de CaP por plasma spray al sustrato de titanio es pobre, debido a las diferencias entre el módulo elástico, provocados por los elevados espesores del recubrimiento, y el coeficiente de expansión térmica que hay entre ambos materiales. Estas diferencias generan tensiones interfaciales que pueden provocar el fallo del recubrimiento (Duraccio *et al.*, 2015).

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



**Figura 98:** 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. Fuente: Elaboración propia con la colaboración de Oscar Castaño.

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. Tras el proceso de deposición de DCD los implantes se lavaron en agua pura, con un pH ajustado a 10 mediante la incorporación de hidróxido de amonio, durante 15 segundos y posteriormente se secaron con aire caliente.

La Figura 98A 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 98B). Por último, la Figura 98C 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  $\beta$ , como es el caso de la aleación TNZT. Los resultados de la presente colaboración han evidenciado cómo es posible dotar al tratamiento superficial con morfología nanotubular de un recubrimiento de hidroxiapatita.

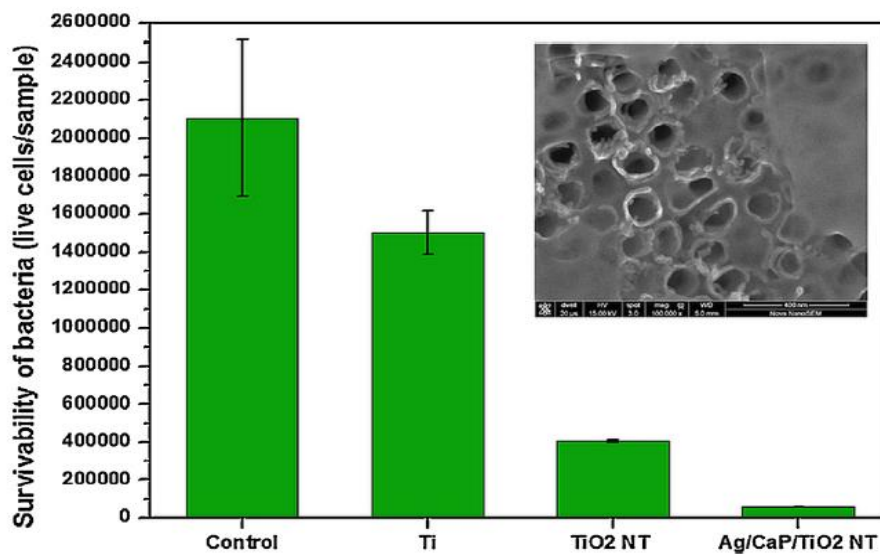
En el campo biomédico, las superficies de titanio con una morfología nanotubular de óxido han demostrado mejorar el crecimiento celular, aumentando la adhesión de las células en la superficie del implante. La elevada área por unidad de volumen, la morfología y el espesor de los nanotubos de óxido de titanio mejoran la deposición de hidroxiapatita, incrementando la actividad celular gracias al incremento de la eficiencia en la entrega de nutrientes, menor liberación de iones y mejor anclaje de las proteínas (A. Paz *et al.*, 2011; I. Berckmans *et al.*, 2013; I. Park *et al.*, 2014; Y. Park *et al.*, 2014; J. Chen *et al.* 2014).

### **Deposición de plata y antibióticos en las superficies de nanotubos**

Las revisiones quirúrgicas son el resultado del fallo de la prótesis. Éste puede venir provocado por un apantallamiento de tensiones, por desgaste y corrosión, por una falta de osteointegración y/o por una infección (D. Kuroda *et al.*, 1998; M. Long *et al.*, 1998; K. Das *et al.*, 2009; S. Puckett *et al.*, 2010a; S. Puckett *et al.*, 2010b; N. Çalişkan *et al.*, 2014; A. Roguska *et al.*, 2016). Las infecciones en los implantes ortopédicos se deben evitar, ya que reducen la tasa de éxito de los implantes. De entre estos modos de fallo, el provocado por una infección comprende entre 8-15% de las revisiones quirúrgicas de las prótesis de rodilla y cadera (K. Das *et al.*, 2009).

S. Pucket *et al.* (2010a) resaltaron la importancia de la falta de osteointegración entre el implante y el hueso. Una baja tasa de osteointegración puede provocar 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 las bacterias se han 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 evitan 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. La desventaja de los tratamientos superficiales actuales es que están diseñados para mejorar la tasa de osteointegración y evitan la infección mediante esterilización, en lugar de prevenir la infección bacteriana en la interfase implante-tejido.



**Figura 99:** Tasa de supervivencia de bacterias *S. epidermidis* en función del acabado superficial. Fuente: Roguska *et al.* (2016) "Improvement of the bio-functional properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes".

Los nuevos enfoques de recubrimientos se centran en la formación de un recubrimiento de óxido de titanio con morfología nanotubular, donde en el interior de estos nanotubos se incorporen factores de crecimiento, antibióticos e incluso nanopartículas de plata o hidroxiapatita, permitiendo incrementar la tasa de osteointegración y combatir la infección bacteriana en el foco de la infección, S. Pucket *et al.* (2010b). La capacidad de almacenamiento de estos compuestos depende de las dimensiones de los nanotubos, que pueden ajustarse en



función de los parámetros del proceso de anodizado electroquímico. N. 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 *S. Aureus*, reduciéndose las posibilidades de una infección bacteriana. A. Roguska *et al.* (2016) demostraron la eficiencia de la deposición de nanopartículas de plata en la superficie de nanotubos de óxido de titanio, que reducía la tasa de supervivencia de las bacterias, pudiéndose considerar este acabado superficial como antibacteriano (Figura 99).

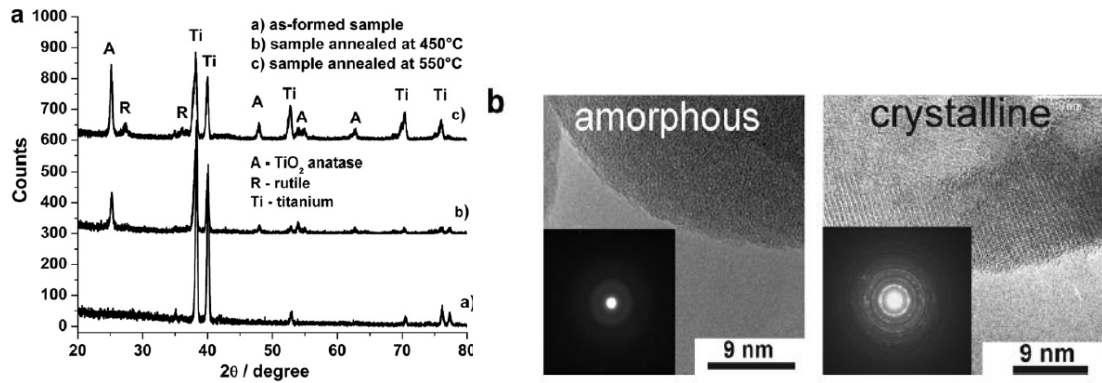
La presente Tesis Doctoral ha evidenciado que la topografía nanotubular también se puede obtener en aleaciones  $\beta$  de titanio, empleando para ello el proceso de oxidación anódica. Estas aleaciones con elevado contenido de elementos refractarios reducen la problemática de reabsorción ósea por medio de la reducción del módulo elástico, presentan elevadas propiedades mecánicas necesarias para su vida en servicio y además presentan morfología nanotubular donde se pueden almacenar antibióticos o nanopartículas.

#### 6.2.1 Caracterización microestructural de la topografía nanotubular

La estructura cristalina, que puede ser amorfa o cristalina, del óxido con topografía nanotubular, formado durante el proceso de anodizado, depende de los parámetros electroquímicos empleados durante la oxidación anódica (voltaje, tiempo y temperatura) y del tratamiento térmico realizado a posteriori para estabilizar la capa de óxido (Q. Cai *et al.*, 2006; J. Macak *et al.*, 2007; K. Das *et al.*, 2009; S. Jan *et al.*, 2009; H. Choe *et al.*, 2010; W. Yu *et al.*, 2010; Y. Bai *et al.*, 2011; S. Bauer *et al.*, 2011; A. Tan *et al.*, 2012; L. Mohan *et al.*, 2015).

La presente Tesis Doctoral muestra como la aplicación de tratamientos térmicos en el acabado superficial, obtenido mediante anodizado electroquímico (nanotubos), es capaz de modificar la composición química y la estructura cristalina del óxido de titanio. Un tratamiento térmico a 450 °C durante 120 minutos, aplicado a la aleación pulvimetalúrgica de Ti35Nb10Ta, ha sido capaz de obtener una estructura cristalina compuesta por la fase anatasa (localizado en el ángulo 29,15 °) y rutilo (localizado en el ángulo 31,81 °) del óxido de titanio (Fig. 56).

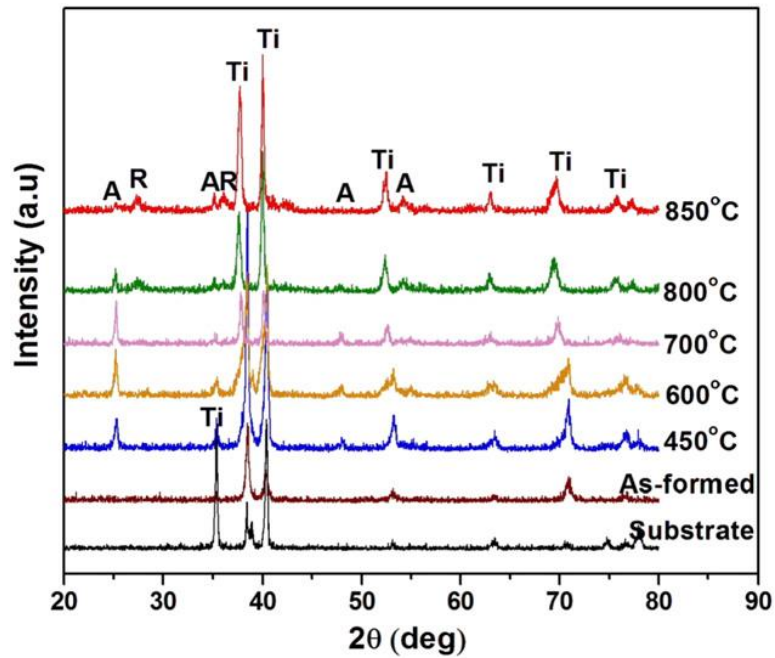
Macak *et al.* (2007) muestran, en su artículo de revisión publicado en la revista "Solid State & Materials Science", como la estructura amorfa de los nanotubos obtenidos en titanio puro pueden transformarse a una estructura cristalina (anatasa o anatasa + rutilo) cuando se aplica un tratamiento térmico de 450 °C y 550 °C, respectivamente. La caracterización de la estructura cristalina se realizó empleando las técnicas de DRX y SAED, tal y como aparece en la Figura 100, mostrando resultados similares observados en la presente Tesis Doctoral (Fig. 56 y 60).



**Figura 100:** Estructura cristalina de los nanotubos de TiO<sub>2</sub> formados en titanio puro. A) Patrones de difracción de rayos X en función del tratamiento superficial. B) Patrones de difracción SAED.  
Fuente: Macak *et al.* (2007) “TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications”.

Del mismo modo, Jang *et al.* (2009) reportaron que el proceso de oxidación anódica permite obtener una capa de óxido de titanio amorfa en las aleaciones de titanio puro y que esta capa puede transformarse a cristalina a temperaturas superiores a 300 °C. Salou *et al.* (2015) confirmaron mediante la técnica de espectroscopía de Raman que la superficie anodizada y nanoestructurada presenta una estructura cristalina amorfa, y tras un tratamiento térmico de recocido a 500 °C se transformó la capa amorfa de óxido de titanio en una fase cristalina compuesta por anatasa y rutilo. L. Mohan *et al.* (2015) estudiaron la modificación de la estructura cristalina del óxido de titanio, con morfología nanotubular, formada en la aleación de Ti-6Al-7Nb. Los patrones de difracción de rayos X muestran como un tratamiento térmico permite obtener la fase anatasa del óxido de titanio y al incrementar la temperatura del tratamiento es posible estabilizar la fase rutilo del óxido de titanio (Fig. 101). La presente Tesis muestra como en función de los parámetros del tratamiento térmico (temperatura y tiempo), se puede estabilizar la estructura cristalina en una topografía nanotubular obtenida en las aleaciones  $\alpha+\beta$  y  $\beta$ .

La revisión publicada por W. Tan *et al.* (2012), en la revista “Ceramics International”, muestran como el tratamiento térmico puede tener un efecto adverso en la estructura nanotubular. A partir de los 650 °C es fácil que comience el proceso de sinterizado en estado sólido; esto provoca un cambio dimensional en los nanotubos que provoca el colapso y derrumbe de estos. Macak *et al.* (2007) resaltaron que la introducción de elementos refractarios, como son el niobio o el tantalio, en las aleaciones de titanio aumenta la temperatura de transformación de anatasa a rutilo, así como la temperatura en la cual los nanotubos colapsan. En el caso de las aleaciones de TiNb, los nanotubos están formados por una estructura amorfa de TiO<sub>2</sub> y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



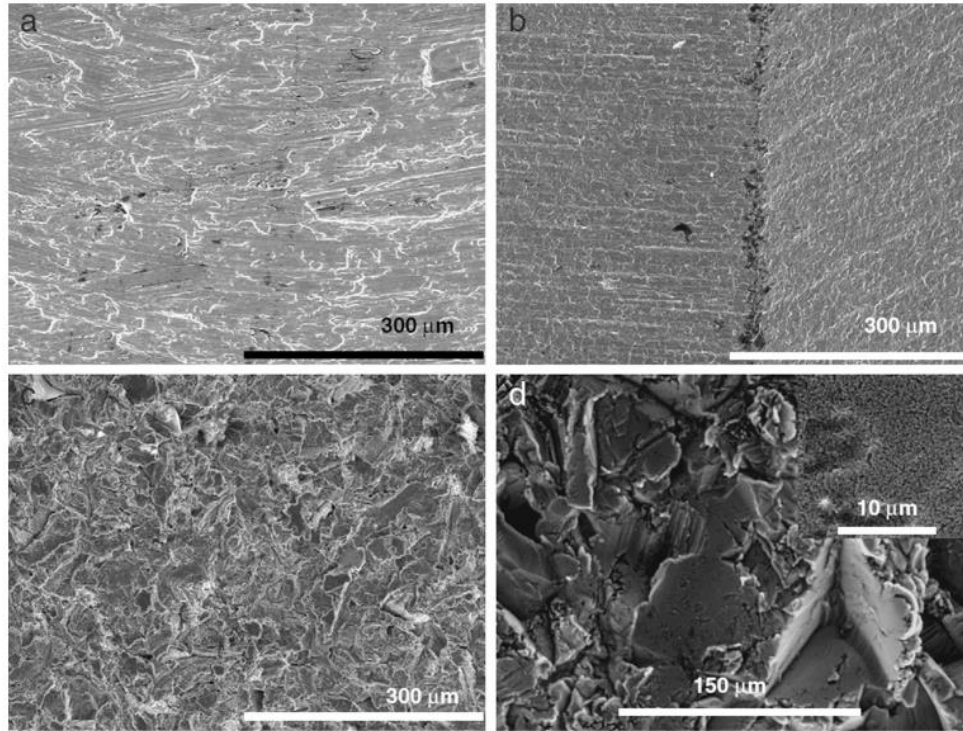
**Figura 101:** Patrones de difracción de rayos X en una topografía nanotubular en función tratamiento térmico para la aleación Ti6Al7Nb.

Fuente: Mohan *et al.* (2015) “*Electrochemical behavior and effect of heat treatment on morphology, crystalline structure of self-organized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays on Ti6Al7Nb for biomedical applications*”.

Por tanto, ha quedado demostrado en la presente Tesis Doctoral que 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 y el tiempo empleado. Se mejora así la biocompatibilidad de la superficie de la aleación de titanio, dado que este 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.

### 6.2.2 Rugosidad de los recubrimientos nanotubulares

Entre los prerequisites para que los implantes sean utilizados como prótesis está la unión biológica entre la superficie del implante y el hueso, así como mantener su rendimiento a largo plazo. La tasa de osteointegración y la calidad de los implantes de titanio está relacionada con las propiedades de su superficie. Le Guéhennec *et al.* (2007) remarcaron la importancia de la rugosidad como uno de los parámetros que juegan un papel importante en la interacción entre el implante y el tejido, durante el proceso de osteointegración. Existen en el mercado una variedad de implantes con diferentes acabados superficiales que incorporan diferentes rangos de rugosidad (Fig. 102) con el objetivo de mejorar el proceso de osteointegración, pero están lejos de ser los recubrimientos óptimos (A. Conrado *et al.*, 2011).

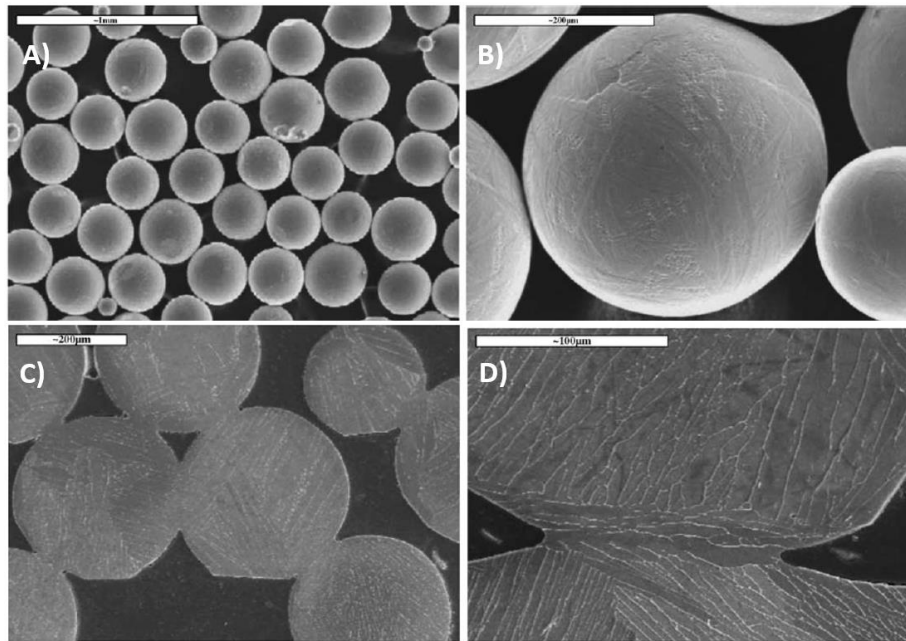


**Figura 102:** Imágenes de SEM de varios acabados superficiales en las aleaciones de titanio. a) Superficie mecanizada. B) Grabada con ácido. C) Arenada. D) Arenada y grabada con ácido.

Fuente: A. Conrado *et al.* (2011) *"In vivo evaluation of micro-rough and bioactive titanium dental implants using histometry and pull-out tests"*.

Asegurar la unión entre el implante y el hueso es un requisito para el éxito clínico de los implantes. La mayoría de los implantes fallan porque se produce un aflojamiento en la interfase entre el biomaterial y el hueso. 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.

Existen metales porosos, obtenidos mediante el sinterizado de polvos o métodos aditivos, que intentan replicar la estructura porosa del hueso. Estas estructuras porosas presentan bajas propiedades mecánicas (fatiga, tenacidad, resiliencia, etc) necesarias para soportar las cargas cíclicas durante todo su ciclo de vida (Fig. 103, V. Amigó *et al.* 2011). La principal problemática de los recubrimientos porosos en los implantes que soportan cargas cíclicas, es la reducción de la resistencia a fatiga, provocada por los poros que actúan como defectos de entalla. Los recubrimientos poros por sinterizados de polvos en un sustrato de Ti6Al4V reducen la resistencia a fatiga a elevadas cargas de >600 MPa a <200 MPa (J.R. Davis, Handbook of Materials for Medical Devices).



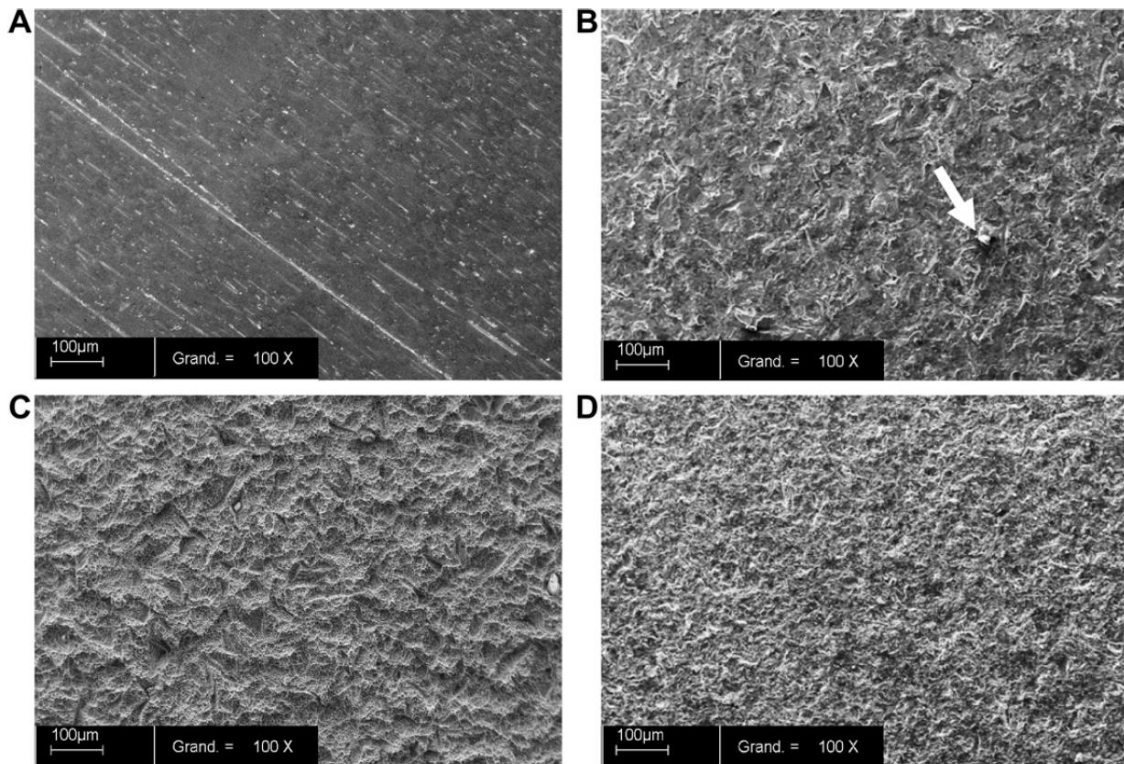
**Figura 103:** Recubrimiento Titanio poroso en un vástago femoral. A) y B) Imágenes de SEM de polvo de titanio atomizado. C) y D) Imágenes de SEM de polvo de titanio atomizado tras el sinterizado.

Fuente: V. Amigó *et al.* (2011) “*Microstructural evolution of Ti–6Al–4V during the sintering of microspheres of Ti for orthopedic implants*”.

Tal y como se ha mencionado, los acabados superficiales porosos a escala micrométrica tienen una influencia en las propiedades de resistencia a fatiga del material, la cual está relacionada con concentradores de tensiones por defectos de entalla. Por ejemplo, la resistencia a fatiga de una prótesis de cadera con un recubrimiento poroso se reduce considerablemente si se compara con una prótesis mecanizada. 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. Por lo tanto, estos acabados superficiales presentan la desventaja del sobredimensionamiento, que incrementa la cantidad de material empleado y ésta puede tener un impacto económico considerable cuando se emplean aleaciones  $\beta$  titanio.

El empleo de un recubrimiento nanotubular presenta una ventaja con respecto a estos tratamientos, dado que puede obtenerse directamente en las superficies mecanizadas de los implantes, evitando la problemática de los concentradores de tensiones introducida por la elevada rugosidad de los recubrimientos porosos. La escala nanométrica que presenta la topografía de los nanotubos minimiza los defectos de entalla y aumenta la vida a fatiga si se compara con acabados porosos.

El grabado ácido, en ácidos fuertes, es otro de los acabados superficiales comerciales empleados para modificar la rugosidad. En este tipo de acabado se crean unas micropicaduras en los implantes que incrementa la energía superficial, la adsorción de proteínas, la adhesión celular y finalmente la osteointegración. Varios estudios muestran como la rugosidad media superficial entre 0,5 y 2,0  $\mu\text{m}$ , obtenida por arenado o grabado ácido, permite optimizar la topografía de los implantes dentales e incrementar el proceso de osteointegración (Buser *et al.*, 2002; S. Ban *et al.*, 2006; Le Guehennec *et al.*, 2008; Duraccio *et al.*, 2015). Este tipo de topografías presentan una microestructura aleatoria y heterogénea, donde las proteínas y las células interactúan con la superficie del implante a una escala micrométrica (Fig. 104, Le Guehennec *et al.*, 2008).



**Figura 104:** Imágenes de SEM de diferentes acabados superficiales realizados en titanio CP. A) Acabado pulido. B) Arenada con polvo de alúmina. C) Arenada y grabada con ácido SLA. D) Arenada con hidroxiapatita.

Fuente: Le Guehennec *et al.* (2008) "Osteoblastic cell behaviour on different titanium implant surfaces".

Las mediciones realizadas en el acabado con morfología nanotubular se han comparado con las rugosidades de acabados superficiales comerciales (arenado, grabado ácido, etc.) reportados por otros investigadores (L. Guehennec *et al.*, 2008; F. Gil *et al.*, 2014). La comparativa de los parámetros de la rugosidad superficial y lineal para los diferentes acabados superficiales aparece resumida en las Tablas 54 y 55.

El proceso de anodizado, en un electroquímico compuesto por  $H_3PO_4$  y NaF, modifica la rugosidad a diferente escala, en función de la aleación en la que se han realizado (colada  $\alpha+\beta$  o pulvimetalúrgica  $\beta$ ). El proceso de formación de los nanotubos es un fenómeno de competición entre la formación de capa de óxido y el de disolución del óxido por iones de flúor presentes en el electrolito. En ambas aleaciones estudiadas se produce un incremento de la rugosidad, pero este cambio es más acentuado en la aleación pulvimetalúrgica (Ti35Nb10Ta) que en la aleación de colada (Ti6Al4V ELI). La aleación pulvimetalúrgica incrementa el valor de  $S_a$  de 0,02 a 1,50  $\mu m$ , en cambio la aleación Ti6Al4V ELI solo modifica su valor de  $S_a$  de 0,66 a 0,75  $\mu m$  (Tabla 54). Los mismos resultados obtenidos en la rugosidad superficial ( $S_a$ ) se reproducen en la rugosidad lineal, la aleación Ti35Nb10Ta incrementa el valor de  $R_a$  de 0,03 a 1,16  $\mu m$ , presentando valores cercanos a los tratamientos de arenado o SLA aplicados reportados por L. Guehennec *et al.* (2008) (Tabla 55).

**Tabla 54.** Comparación de la rugosidad superficial nanotubular con diferentes acabados comerciales.

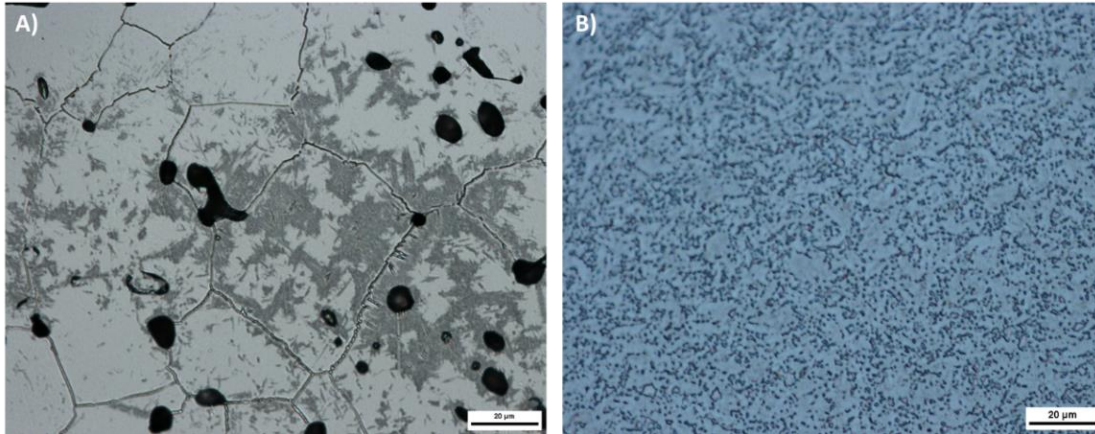
<i>Acabado superficial</i>	<i>S<sub>a</sub> (<math>\mu m</math>)</i>
Ti6Al4V ELI Mecanizado	0,66
Ti6Al4V ELI Nanotubos a 15V durante 45minutos	0,75
Ti35Nb10Ta Desbastado Ti35Nb10Ta	0,02
Ti35Nb10Ta Nanotubos a 15V durante 45minutos	1,50
Titanio Grado 3 Mecanizado (F. Gil <i>et al.</i> ,2014)	0,21
Titanio Grado 3 Grabado ácido (F. Gil <i>et al.</i> ,2014)	1,59
Titanio Grado 3 Arenado (F. Gil <i>et al.</i> ,2014)	3,64
Titanio Grado 3 Arenado + Grabado ácido (F. Gil <i>et al.</i> ,2014)	3,20

**Tabla 55.** Comparación de la rugosidad lineal nanotubular con diferentes acabados comerciales.

<i>Acabado superficial</i>	<i>Parámetros de rugosidad (<math>\mu m</math>)</i>	
	<i>R<sub>a</sub></i>	<i>R<sub>q</sub></i>
Ti6Al4V ELI Mecanizado	0,69	0,86
Ti6Al4V ELI Nanotubos a 15V durante 45minutos	0,78	0,97
Ti35Nb10Ta Desbastado Ti35Nb10Ta	0,03	0,06
Ti35Nb10Ta Nanotubos a 15V durante 45minutos	1,16	1,55
Titanio CP Pulido (L. Guehennec <i>et al.</i> , 2008)	0,16	0,21
Titanio CP Arenado con alúmina (L. Guehennec <i>et al.</i> , 2008)	1,88	2,40
Titanio CP Arenado y Grabado con ácido (SLA) (L. Guehennec <i>et al.</i> , 2008)	2,06	2,60
Titanio CP Arenado con hidroxiapatita BCP-Ti (L. Guehennec <i>et al.</i> , 2008)	2,50	3,16

La mayor rugosidad ( $S_a$ ,  $R_a$ ,  $R_q$ ) obtenida en las muestras pulvimetalúrgicas puede deberse a una mayor tasa de disolución química en comparación con la aleación de Ti6Al4V ELI. La resistencia química de las aleaciones de titanio depende de varios factores, entre ellos destaca el tamaño de grano. La Figura 105 muestra la morfología del grano en ambas aleaciones, donde la aleación Ti35Nb10Ta (Fig. 105A) está formada principalmente por un grano  $\beta$  equiaxial

con un tamaño alrededor de 30  $\mu\text{m}$ . Mientras que la aleación Ti6Al4V ELI (Fig. 105B) presenta un grano no equiaxial de tamaño submicrométrico. El menor tamaño de grano de la aleación de colada, por medio del proceso de *cold work*, reduce la tasa de disolución química, obteniendo menores valores de rugosidad superficial tras el proceso de anodizado electroquímico en comparación con la muestra pulvimetalúrgica.



**Figura 105:** Comparativa de la microestructura de las aleaciones de titanio. A) Aleación pulvimetalúrgica de Ti35Nb10Ta. B) Aleación de colada de Ti6Al4V ELI.

La caracterización topográfica mediante microscopia confocal de la aleación Ti35Nb10Ta mostró los poros característicos de las piezas pulvimetalúrgicas (Fig. 65). La fabricación pulvimetalúrgica de las aleaciones beta titanio debe ser capaz de conseguir una densificación del 100% para su aplicación como implantes. Para ello es necesario incluir subprocesos tras la compactación y el sinterizado que eliminen por completo la porosidad residual. Es necesario incluir una etapa de compactación isostática en caliente (HIP) para eliminar la porosidad. La eliminación de esta porosidad mediante HIP permitirá incrementar la homogeneidad química, reducir los defectos de entalla que reducen la vida a fatiga del material e incrementar la elongación. Este incremento de elongación, por eliminación de la porosidad, permite que las aleaciones pulvimetalúrgicas puedan procesarse mediante extrusión en canal angular. Este último proceso introduce un refinamiento de grano, obteniendo tamaños de grano a escala nanométrica. Estos tamaños de grano nanométrico presentan dos ventajas principales, incrementan las propiedades mecánicas y mejoran la resistencia química.

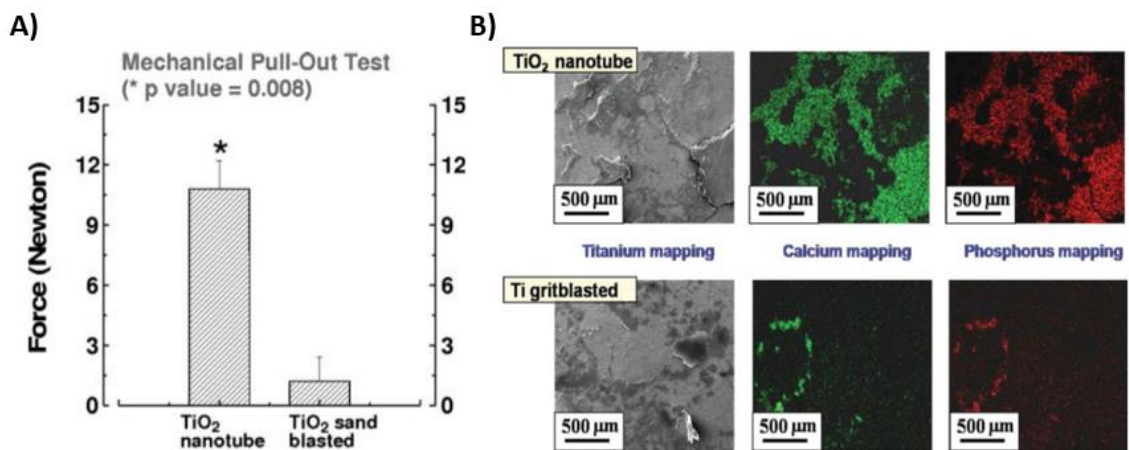
Una de las ventajas principales que presentan las superficies anodizadas de titanio con morfología nanotubular, con respecto a las superficies arenadas o grabadas con ácido, es la mejora en la formación de hueso. Esta mejora se consigue por medio del incremento del área superficial de contacto hueso-implante (BIC), con la correspondiente mejora del anclaje de los osteoblastos. Los resultados obtenidos por varios investigadores (K. Das *et al.*, 2007; K. Das *et al.*, 2009; M. Bjursten *et al.*, 2010; Salou *et al.*, 2015) remarcan el interés que presentan las



superficies nanoestructuradas para mejorar la tasa de osteointegración, si éstas se comparan con las superficies clásicas microrugosas obtenidas por procesos de arenado y grabado ácido.

M. Bjursten *et al.* (2010) reportaron que la mejora de la tasa de osteointegración se traduce en una mayor fuerza para extraer los implantes del acabado nanotubular si se compara con un acabado arenado (Fig. 106A). Además, el mapeo de EDS mostró una mayor cantidad de calcio y fósforo en la superficie de los nanotubos en comparación con la superficie arenada (Fig. 106B).

Además, Salou *et al.* (2015) demostraron que la modificación superficial a escala nanométrica es un método eficaz para reducir la adhesión bacteriana y por lo tanto de la formación de un biofilm en la superficie del implante. Estas superficies más lisas, pero con una estructura nanométrica pueden ser más adecuadas para evitar el fenómeno de peri-implantitis que las superficies microrugosas clásicas.



**Figura 106:** Mejora de la osteointegración del acabado nanotubular de TiO<sub>2</sub>. A) Ensayo mecánico de extracción en función del acabado superficial. B) Mapeo EDS en función del acabado superficial. Fuente: M. Bjursten *et al.* (2010) "Titanium dioxide nanotubes enhance bone bonding in vivo".

### 6.2.3 Mojabilidad de los recubrimientos nanotubulares

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 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 mojabilidad de un líquido en una superficie se determina mediante la energía superficial, que depende de la rugosidad y de la composición química de la superficie del sólido. Las superficies que presentan un ángulo de contacto superior a  $150^\circ$  son normalmente clasificadas como superhidrofóbicas, mientras que las superficies que presentan un ángulo de contacto inferior a  $90^\circ$  se clasifican como hidrofílicas. Los recubrimientos con polímeros que contienen compuestos fluorados han sido ampliamente utilizados en la industria para crear superficie superhidrofóbicas, con ángulos de contacto en agua superiores a los  $150^\circ$  (Bharathidasan *et al.*, 2014).

Las mediciones del ángulo de contacto, de diferentes líquidos patrón, han permitido estudiar la influencia de la aleación de titanio de partida y el acabado superficial (desbastado, grabado ácido y anodizado) en el comportamiento de la mojabilidad del material. La Tabla 57 resume los ángulos de contacto medidos, en esta Tesis, 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 (alumina 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 alumina era las más hidrofílicas.

El ángulo de contacto en agua de la aleación de Ti6Al4V ELI se incrementa significativamente al incrementar la rugosidad de la superficie. Este mismo efecto se observa en las aleaciones de titanio puro cuando se someten a tratamiento superficiales de arenado o arenado y grabado con ácido (Le Guehennec *et al.*, 2008; M. Herrero *et al.*, 2013). Inicialmente la superficie desbastada de Ti6Al4V ELI presenta un ángulo  $72^\circ$  y una rugosidad media aritmética

(Ra) de 0,69  $\mu\text{m}$ , tras el tratamiento ácido el ángulo se incrementa a 111° por efecto de la microrugosidad del tratamiento ácido y finalmente las muestras donde se ha obtenido una topografía nanotubular, mediante oxidación anódica, se obtienen valores promedio de 130° (Tabla 56). Del mismo modo, la aleación pulvimetalúrgica donde se ha realizado el tratamiento de anodizado electroquímico para obtener una topografía nanotubular ha incrementado su rugosidad (Ra = 1.16) y ángulo de contacto en agua de 140° con respecto a la superficie desbastada (Ra = 0.03  $\mu\text{m}$  y 47° de ángulo de contacto).

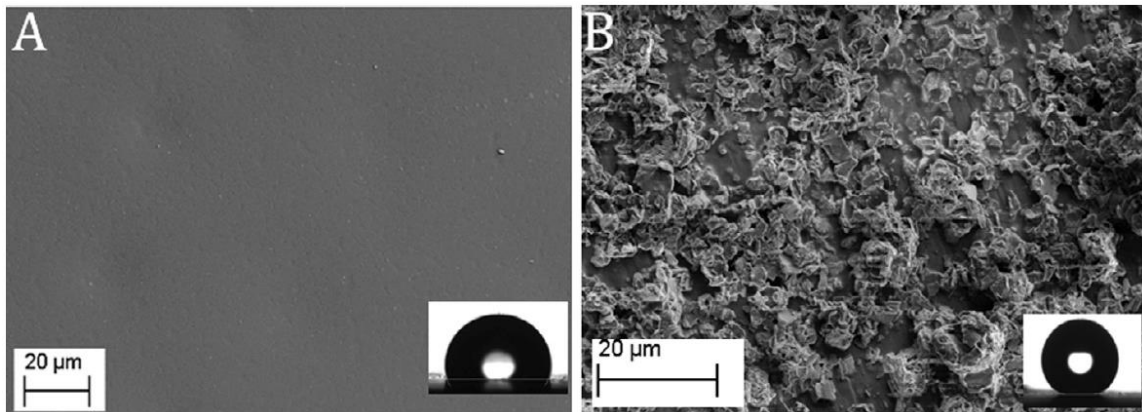
**Tabla 56.** Ángulos de contacto en agua, energía superficial y rugosidad de diferentes acabados superficiales en aleaciones de titanio.

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

Las muestras anodizadas presentan mayor energía superficial que las muestras desbastadas, grabadas con ácido, arenadas o arenadas y grabadas con ácido (Tabla 56). El anodizado electroquímico, en una solución que contiene iones flúor, genera una morfología a escala nanométrica que aumenta la energía superficial total. El mayor grado de hidrofobicidad de las superficies anodizadas puede estar explicado por la morfología de los nanotubos. 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).

El anodizado electroquímico incorpora flúor en el interior de los nanotubos por medio del complejo de  $(TiF_6)^{2-}$ . La presencia del flúor incrementa la hidrofobicidad de las superficies de  $TiO_2$ , con morfología nanotubular al aumentar el ángulo de contacto hasta  $140^\circ$ . Los átomos de flúor presentan una baja polarización y una alta electronegatividad (3.98), comparado con el oxígeno (3.44), carbono (2.55) o hidrógeno (2.20) (T. Demir, 2015). Además, los enlaces titanio-flúor (Ti-F) están polarizados debido a la alta electronegatividad del flúor, lo que les otorga un momento dipolar permanente.

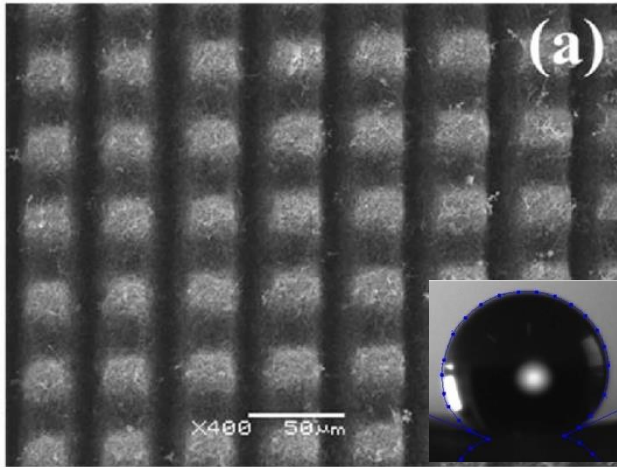
Del mismo modo que el anodizado electroquímico incorpora átomos de flúor en la superficie nanotubular de óxido de titanio, la industria de los recubrimientos poliméricos ha empleado compuestos fluorados para crear superficie superhidrofóbicas, con ángulos de contacto en agua superiores a los  $150^\circ$  (T. Demir, 2015; T. Bharathidasan *et al.*, 2014; W. Yao *et al.*, 2014; T. Demir, 2015; J. Zha *et al.*, 2017). La baja energía libre superficial que presenta el enlace C-F permite modificar el ángulo de contacto de las superficies, tal y como muestra la Figura 107 (T. Bharathidasan *et al.*, 2014).



**Figura 107:** Imágenes de SEM de aleaciones de aluminio recubierta con recubrimiento polimérico. A) Polidimetilsiloxano. B) Polidimetilsiloxano + óxido de grafeno fluorado.

Fuente: T. Bharathidasan *et al.* 2014 "Above  $170^\circ$  water contact angle and oleophobicity of fluorinated graphene oxide based transparent polymeric films".

El empleo de tratamientos superficiales, tales como grabado ácido o por láser, permite obtener una micro/nano rugosidad en la superficie que juntamente con la incorporación de átomos de flúor en la cadena polimérica posibilita alcanzar una elevada hidrofobicidad. Esta rugosidad permite atrapar aire en las irregularidades de la superficie (Fig. 107), alcanzándose el estado de Cassie-Baxter (J. Zha *et al.*, 2017). Uno de los ejemplos industriales es la transformación del algodón de un material hidrofílico a superhidrofóbico por la incorporación de cadenas fluoradas, haciendo que el ángulo de contacto en agua alcance valores de  $155^\circ$  (W. Yao *et al.*, 2014).



**Figura 108:** Imágenes de SEM de una superficie microestructurada compuesta por nanofibras fluoradas en una matriz de polimérica de PVDF.

Fuente: Zha *et al.* (2017) "Superhydrophobicity of polymer films via fluorine atoms covalent attachment and surface nano-texturing".

Las superficies nanotubulares de óxido de titanio no fotoactivadas presentan el mismo comportamiento que los polímeros, es decir, superficies micro/nano texturizadas que presentan átomos de flúor que generan superficies superhidrofóbicas (Fig. 108, Zha *et al.*, 2017). Por lo tanto, el anodizado electroquímico sin post- tratamiento térmico reduce la mojabilidad de la superficie, debido a un incremento del ángulo de contacto. La cantidad de flúor presente en la superficie de los nanotubos disminuye tras el tratamiento térmico, reduciendo el ángulo de contacto e incrementando la energía superficial.

El cambio en la interacción inicial entre las proteínas y la superficie se supone que controla la adhesión celular. La modificación de la mojabilidad y la energía superficial de los biomateriales es un método para mejorar la adhesión celular a la superficie. La adsorción de proteínas en la superficie de los implantes, la cual tiene un efecto directo sobre la adhesión celular, se ve fuertemente influenciada por la energía superficial (G. 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 TiO<sub>2</sub>, con morfología nanotubular, ya que esta propiedad puede tener influencia en la tasa de osteointegración de los implantes. Los resultados reportados por N. 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 (S. Puckett *et al.*, 2010; P. Chennell *et al.*, 2013; N. Çalişkan *et al.*, 2014).

Wang *et al.* (1998) indican, en sus trabajos, que el ángulo de contacto en agua de las superficies de TiO<sub>2</sub> varía tras haber sido almacenadas en la oscuridad o tras irradiarse con luz UV. Estas superficies de TiO<sub>2</sub> 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 Ti<sup>3+</sup>, 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<sup>-1</sup>), 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 hidrofiliidad 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 Ti<sup>4+</sup> a Ti<sup>3+</sup>, las vacantes de electrones migran a la superficie de TiO<sub>2</sub>, donde oxidan los puentes de unión a los aniones de O<sup>2-</sup>. 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 hidrofiliidad de la superficie (Liu, Z. *et al.*, 2012).

Hasta ahora, no se ha informado sobre el efecto que tiene el almacenaje en la oscuridad, así como un post-tratamiento térmico, en la mojabilidad, ángulo de contacto y energía superficial de los recubrimientos nanotubulares de óxido de titanio. La presente Tesis Doctoral muestra que el almacenaje en la oscuridad de la aleación pulvimetalúrgica de Ti35Nb10Ta, con recubrimiento nanotubular, 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). La modificación de la mojabilidad de hidrofóbica o superhidrofóbica a hidrofílica se realizó mediante un post-tratamiento térmico que permitió eliminar el flúor retenido en los nanotubos, seguido de la irradiación UV de la superficie. 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 valores de 60°. Este mismo fenómeno fue observado por Y. Liu *et al.* (2012), que en su estudio de nanobarras de óxido de zinc 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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  con morfología nanotubular pasen de ser hidrofóbicas/superhidrofóbicas a hidrofílicas/superhidrófilas.

El anodizado electroquímico aumenta la energía superficial con respecto a las superficies desbastadas y grabadas con ácido y esto puede tener un impacto positivo en la biocompatibilidad de los implantes de titanio; ya que la componente polar de la energía superficial es mayor en los recubrimientos nanotubulares que en las superficies desbastadas. Este fenómeno se explica principalmente por la mayor presencia de moléculas polares (-OH,  $\text{TiO}_2$ , etc) introducidas por el proceso de anodizado electroquímico. El aumento de la componente dispersiva de las superficies anodizadas se justifica con el incremento de la rugosidad a escala nanométrica, producida por la morfología nanotubular obtenida en el proceso de anodizado electroquímico.

La formación de este recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  con morfología nanotubular puede incrementar la tasa de osteointegración por medio del aumento de la superficie específica del implante. Así, la capa nanotubular de  $\text{TiO}_2$  puede interaccionar 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  $\text{Ca}^{2+}$ , 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).

#### 6.2.4 Resistencia a la corrosión de los recubrimientos nanotubulares

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, y estos pueden interaccionar con las células y dañar los órganos.

Los productos liberados por el fenómeno de corrosión 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 estudio de la resistencia a la corrosión, por medio de ensayos de OCP, EIS y potenciodinámicos, representa una de las primeras etapas en el proceso de aceptación de un nuevo material o tratamiento superficial para uso como biomaterial. Bajo esta premisa, es importante investigar la resistencia a la corrosión de estas nuevas aleaciones y tratamientos superficiales, al igual que compararlos con aleaciones comerciales.

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.

**Tabla 57.** Propiedades fisicoquímicas de los metales y sus óxidos.

Fuente: Eisenbarth et al. (2004) "Biocompatibility of  $\beta$ -stabilizing elements of titanium alloys"

Element	Most stable oxide	Solubility pk. (negative log) [24]	$\Delta H^{298}$ per mol of oxide formed (kcal/mol) [24]	$\epsilon$	Biocompatibility
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	400	5–10	Potentially necrotic
Nb	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20	189	280	Inertness
Mo	MoO <sub>3</sub>	4	139	n.a.	n.a.
Ni	NiO	-12	57	n.a.	Toxic
Ta	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20	489	12	Inertness
Ti	TiO <sub>2</sub>	18	225	110 (Rutile)	Inertness
Zr	ZrO <sub>2</sub>	6	259	10–18 [35]	Inertness

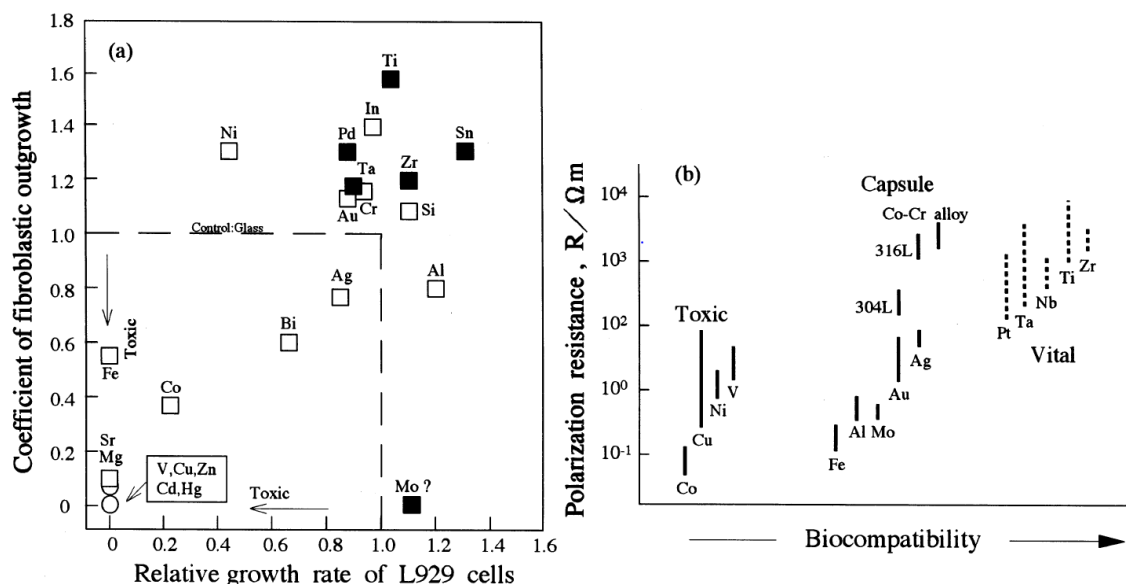
n.a. = not available.



La citotoxicidad de los metales depende 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. La estabilidad fisicoquímica de los óxidos formados por los elementos aleantes fue resumida por Eisenbarth *et al.* (2004), tal y como recoge la Tabla 57. Esta tabla muestra como el titanio, niobio y tantalio pueden considerarse como elementos inertes, donde sus óxidos más estables son TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

La corrosión sucede porque el óxido del metal, o el producto de corrosión, son más estables termodinámica que el propio metal. La exposición de las Ti6Al4V al ambiente corrosivo de los fluidos corporales provoca la liberación de iones que a su vez provocan la liberación de mediadores proinflamatorios y osteolíticos, los cuales son los 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 forman 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).

Estudios previos (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 (Fig. 109).



**Figura 109:** Biocompatibilidad de los metales puros. (a) Citotoxicidad de los metales puros. (b) Relación entre resistencia a la polarización y biocompatibilidad de los metales puros.

Fuente: D. Kuroda *et al.* (1998) "Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials".

Matsuno *et al.* (2001) estudiaron la biocompatibilidad de los metales refractarios (Ti, Nb y Ta), implantando estos materiales en el tejido subcutáneo de la región abdominal y en la médula ósea femoral de ratas. Los resultados obtenidos por estos investigadores sugieren que ninguno de estos elementos refractarios provoca una respuesta inflamatoria en el tejido blando o duro, indicando que presentan la suficiente biocompatibilidad para ser empleados como biomateriales. El estudio de Bai *et al.* (2013) muestra como 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, consecuencia de la formación de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Además, Cremasco *et al.* (2011) reportaron que en las aleaciones de titanio donde se han empleado elementos beta estabilizantes como el Nb y Ta 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 en implantes. Con todo ello, queda justificado el empleo de estos elementos refractarios para el desarrollo de nuevas aleaciones de β titanio.

El recubrimiento de las superficies de titanio es de unos pocos nanómetros de espesor y está formado principalmente por dióxido de titanio amorfo (J. Pan *et al.*, 1996). Las propiedades fisicoquímicas 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. La necesidad de asegurar la menor corrosión ha sido uno de los factores determinantes en la selección del proceso de anodizado electroquímico, para la obtención de un recubrimiento con morfología nanotubular, para su aplicación en prótesis biomédicas.

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. Los ensayos electroquímicos *in vitro*, realizados en ambientes controlados, han permitido caracterizar el comportamiento del material/acabado superficial con el objetivo de predecir su comportamiento para el uso en aplicaciones como prótesis. El potencial a circuito abierto ha permitido conocer la nobleza de las aleaciones de titanio en función del proceso de fabricación y el acabado superficial (Tabla 58). 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. Por ello, se observan diferencias en los valores de OCP de las muestras en función de la composición química de las aleaciones de titanio (Ti6Al4V ELI o Ti35Nb10Ta).

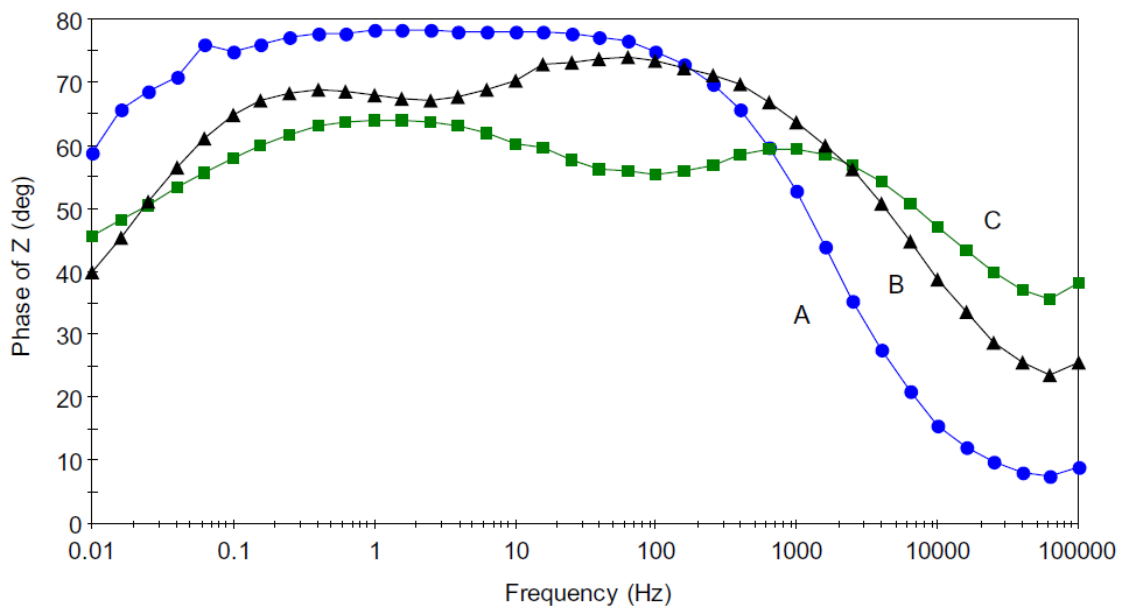
Ambas aleaciones al anodizarse a 15V en ácido fosfórico reducen el tiempo necesario para estabilizar su potencial, pasando de tiempos cercanos a los 2000 segundos a menos de 500. Este fenómeno está justificado por la formación de una capa compacta de óxido, donde no están presentes compuestos complejos como el hexafluoruro de titanio que pueden interactuar con el electrolito y variar el valor del potencial a circuito abierto. El acabado con morfología nanotubular con tratamiento térmico en alto vacío, elimina el flúor retenido en el interior de los nanotubos y modifica la estructura cristalina del óxido, incrementándose el potencial a circuito abierto.

**Tabla 58.** Potencial a circuito abierto de las diferentes aleaciones de titanio en función de su acabado superficial.

Aleación	Proceso de fabricación	Morfología del grano	Acabado superficial	OCP (V)
Ti6Al4V ELI	Colada + Forja	No equiaxial submicrométrico	Desbastado	-0.27 ±0.02
Ti35Nb10Ta	Pulvimetalurgia	Equiaxial	Desbastado	-0.02 ±0.06
Ti6Al4V ELI	Colada + Forja	No equiaxial submicrométrico	Anodizado 15V en 1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.12 ±0.02
Ti35Nb10Ta	Pulvimetalurgia	Equiaxial	Anodizado 15V en 1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-0.15±0.02
Ti6Al4V ELI	Colada + Forja	No equiaxial submicrométrico	Nanotubos 15V 45min en 1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.12 ±0.01
Ti35Nb10Ta	Pulvimetalurgia	Equiaxial	Nanotubos 15V 45min en 1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-0.14±0.02
Ti6Al4V ELI	Colada + Forja	No equiaxial submicrométrico	Nanotubos 15V 45min T.T. 320 °C	0.06 ±0.01
Ti35Nb10Ta	Pulvimetalurgia	Equiaxial	Nanotubos 15V 45min T.T. 320 °C	-0.09 ±0.03
Ti6Al4V ELI	Colada + Forja	No equiaxial submicrométrico	Nanotubos 15V 45min T.T. 450 °C	-0.01 ±0.02
Ti35Nb10Ta	Pulvimetalurgia	Equiaxial	Nanotubos 15V 45min T.T. 450 °C	-0.06 ±0.02

Las espectroscopías de impedancia electroquímica realizadas han permitido caracterizar la superficie de los diferentes acabados superficiales realizados en las aleaciones de titanio de colada (Ti6Al4V ELI) y de pulvimetalurgia (Ti35Nb10Ta). El anodizado en ácido fosfórico, con adición o no de fluoruro de sodio, modifica el comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones de titanio. Las respuestas medidas de impedancia de los tratamientos superficiales de anodizado son más resistivas que el tratamiento superficial de desbastado (capa nativa de óxido). Los diagramas de Nyquist (Fig. 74 y 83) muestran como las superficies anodizadas sin fluoruro de sodio, para ambas aleaciones (Ti6Al4V ELI y Ti35Nb10Ta), presentan los valores más altos de impedancia de todos los tratamientos superficiales estudiados.

Los diagramas de Bode (Fig. 75 y 84) muestran como las superficies anodizadas presentan mayores ángulos de fase a altas frecuencias que las superficies desbastadas, este efecto se atribuye al incremento de espesor de la capa de óxido de titanio. El tratamiento superficial que presentan los valores más bajos de desfase a medias frecuencias se ha obtenido para los nanotubos sin tratamiento térmico. Estos ángulos de fase menores a  $80^\circ$  están asociados con la naturaleza nanotubular de la capa externa de óxido de titanio. El estudio electroquímico realizado por S. Viswanathan *et al.* (2009), en la superficie nanotubular de Ti35Nb5Ta7Zr, muestra el mismo comportamiento de bajos ángulos de desfase a bajas frecuencias y mayores ángulos a altas frecuencias (Fig. 110).



**Figura 110:** Diagrama de Bode para los diferentes acabados superficiales realizados en la aleación Ti35Nb5Ta7Zr. A) Superficie pulida. B) Superficie nanoporosa. C) Superficie nanotubular. Fuente: S. Viswanathan *et al.* (2009) "An electrochemical study on self-ordered nanoporous and nanotubular oxide on Ti-35Nb-5Ta-7Zr alloy for biomedical applications".

Para el estudio del sistema material-medio fue necesario el empleo de circuitos equivalentes para modelizar la respuesta de las diferentes capas que conforman la aleación. Los parámetros de cada elemento que conforman los circuitos equivalentes se seleccionaron para ajustar el comportamiento del circuito a los valores experimentales. En la Tabla 59 se recopilan los diferentes parámetros de las resistencias y de los elementos de fase constante empleados, en la presente Tesis Doctoral, para modelizar el comportamiento de los diferentes acabados superficiales y se comparan con los resultados obtenidos por Y. Bai *et al.* (2013).

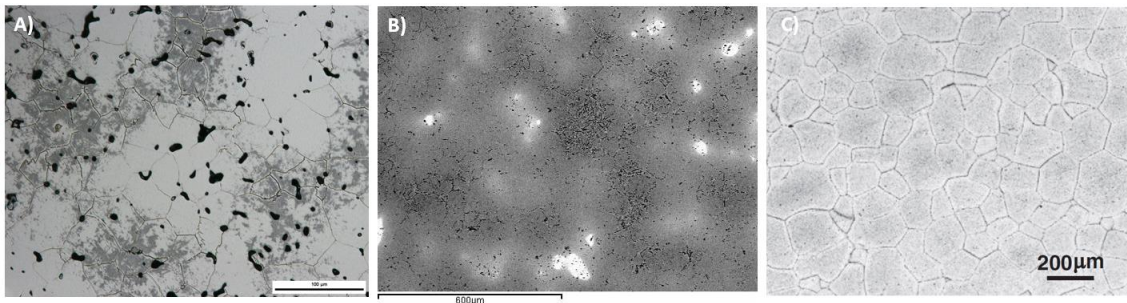
**Tabla 59.** Parámetros de impedancia electroquímicos obtenidos por el ajuste a los circuitos equivalentes para los diferentes acabados superficiales.

Acabado superficial	$R_e$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_1$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$Q_1$ ( $F \cdot \text{cm}^2$ )	$n_1$	$R_2$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$Q_2$ ( $F \cdot \text{cm}^2$ )	$n_2$
<b>Ti6Al4V ELI Desbastado</b>	9.4	$3.1 \times 10^7$	$8.7 \times 10^{-6}$	0.91	-	-	-
<b>Ti35Nb10Ta Desbastado</b>	27.5	$3.9 \times 10^5$	$1.1 \times 10^{-8}$	0.94	$2.3 \times 10^6$	$2.0 \times 10^{-8}$	0.35
<b>Ti24Nb4Zr8Sn (Y. Bai <i>et al.</i>, 2013)</b>	9.6	$4.3 \times 10^8$	$3.0 \times 10^{-5}$	0.94	$3.3 \times 10^1$	$1.0 \times 10^{-5}$	0.98
<b>Ti CP (Y. Bai <i>et al.</i>, 2013)</b>	11.4	$5.5 \times 10^8$	$2.5 \times 10^{-5}$	0.87	$3.2 \times 10^1$	$1.2 \times 10^{-5}$	0.91
<b>Ti6Al4V ELI (Y. Bai <i>et al.</i>, 2013)</b>	11.1	$1.28 \times 10^8$	$1.3 \times 10^{-5}$	0.76	$1.1 \times 10^1$	$1.6 \times 10^{-5}$	0.91
<b>Ti6Al4V ELI Anodizado 15V</b>	9.1	$2.0 \times 10^5$	$4.5 \times 10^{-7}$	0.94	$9.8 \times 10^{12}$	$1.3 \times 10^{-11}$	0.58
<b>Ti35Nb10Ta Anodizado 15V</b>	7.4	$6.4 \times 10^3$	$5.2 \times 10^{-7}$	0.84	$2.1 \times 10^7$	$5.8 \times 10^{-9}$	0.77
<b>Ti6Al4V ELI Nanotubos 15V</b>	12.9	$2.6 \times 10^3$	$2.0 \times 10^{-6}$	0.83	$2.9 \times 10^8$	$3.6 \times 10^{-6}$	0.67
<b>Ti35Nb10Ta Nanotubos 15V</b>	10.6	$2.7 \times 10^1$	$1.4 \times 10^{-5}$	0.94	$8.1 \times 10^6$	$1.6 \times 10^{-6}$	0.81
<b>Ti6Al4V ELI Nanotubos 15V T.T. 320°C</b>	6.1	$1.6 \times 10^4$	$1.5 \times 10^{-6}$	0.85	$8.5 \times 10^8$	$1.3 \times 10^{-8}$	0.65
<b>Ti35Nb10Ta Nanotubos a 15V T.T. 320°C</b>	13.4	$3.8 \times 10^1$	$3.1 \times 10^{-5}$	0.94	$1.8 \times 10^8$	$2.5 \times 10^{-5}$	0.93

Cuando se realiza el proceso de anodizado electroquímico a 15V durante 15 segundos, en un electrolito de 1M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , se forma una doble capa (espontanea + anodizada) de óxido en la superficie del material. Esta capa anodizada de mayor espesor que la capa pasiva formada espontáneamente, incrementa la resistencia; este hecho se refleja en mayores valores de impedancia obtenidos durante el ensayo EIS. En cambio, el tratamiento superficial de nanotubos reduce el valor de “n” del elemento de fase constante y la resistencia de la capa, este efecto está asociado al incremento del área superficial y la porosidad por efecto de la topografía nanotubular (S. Viswanathan *et al.*, 2009). Por último, cuando se aplica un tratamiento térmico en la superficie nanotubular se incrementa considerablemente la resistencia de la capa externa. Este incremento de la resistencia está relacionado con la formación de la estructura cristalina anatasa, que mejora la resistencia de la capa de óxido nanotubular, tal y como se pudo caracterizar en los ensayos de DRX y TEM realizados en la presente Tesis.

El estudio de corrosión realizado por Y. Bai *et al.* (2013) en la aleación de Ti24Nb4Zr8Sn, empleando una solución 0,9% NaCl, muestra una resistencia calculada de las superficies pulidas a partir de los resultados obtenidos de EIS y del circuito eléctrico equivalente que eran similares a los obtenidos en las aleaciones de Ti CP y Ti6Al4V. En cambio, los trabajos de esta Tesis Doctoral muestran diferencias en las resistencias calculadas entre la aleación de colada (Ti6Al4V ELI) y la pulvimetalúrgica (Ti35NbTa10), esta diferencia se acentúa cuando se realiza un tratamiento superficial de anodizado (15 V en 1M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

Estas diferencias entre las dos aleaciones, así como con los resultados observados por Y. Bai *et al.* (2013), pueden justificarse por la falta de homogeneidad química y microestructural de la aleación pulvimetalúrgica de Ti35Nb10Ta. La Figura 111A y 111B muestran que el proceso de fabricación pulvimetalúrgico no ha sido capaz de estabilizar por completo la fase  $\beta$  del titanio. Este hecho aparece reflejado en la Fig. 111A con zonas  $\alpha$  o  $\alpha+\beta$  (zonas más oscuras) y zonas más brillantes de los elementos más pesados (Nb y Ta) mostrados en la Fig. 111B. Ambas zonas se generan por una falta de difusión de los elementos refractarios durante el proceso de sinterizado. En cambio, esta diferencia no se observa en la aleación de Ti24Nb4Zr8Sn que fue fabricada mediante el método de fusión por arco eléctrico en vacío, forjada en caliente, recocida a 750 °C durante 1 hora y enfriado al aire. El proceso de fusión por arco eléctrico permite obtener una microestructura completamente beta, con un grano equiaxial comprendido entre 150-200  $\mu\text{m}$  (Fig. 111C). La heterogeneidad química de la muestra pulvimetalúrgica puede provocar la formación de diferentes óxidos o subóxidos, con diferente estabilidad o propiedades físicas (NbO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TaO, TaO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, etc.), que pueden generar microceldas galvánicas que reducen la resistencia a corrosión del material.

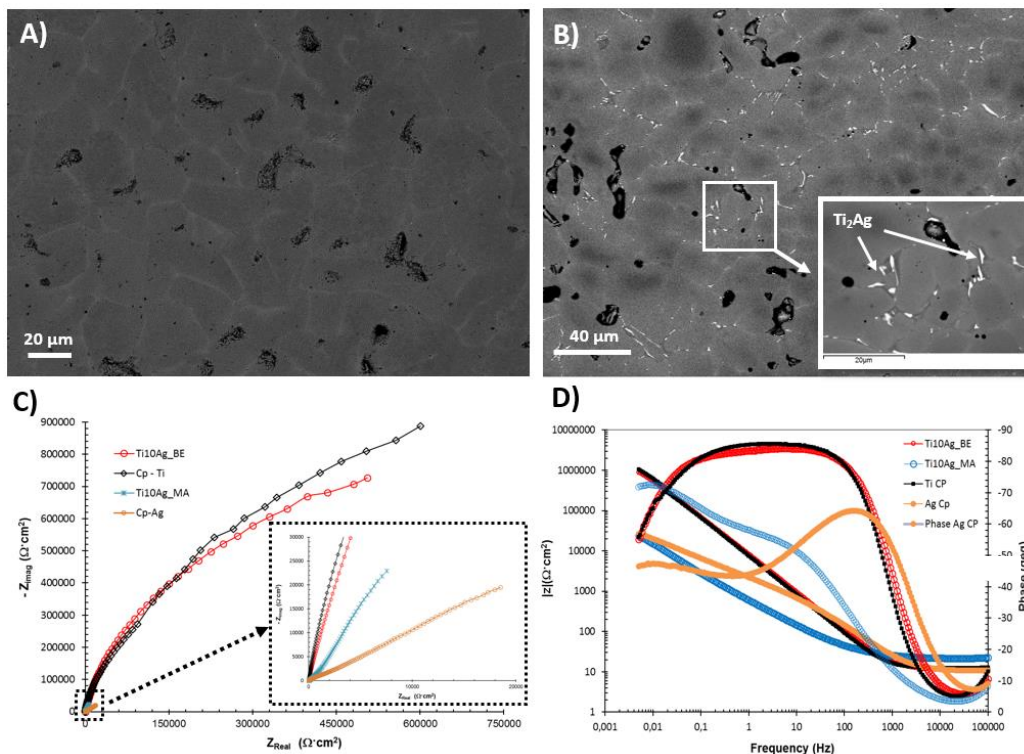


**Figura 111:** Comparación de microestructuras de las aleaciones Ti35Nb10Ta y Ti24Nb4Zr8Sn. A) Metalografía de la aleación Ti35Nb10Ta. B) Electrones retrodispersados Ti35Nb10Ta. C) Metalografía de la aleación Ti24Nb4Zr8Sn (Bai *et al.*,2013). Fuente: Elaboración propia.

J. Zambrano *et al.* (2018) también remarcó el efecto que presenta la microestructura en la resistencia a la corrosión de las aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio-plata. En dicho estudio se observó que la resistencia a la corrosión se reducía considerablemente cuando las muestras se obtenían mediante aleado mecánico (MA) con respecto a las obtenidas mediante mezcla elemental de polvos (BE). La Figura 112 muestra la microestructura obtenida en función del proceso pulvimetalúrgico empleado, juntamente con los diagramas de Nyquist y Bode obtenidos del ensayo de EIS. Se observa la presencia del intermetálico Ti<sub>2</sub>Ag (identificado mediante la técnica de EBSD) cuando la aleación de titanio-plata es procesada mediante aleado mecánico (Fig. 112B). En los diagramas de Nyquist las muestras de Ti Cp y TiAg (BE) presentan un arco semicircular característico de los metales pasivos (Fig. 112C).

En cambio, la aleación de Ti10Ag procesada mediante MA presenta un comportamiento más similar a la plata que al titanio. Los valores de impedancia y de ángulo de desfase representados en la Figura 112D para la aleación titanio-plata procesada mediante BE presenta el mismo comportamiento que el titanio puro. Es decir, a bajas y medias frecuencias presentan elevados módulos de impedancia, con ángulos cercanos a  $-90^\circ$  a medias frecuencias. En cambio, la aleación Ti10Ag procesada mediante MA presenta bajos módulos de impedancia y ángulos de desfase a frecuencias medias, debido a la influencia que presenta el compuesto intermetálico  $Ti_2Ag$  que reduce la resistencia a la corrosión de la aleación. Por lo tanto, el estudio realizado por J. Zambrano *et al.* (2018) evidencia que la ruta de procesado pulvimetalúrgico afecta a la microestructura presente en una aleación titanio-plata y a su vez esto tiene influencia en la resistencia a la corrosión.

Por último, es interesante remarcar que el efecto de par galvánico, comentado anteriormente, también se puede encontrar cuando se trabaja con titanio puro. Este efecto se puede observar en la superficie del titanio donde existen dos superficies con diferentes potenciales (zona anodizada y zona no anodizada). Cuando la muestra se intenta anodizar por segunda vez, se observa el burbujeo de hidrogeno en la zona no anodizada por efecto de par galvánico.



**Figura 112:** Resistencia a la corrosión de las aleaciones Ti10Ag. A) Microestructura Ti10Ag obtenida mediante mezcla de polvos (BE). B) Microestructura Ti10Ag obtenida mediante aleado mecánico (MA).

C) Diagrama de Nyquist Ti10Ag, Ti CP y Ag CP. D) Diagrama de Bode Ti10Ag, Ti CP y Ag CP.

Fuente: J. Zambrano *et al.* (2018) "Influence of the poder mixture in the fabrication process of TiAg Biomedical alloys obtained by powder metallurgy".

Los resultados de los ensayos de polarización potenciodinámicos realizados, en esta Tesis, muestran la influencia de la naturaleza de la composición química de la aleación de titanio (Ti6Al4V ELI o Ti35Nb10Ta), de la topografía (desbastada, anodizada o nanotubular) y de la estructura cristalina (amorfa, anatasa y rutilo) de la capa de óxido, en la resistencia a la corrosión del material. El potencial de corrosión del acabado superficial de nanotubos, sin tratamiento térmico, es significativamente menor que el resto de los acabados superficiales (Tabla 60). Este hecho se justifica por el incremento del área superficial (provocado por la topografía nanotubular) y la naturaleza amorfa de los óxidos, tal y como se observó en las imágenes de FESEM y en los ensayos de DRX de bajo ángulo de incidencia. El tratamiento térmico realizado a la superficie de nanotubos desplaza el potencial de corrosión a valores más nobles, similares o superiores a los obtenidos en las superficies desbastadas (Tabla 60).

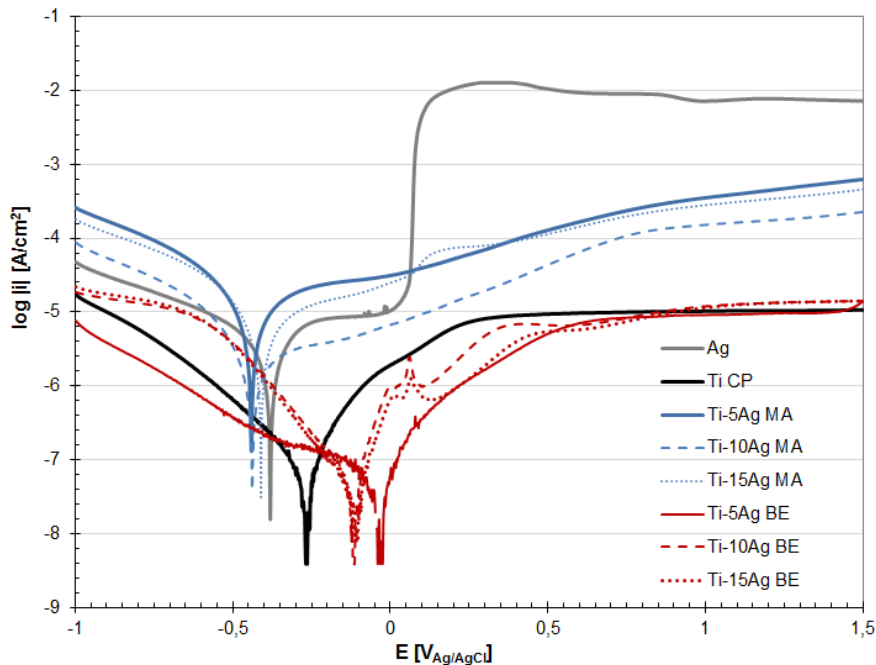
**Tabla 60.** Influencia de la aleación de titanio y tratamiento superficial en los parámetros electroquímicos de las curvas potenciodinámicas.

Acabado superficial	$E_{corr}$ (V)	$j_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-8}$	$i_{p1V}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-6}$	$i_{p2V}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-5}$	$i_{p3V}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-5}$
Ti6Al4V ELI Desbastado	0.19 ±0.06	8 ±3	4.9 ±4.6	7.2 ±5.6	2.6 ±0.9
Ti35Nb10Ta Desbastado	0.25 ±0.05	2 ±3	11 ±1	4.8 ±0.4	4.1 ±0.3
Ti6Al4V ELI Anodizado 15V	1.47 ±0.13	16 ±15	0.2 ±0.1	0.07 ±0.01	0.05±0.01
Ti35Nb10Ta Anodizado 15V	0.35 ±0.07	2 ±0.8	1.1 ±0.2	2.1 ±0.2	1.8±0.3
Ti6Al4V ELI Nanotubos 15V	0.13±0.01	9 ±3	2.8 ±1.4	0.6 ±0.3	27±2.1
Ti35Nb10Ta Nanotubos 15V	0.09±0.01	0.04 ±0.02	2.8 ±1.4	1.1 ±0.3	1.7±0.3
Ti6Al4V ELI Nanotubos 15V T.T.	0.42±0.05	14 ±12	0.3 ±0.1	0.6 ±0.1	3.6±1.7
Ti35Nb10Ta Nanotubos a 15V T.T.	0.24±0.07	1.7 ±1.6	5.1 ±0.1	1.1 ±0.1	2.0±1.0

Cuando las muestras se anodizan en ácido fosfórico, con o sin una sal de fluoruro de sodio, las densidades de corriente de pasivación se reducen considerablemente a diferentes potenciales (Tabla 60). Este hecho se debe al incremento del espesor de la capa de óxido, compacta o nanotubular en función del electrolito empleado, con respecto al espesor de la capa formada espontáneamente en las superficies desbastadas. Las curvas de polarización anódica mostraron que los valores de densidad de corriente de pasivación eran muy cercanos a las aleaciones de titanio sin tratamiento superficial, lo anterior confirma la elevada estabilidad de la capa de óxido de titanio con morfología nanotubular (Fig. 81 y 89). El empleo de un tratamiento térmico (T.T.) 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. El cambio de estructura cristalina mejora la biocompatibilidad de la superficie del implante, dado que permite incrementar la resistencia a la corrosión de los nanotubos y evitar que éstos se disuelvan fácilmente en los fluidos del cuerpo.



De nuevo, al igual que sucedía con los resultados de las resistencias observados en el ensayo de EIS, se observan diferencias en el potencial de corrosión entre la aleación de colada (Ti6Al4V ELI) y la aleación pulvimetalúrgica (Ti35Nb10Ta). El proceso de anodizado, a 15V en un electrolito de 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, desplaza el valor de E<sub>corr</sub>. Este es menor para la aleación de Ti35Nb10Ta (de 0.25 a 0.35V) con respecto al Ti6Al4V ELI (0.19 a 1,45V). Esta diferencia tiene su origen en la heterogeneidad de fases y química, provocada por una falta de difusión de los refractarios (Nb y Ta) durante el proceso de sinterizado. De nuevo, J. Zambrano *et al.* (2018) observaron las diferencias en el E<sub>corr</sub> en función de la ruta de fabricación de las aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio-plata. La Figura 113 muestra el efecto que presenta la microestructura en la resistencia a la corrosión de las aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio-plata.



**Figura 113:** Curvas de potenciodinámicas de la aleación pulvimetalúrgica titanio-plata.  
Fuente: J. Zambrano *et al.* (2018) "Influence of the powder mixture in the fabrication process of TiAg Biomedical alloys obtained by powder metallurgy".

H. Choe *et al.* (2010) en su estudio de caracterización superficial de un recubrimiento de hidroxiapatita, realizado en una superficie nanotubular de Ti30NbxZr, observaron que el potencial de corrosión se reducía tras la formación del recubrimiento nanotubular. Pero tras la deposición de hidroxiapatita mediante EB-PVD (Electron Beam- Plasma Vapor Deposition) se mejoraba el potencial de corrosión con respecto a la morfología nanotubular (Tabla 61). Los resultados observados por H. Choe *et al.* (2010) corroboran los resultados observados en la presente Tesis Doctoral, el incremento del área superficial por efecto de la topografía nanotubular reduce los potenciales de corrosión.

**Tabla 61.** Parámetros electroquímicos de los recubrimientos nanotubulares + HA en las aleaciones Ti30Nb-xZr. Fuente: H. Choe *et al.* (2010) “*Surface characteristics of HA coated Ti-30Ta-xZr and Ti-30Nb-xZr alloys after nanotube formation*”.

Acabado superficial	$E_{corr}$ (mV)	$j_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )
Ti30Ta3Zr Desbastado	-490	$5.2 \times 10^{-7}$
Ti30Ta15Zr Desbastado	-328	$3.9 \times 10^{-7}$
Ti30Ta3Zr Nanotubular	-1350	$1.5 \times 10^{-5}$
Ti30Ta15Zr Nanotubular	-1226	$1.8 \times 10^{-5}$
Ti30Ta3Zr Nanotubular + HA	-822	$1.5 \times 10^{-4}$
Ti30Ta15Zr Nanotubular + HA	-452	$1.4 \times 10^{-7}$

Tal y como se ha ido comentado en este subapartado, la introducción de aleaciones  $\beta$  de titanio para remplazar el hueso dañado no únicamente requiere de una compatibilidad mecánica (bajo módulo elástico, elevada resistencia mecánica y vida a fatiga), sino también de una elevada resistencia a la corrosión de sus acabados superficiales que le proporcione una elevada biocompatibilidad. Uno de los inconvenientes de las aleaciones de titanio para aplicaciones como implantes es la degradación que sufren debido a las interacciones con el cuerpo y los fluidos corporales. Generalmente la degradación sucede en la superficie del material debido a las reacciones químicas entre la capa de óxido y los iones cloro del medio.

Cambios en las condiciones de fabricación de las aleaciones de titanio pueden resultar en importantes modificaciones en la resistencia a la corrosión del material. Se citan varios ejemplos, la reducción del tamaño de grano de escala micrométrica a nanométrica produce una mejora en la resistencia a la corrosión. La falta de difusión de elementos refractarios y por lo tanto la heterogeneidad química y de fases, como la formación de precipitados, merma la resistencia a la corrosión del material. Los procesos electroquímicos que permiten incrementar el espesor de los óxidos, en la superficie, mejoran la resistencia a la corrosión de las aleaciones de titanio. Por otra parte, los tratamientos térmicos en las superficies nanotubulares también son necesarios para mejorar la resistencia a la corrosión, por medio de la modificación de la estructura cristalina de amorfa a anatasa/rutilo del óxido de titanio.

Tal y como se ha ido comentado en este apartado de discusión de los resultados, existe un elevado interés en el campo de la Ingeniería de Materiales en mejorar el rendimiento a largo plazo de los implantes de titanio. Durante la evaluación de las propiedades mecánicas y la caracterización del proceso de fabricación pulvimetalúrgico convencional de las aleaciones de titanio, se resaltó la importancia de incluir subprocesos que permitan eliminar la porosidad (HIP, ECAP), conseguir una homogeneidad química y de fases (HIP, MA), y permitan reducir el tamaño de grano a escala submicrométrica (ECAP). Estos cambios además de mejorar la compatibilidad

mecánica con el hueso e incrementar la vida a fatiga del implante, tienen una gran influencia en la resistencia a la corrosión.

La resistencia a la corrosión de las aleaciones de titanio y de sus acabados superficiales es una propiedad crítica por que afecta negativamente a la biocompatibilidad y a la integridad mecánica del implante. La Figura 114 muestra la inclusión de un nuevo tratamiento superficial (topografía nanotubular) en las superficies de los implantes de titanio. Este nuevo tratamiento puede realizarse posteriormente a la realización tratamientos comerciales, como pueden ser el arenado y/o el grabado ácido. Esto permite partir de una superficie microrugosa que proporciona un anclaje mecánico en las primeras etapas de osteointegración, evitando micromovimientos, y dotarla de una rugosidad a escala nanométrica por medio de la topografía nanotubular.



**Figura 114:** Procesos de Fabricación de Implantes: Tratamientos superficiales.

Además, el recubrimiento nanotubular presenta la ventaja de que en él se pueden realizar posteriores tratamientos superficiales, como son: la deposición de antibióticos, hidroxiapatita o nanopartículas de plata. Estos tratamientos incrementan la biofuncionalidad del implante. Por lo tanto, la oxidación anódica permite incrementar el área superficial del implante y la proliferación celular mediante la topografía nanotubular; tambiénn mejorar la resistencia a la corrosión por la formación de una estructura cristalina del óxido de titanio.

Igual que sucedía en la pulvimetalúrgica convencional, la oxidación anódica necesita de subprocesos para optimizar sus propiedades superficiales. El uso de un tratamiento térmico, posterior a la oxidación anódica, modifica la estructura cristalina de amorfa a anatasa/rutilo y elimina el flúor retenido en el interior de los nanotubos. Por otra parte, la irradiación ultravioleta modifica la mojabilidad de las superficies de superhidrofóbicas a hidrofílicas.

# Capítulo 7

---

## Conclusiones



En base a los resultados obtenidos en esta investigación sobre el estudio del efecto del proceso anodizado electroquímico en la aleación pulvimetalúrgica Ti35Nb10Ta se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- Respecto a la caracterización microestructural y mecánica:
  - El proceso pulvimetalúrgico convencional, de compactación uniaxial en frío y sinterizado, permite obtener aleaciones de titanio con una elevada cantidad de fase  $\beta$  de titanio.
  - La reducción del tamaño de partícula del polvo de niobio de 35  $\mu\text{m}$  a 5 $\mu\text{m}$ , juntamente con el incremento de la temperatura máxima de sinterizado de 1300  $^{\circ}\text{C}$  a 1350  $^{\circ}\text{C}$ , han permitido reducir la porosidad residual de 4,7 % al 2,6%, incrementar la resistencia máxima a flexión de 715 MPa a 827 MPa y aumentar el valor del módulo elástico de 71 GPa a 81 GPa.
  - Los valores de Dureza Vickers, de la aleación Ti35Nb10Ta, se incrementan con la reducción del tamaño de partícula del polvo de niobio (<5  $\mu\text{m}$ ) y empleando mayores temperaturas de sinterizado (1350  $^{\circ}\text{C}$ ), debido principalmente a la reducción de la porosidad.
  - El proceso de pulvimetalurgia convencional permite obtener una microestructura  $\beta$  de grano equiaxial en la aleación Ti35Nb10Ta, con zonas  $\alpha$  y  $\alpha+\beta$  producidas por una falta de difusión de los elementos aleantes. El incremento de la temperatura máxima de sinterizado y el empleo de polvo de niobio con menor tamaño, han incrementado el tamaño de grano de la aleación Ti35Nb10Ta, desde el tamaño de grano 37  $\mu\text{m}$  para 1300  $^{\circ}\text{C}$  y 35 $\mu\text{m}$  de tamaño de polvo de niobio hasta 41  $\mu\text{m}$  para 1350  $^{\circ}\text{C}$  y 5 $\mu\text{m}$  de tamaño de polvo de niobio.
  - El contenido de oxígeno de 0,166 % de los polvos de partida se incrementa, tras procesar/consolidar los polvos, pasando a 0,484%. Este incremento del contenido de oxígeno se produce en la etapa del llenado del molde previo a su compactación, al no realizarse en una atmosfera controlada.
  - Las aleaciones de Ti35Nb10Ta con un mayor contenido de oxígeno, no procesadas en la campana y con un contenido de oxígeno de 0,684%, presentan una resistencia a la flexión un 45 % superior (1028 MPa) y un menor módulo elástico (61 GPa) que las aleaciones pulvimetalúrgicas procesadas en la campana con atmosfera de argón (715 MPa, 71 GPa y con un contenido de oxígeno de 0,594%). El contenido de oxígeno actúa como un elemento intersticial, inhibiendo la transformación de fase de  $\beta$  a  $\alpha''$ , incrementando la resistencia, reduciendo el tamaño de grano y el módulo elástico de esta aleación.

- Respecto a la caracterización del recubrimiento de nanotubos:
  - El empleo de una celda electroquímica donde la aleación de titanio era el electrodo de trabajo y como contraelectrodo se empleaba una lámina de acero inoxidable 316L, ha hecho posible realizar el proceso de anodizado electroquímico. El empleo del electrolito compuesto por 1M  $H_3PO_4$  y 0,8% en peso de NaF, modifica la superficie de las aleaciones de Ti35Nb10Ta creando una topografía nanotubular de óxido de titanio e incorpora nuevos elementos. La superficie Ti35Nb10Ta anodizada está compuesta por un 29% en peso de titanio, 34% de oxígeno, 25% Niobio, 7% Tantalio y 6% de flúor. El diámetro promedio de los nanotubos obtenidos va aumentando a medida que se incrementa el voltaje, pasando de diámetros 45 nm para voltajes 15V a 55 nm para voltajes de 35V.
  - La aleación pulvimetalúrgica de Ti35Nb10Ta, gracias a la adicción de un elevado contenido de elementos refractarios y a la naturaleza de estos elementos, ha permitido obtener un recubrimiento nanotubular homogéneo en toda la superficie. En cambio, la aleación de colada Ti6Al4V ELI presenta el inconveniente de que el recubrimiento nanotubular no es homogéneo en toda la superficie, observándose calvas o microcavidades en la topografía nanotubular.
  - La aplicación de un tratamiento térmico, 320 °C durante 30 minutos en alto vacío, posterior al proceso de anodizado electroquímico de la aleación Ti35Nb10Ta, ha permitido reducir el contenido de flúor, del 6 % al 1 % en peso, en la superficie con morfología nanotubular.
  - La aplicación de un tratamiento térmico, 450 °C durante 120 minutos en alto vacío, ha permitido convertir a cristalina la estructura amorfa del  $TiO_2$ . Esta transformación se ha observado en el patrón de difracción de rayos X con el pico característico de la fase anatasa (29,15°) y el de la fase rutilo localizado en el ángulo (31,81°). Los resultados de TEM corroboran la presencia de una estructura cristalina observada en los patrones de difracción de electrones, donde en las imágenes de alta resolución se observaban los planos cristalinos, así como en las imágenes de SADP.
- Respecto a la caracterización de la rugosidad:
  - El proceso de oxidación anódica modifica la topografía de la superficie de la aleación de Ti35Nb10Ta, incrementando los valores de rugosidad superficial y los valores de rugosidad lineal. La aleación pulvimetalúrgica Ti35Nb10Ta incrementa el valor de  $S_a$  de 0,02 a 1,50  $\mu m$ , en cambio la aleación Ti6Al4V ELI solo modifica su valor de  $S_a$  de 0,66 a 0,75  $\mu m$ . Los mismos resultados se reproducen en la rugosidad lineal, donde la aleación Ti35Nb10Ta incrementa el valor de  $R_a$  de 0,03 a 1,16  $\mu m$ , presentando valores similares



a los tratamientos de arenado o SLA aplicados. La mayor rugosidad en las muestras Ti35Nb10Ta se debe a una mayor tasa de disolución química en comparación con la aleación de Ti6Al4V ELI, justificada por las diferencias en el tamaño de grano de ambas aleaciones.

- Respecto a la mojabilidad y la tensión superficial de los recubrimientos:
  - El ángulo de contacto en agua se incrementa significativamente al incrementar la rugosidad de la superficie en la aleación Ti35Nb10Ta, pasando de valores de 47° para la superficie desbastada ( $R_a = 0,03 \mu\text{m}$ ) a 140° para los nanotubos ( $R_a = 1,16 \mu\text{m}$ ) donde no se ha realizado un tratamiento térmico.
  - Las superficies nanotubulares de Ti35Nb10Ta presentan una energía libre superficial significativamente mayor ( $80 \text{ mJ/m}^2$ ) que las superficies desbastadas ( $50 \text{ mJ/m}^2$ ), e incluso que la superficie microrugosa de Ti6Al4V ELI ( $42 \text{ mJ/m}^2$ ) obtenida mediante grabado ácido. El anodizado electroquímico, en una solución que contiene iones de flúor, genera una morfología a escala nanométrica que aumenta la energía superficial total. 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.
  - El almacenaje en la oscuridad de la aleación pulvimetalúrgica de Ti35Nb10Ta, con recubrimiento nanotubular, tiene efecto sobre la hidrofiliidad de las superficies. La modificación de la mojabilidad, de hidrofóbica o superhidrofóbica a hidrofílica se realizó mediante un post-tratamiento térmico que permitió eliminar el flúor retenido en los nanotubos, seguido de la irradiación UV de la superficie. El ángulo de contacto del agua de las muestras nanotubulares de Ti35Nb10Ta se reduce de 140°, en función del tiempo de exposición a la irradiación con luz ultravioleta, para las no fotoactivas hasta alcanzar un estado estacionario de 60° transcurridos 30 minutos de irradiación UV. La formación de una superficie hidrofílica está producida por la formación de defecto de  $\text{Ti}^{3+}$ , fotoinducida al irradiar la superficie con luz UV.
- Respecto a la caracterización electroquímica de los recubrimientos:
  - El proceso de oxidación anódica modifica el potencial espontáneo hacia potenciales más electronegativos en la aleación pulvimetalúrgica de Ti35Nb10Ta. Se pasa de valores de -0.014 V para la superficie desbastada, a -0.090 V para la superficie nanotubular con T.T. a 320 °C, a -0.136 para la superficie nanotubular sin tratamiento térmico y por último hasta los -0.150 V para la superficie anodizadas con ácido fosfórico.

- En el Diagrama de Nyquist, de la aleación pulvimetalúrgica de Ti35Nb10Ta, se puede observar que la muestra anodizada a 15V en ácido fosfórico presenta los valores más altos de impedancias. Los mayores ángulos de fase de las muestras anodizadas, en la zona de alta frecuencia ( $10^3$  a  $10^5$  Hz), está atribuido al incremento de espesor de la capa de óxido de titanio.
- La aleación Ti35Nb10Ta con morfología nanotubular, sin tratamiento térmico, presentan los valores más bajos de impedancias y desfase a medias frecuencias, si se compara con las superficies desbastadas o anodizadas en ácido fosfórico. Los ángulos de desfase menores a  $-80^\circ$  están asociados con la naturaleza nanotubular de la capa externa de óxido de titanio.
- El circuito eléctrico equivalente doble capa en paralelo es el que mejor simula la respuesta de los diferentes acabados superficiales de la aleación Ti35Nb10Ta. Este circuito está formado por la resistencia del electrolito ( $R_s$ ),  $R_1$  y  $QPE_1$  que representan la resistencia y la capacitancia de la capa interna de óxido, y la resistencia  $R_2$  y capacitancia  $QPE_2$  de la capa externa de óxido. El tratamiento superficial de anodizado electroquímico, donde se ha obtenido una capa con morfología nanotubular, provoca la modificación del sistema bicapa se refleja en un incremento de la resistencia de la capa externa ( $R_2$ ) desde  $2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  (desbastada) hasta los  $8 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  (nanotubular). La aplicación de un tratamiento térmico ( $320^\circ\text{C}$  durante 30min), en la superficie nanotubular, incrementa la resistencia de la capa externa alcanzándose los  $2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Este incremento de la resistencia está relacionado con la eliminación el complejo de hexafluoruro de titanio ( $\text{TiF}_6^{2-}$ ) y la estabilización de la estructura cristalina anatasa y/o rutilo del óxido de titanio.
- El potencial de corrosión del acabado superficial de nanotubos en la aleación pulvimetalúrgica de Ti35Nb10Ta, sin tratamiento térmico, es significativamente menor que el resto de los acabados superficiales ( $0.35 \text{ V}$  "Anodizado  $\text{H}_3\text{PO}_4$ " >  $0.25 \text{ V}$  "Desbastado" >  $0.24 \text{ V}$  Nanotubos con T.T. >  $0.09 \text{ V}$  Nanotubos). Este menor valor de potencial de corrosión esta relacionado con el incremento del área superficial provocado por la topografía nanotubular y la naturaleza amorfa de los óxidos. El tratamiento térmico realizado a la superficie de nanotubos desplaza el potencial de corrosión a valores más nobles, similares a los obtenidos en las superficies desbastadas y anodizadas.
- El proceso de anodizado, a 15V en un electrolito de  $1\text{M H}_3\text{PO}_4$ , desplaza el valor de  $E_{\text{corr}}$  hacia valores más nobles. La aleación pulvimetalurgia de Ti35Nb10Ta presenta un menor desplazamiento de la  $E_{\text{corr}}$  (de  $0.25$  a  $0.35\text{V}$ ) con respecto al Ti6Al4V ELI ( $0.19$  a  $1,45\text{V}$ ). Esta diferencia tiene su origen en la heterogeneidad de fases y química, provocada por una falta de difusión de los refractarios (Nb y Ta) durante el proceso de sinterizado. Dicha

heterogeneidad química genera microceldas galvánicas que reducen la resistencia a corrosión de la aleación pulvimetalúrgica.

- El proceso de anodizado electroquímico en ácido fosfórico, con o sin sal de fluoruro de sodio, produce una reducción de las densidades de corriente de pasivación ( $A/cm^2$ ) en la aleación Ti35Nb10Ta ( $1.1 \times 10^{-6}$  superficie anodizada en fosfórico <  $2.8 \times 10^{-6}$  superficie nanotubular <  $5.1 \times 10^{-6}$  superficie nanotubular con T.T. <  $11 \times 10^{-6}$  superficie desbastada). Este hecho se debe al incremento del espesor de la capa de óxido, compacta o nanotubular en función del electrolito empleado, con respecto al espesor de la capa formada espontáneamente en las superficies desbastadas.



## **Capítulo 8**

---

### **Líneas futuras de Investigación**



Si en esta Tesis Doctoral se ha obtenido una aleación beta de titanio mediante pulvimetalurgia convencional, donde ha sido posible dotar la superficie de una topografía nanotubular por medio del proceso de anodizado electroquímico, sería muy interesante establecer unos hitos para poder introducir la pulvimetalurgia y el acabado superficial nanotubular en el campo de los biomateriales para su uso como implantes. Entre estos hitos deberían considerarse:

- La mejora de las propiedades mecánicas mediante subprocesos de fabricación que eliminen la porosidad residual, obtenga una homogeneidad química/fases, y reduzcan el tamaño de grano a escala nanométrica.
- La mejora de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos nanotubulares, como el de la aleación base, por medio de tratamientos térmicos y/o recubrimientos biofuncionales.
- Cuantificación del grado de mejora de la biocompatibilidad de la aleación beta de titanio pulvimetalúrgica, así y como de la topografía superficial nanotubular mediante ensayos celulares in vitro y ensayos in vivo.

### **Hito 1: Mejora de las propiedades mecánicas de las aleaciones beta pulvimetalúrgicas**

Tal y como se ha comentado en el Capítulo 6 “Análisis y discusión de resultados”, se hace patente la necesidad de incluir subprocesos, previos o posteriores, a la compactación y el sinterizado del proceso pulvimetalúrgico convencional para mejorar el rendimiento mecánico a largo plazo de las aleaciones beta titanio así obtenidas.

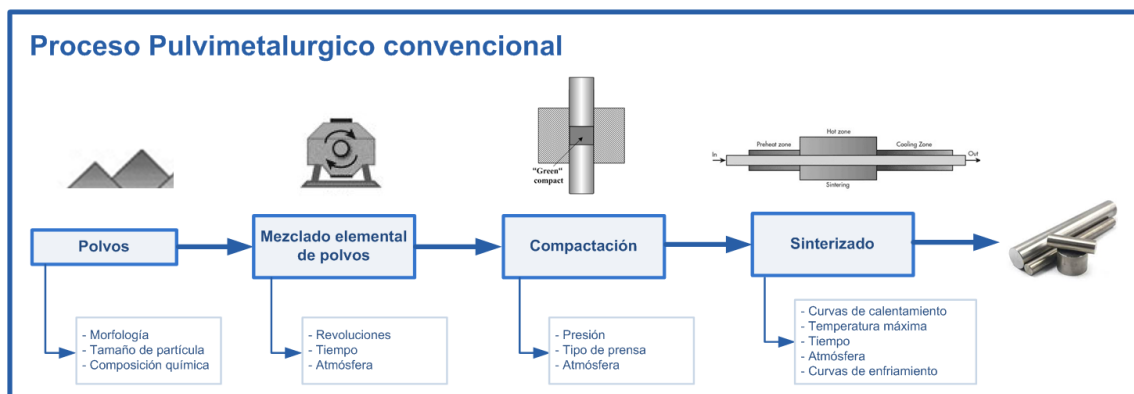
Esta futura línea de investigación debería centrarse en reducir a cero la porosidad residual y obtener una homogeneidad química y de fases en las aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio  $\beta$ . Dentro de este hito, sería interesante conocer el efecto que presentan los diferentes procesos pulvimetalúrgicos (Elementos intersticiales, MA, HIP, cold/hot working, cold/hot drawing y ECAP) en el grado de mejora de las propiedades mecánicas. Para poder conocer el efecto que presenta la incorporación de estos subprocesos pulvimetalúrgicos, así como la selección de los parámetros óptimos para obtener el mayor grado de propiedades mecánicas, será necesario caracterizar las aleaciones utilizando las siguientes técnicas:

- Microscopía óptica, SEM, EDX, EBSD y TEM para caracterización microestructural.
- Flexión, Tracción, Dureza, Módulo Elástico y Fatiga para caracterización de las propiedades mecánicas.
- OCP, EIS y ensayos potenciodinámicos para caracterización electroquímica.

Debería de estudiarse la adición de polvo de óxido de titanio, en contenidos comprendidos entre 0,1-0,5% en peso, para conocer el grado de mejora en la resistencia mecánica, dureza y reducción del módulo elástico, por medio del fenómeno de disolución intersticial. El proceso de aleado mecánico de los metales refractarios (Nb y Ta) juntamente con el titanio, permite obtener un polvo prealeado. Este polvo prealeado, una vez seleccionados los parámetros óptimos en el proceso de MA (PCA, revoluciones, tiempo, ratio polvo/bolas, entre otros), permitiría mejorar la homogeneidad química y de fases de las aleaciones pulvimetalúrgicas  $\beta$  de titanio.

Tras el proceso de compactación y sinterizado de los polvos prealeados, sería necesario incluir una etapa de compactación isostática en caliente. La ventaja de este proceso es que permitiría eliminar la porosidad residual, producida por el endurecimiento de los polvos en el proceso de MA, aumentar la homogeneidad química y obtener bajos módulos elásticos por elevadas velocidades de enfriamiento. Además, la eliminación de la porosidad permitiría que las aleaciones pudieran procesarse mediante técnicas/procesos de deformación plásticas (ECAP, Cold/Hot Working y Cold/Hot Drawing).

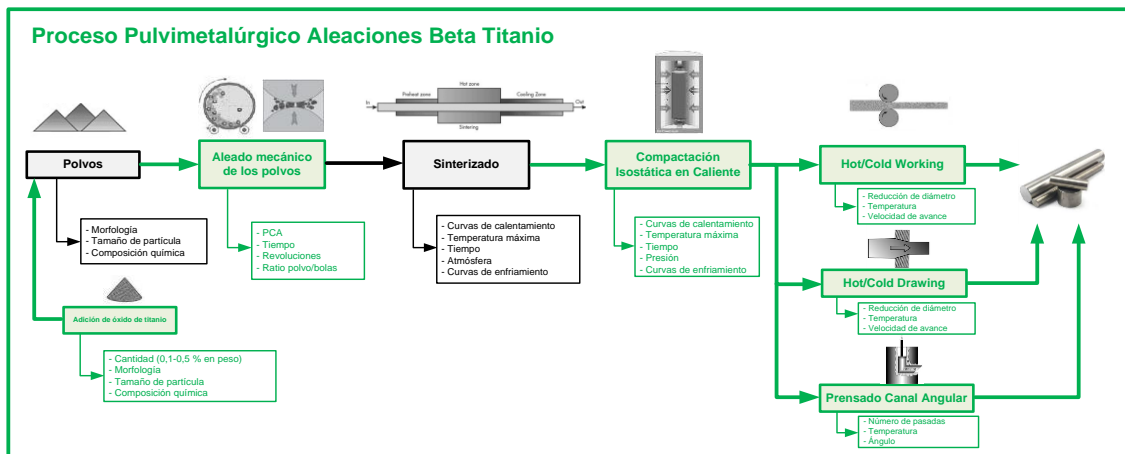
Estos últimos procesos pueden introducir un refinamiento de grano, a escala nanométrica, que mejoren la vida a fatiga y la resistencia química de las aleaciones de titanio. La mejora de la difusión de elementos refractarios y por lo tanto de la homogeneidad química/fases, como la reducción del tamaño de grano introducidas por los subprocesos de fabricación deben cuantificarse para conocer el grado de mejora de la resistencia a la corrosión que incorporan.



**Figura 115:** Proceso Pulvimetalúrgico Convencional para la fabricación de aleaciones de titanio mediante de compactación y sinterizado.



La Figura 115 muestra el proceso pulvimetalúrgico convencional de fabricación de aleaciones de titanio, mientras que la Figura 116 muestra (en color verde) la introducción de los subprocesos, mencionados en el párrafo anterior, en el diagrama de fabricación de las aleaciones  $\beta$  de titanio mediante la tecnología de fabricación pulvimetalúrgica. Además de los subprocesos, la Figura 116 resume los parámetros de fabricación clave que se deberían optimizar para mejorar las propiedades mecánicas de las aleaciones de titanio beta.



**Figura 116:** Proceso Pulvimetalúrgico para la fabricación de aleaciones de titanio beta.

## **Hito 2: Mejora de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos nanotubulares**

La morfología nanotubular obtenida por medio de la oxidación anódica, en un electrolito compuesto por ácido fosfórico y fluoruro de sodio, necesita tratamientos térmicos posteriores para obtener una estructura cristalina y eliminar el flúor retenido en los nanotubos. La topografía nanotubular, inicialmente, presenta un óxido amorfo que, juntamente con el incremento del área superficial, reduce la resistencia a la corrosión de la aleación de titanio. Por tanto, se debería profundizar en el estudio de tratamientos térmicos donde se modifiquen las temperaturas (300-600 °C), velocidades de calentamiento/enfriamiento, y los tiempos (30-180 minutos) para transformar el óxido amorfo a cristalino, sin que se produzca derrumbe o delaminación de los nanotubos.

Otro camino que se debe evaluar para incrementar la resistencia a corrosión de la topografía nanotubular es la influencia/grado de mejora que pueden incorporar los recubrimientos de fosfato de calcio o hidroxiapatita. Estos recubrimientos modifican la composición química de la superficie en contacto con el medio, reduciendo el área superficial.

Se debería seguir investigando en diferentes técnicas, como son las sol-gel y la deposición electroquímica, para conocer los parámetros óptimos que permitan obtener recubrimientos biofuncionales y mejorar la resistencia a la corrosión de la topografía nanotubular.

Para poder conocer el efecto que presentan los tratamientos térmicos y los recubrimientos biofuncionales (fosfato de calcio/hidroxiapatita) será necesario caracterizar los tratamientos/recubrimientos utilizando las siguientes técnicas:

- FESEM, EDX, DRX y TEM para caracterización microestructural.
- OCP, EIS y ensayos potenciodinámicos para caracterización electroquímica.

**Hito 3: Mejora de la biocompatibilidad de las aleaciones beta pulvimetalúrgicas y del tratamiento superficial nanotubular**

La mejora de la tasa de osteointegración y de la biocompatibilidad de las aleaciones de beta de titanio pulvimetalúrgicas, así como del tratamiento superficial nanotubular, depende de las propiedades físico-químicas del material. Por tanto, una vez finalizados los dos primeros hitos, donde se han mejorado las propiedades mecánicas de la aleación para poder cumplir con los requisitos durante su vida en servicio y se haya mejorado la resistencia a la corrosión del recubrimiento nanotubular, sería necesario evaluar la biocompatibilidad de la aleación pulvimetalúrgica (sin porosidad, con homogeneidad química/fases y con un tamaño de grano a escala nanométrica) y el recubrimiento nanotubular (con fase cristalina de óxido de titanio) mediante test in vitro.

Medical device categorization by			Biological effect								
Category	nature of body contact (see 5.2)  Contact	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	
											Implant device
B	X	X	X	X	X	X	X				
C	X	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	X	
	C	X	X	X	X	X	X	X	X	X	

**Figura 117:** Evaluación general de la seguridad biológica de un implante en contacto con hueso.  
Fuente: ISO 10993: 2010 “Evaluación biológica de productos sanitarios”.

Estos tests permitirán determinar el grado de mejora de la biocompatibilidad (material y recubrimiento), al compararlos con aleaciones (Ti6Al4V ELI y/o Ti CP) y tratamientos comerciales (grabado ácido, SLA, etc.), cuantificando parámetros como el ratio de muerte celular, adhesión a la superficie, cambios de morfología celular y tasa de proliferación celular. Estos estudios se podrían ampliar con la liberación prolongada de antibióticos o compuestos antibacterianos (como es el caso de la plata), almacenada en el interior de los nanotubos, para combatir la infección en el foco donde se encuentra ubicado el implante, evitándose el desarrollo de biofilms que son los responsables de muchas infecciones crónicas.

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 7405: 2009 “Odontología. Evaluación de la biocompatibilidad de los productos sanitarios utilizados en odontología”; UNE-EN ISO 10993: 2010 “Evaluación biológica de productos sanitarios”). La Figura 117 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.

## Bibliografía

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. doi:10.1021/la3018453.

Amigó, V., Salvador, M. D., Romero, F., Solves, C., & Moreno, J. F. (2003). Microstructural evolution of Ti-6Al-4V during the sintering of microspheres of Ti for orthopedic implants. *Journal of Materials Processing Technology*, 141(1), 117–122. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(03\)00243-7](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(03)00243-7)

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>

ASTM F136 - 02a Standard Specification for Wrought Titanium-6 Aluminum-4 Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401)

Bai, Y., Hao, Y. L., Li, S. J., Hao, Y. Q., Yang, R., & Prima, F. (2013). Corrosion behavior of biomedical Ti – 24Nb – 4Zr – 8Sn alloy in different simulated body solutions, 33, 2159–2167. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.01.036>

Bai, Y., Park, I.S., Park, H.H., Lee, M.H., Bae, T.S., Duncan, W., Swain, M. (2011). The effect of annealing temperatures on surface properties, hydroxyapatite growth and cell behaviors of TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Surf. Interface Anal.* 43 (6), 998–1005. <http://dx.doi.org/10.1002/sia.3683>.

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 TiO<sub>2</sub> nanotubes: Diameter dependent anatase/rutile stabilization. *Electrochemistry Communications*, 13(6), 538–541. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.03.003>

Berckmans, I. B., Beach, P., Us, F. L., Towse, R. W., Us, F. L., & May, R. L. (2013). DEPOSITION OF DISCRETE NANOPARTICLES ON AN IMPLANT SURFACE. US 8,486,483 B2 United States Patent, 2(12).

Berger, S., Albu, S. P., Schmidt-Stein, F., Hildebrand, H., Schmuki, P., Hammond, J. S., ... Reichlmaier, S. (2011). The origin for tubular growth of TiO<sub>2</sub> 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>

Bharathidasan, T., Narayanan, T. N., Sathyanaryanan, S., & Sreejakumari, S. S. (2014). Above 170 ° water contact angle and oleophobicity of fluorinated graphene oxide based transparent polymeric films. *CARBON*, 84, 207–213. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.12.004>

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>

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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>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>

Center for Health Statistics, N., & CDC. (2014). *Health, United States, 2014* (5/2015), 473.

Chamorro X., Herrero-Dorca N., Azpilgain Z., Efecto de la incorporación de cargas metálicas en la estabilidad del ZrSiO<sub>4</sub> frente a la reacción con Ti - 6Al - 4V. (2005), Departamento de Mecánica y Producción Industrial, Universidad de Mondragon

Chen, J., Zhang, Z., Ouyang, J., Chen, X., & Xu, Z. (2014). Applied Surface Science Bioactivity and osteogenic cell response of TiO<sub>2</sub> nanotubes coupled with nanoscale calcium phosphate via ultrasonification-assisted electrochemical deposition. *Applied Surface Science*, 305, 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.02.148>

Chennell, P., Feschet-chassot, E., Devers, T., & Awitor, K. O. (2013). In vitro evaluation of TiO<sub>2</sub> 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>

Choe, H. C., Kim, W. G., & Jeong, Y. H. (2010). Surface characteristics of HA coated Ti-30Ta-xZr and Ti-30Nb-xZr alloys after nanotube formation. *Surface and Coatings Technology*, 205(SUPPL. 1), S305–S311. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.020>

Cochran, D. L., Schenk, R. K., Lussi, A., Higginbottom, F. L., & Buser, D. (1998). Bone response to unloaded and loaded titanium implants with a sandblasted and acid-etched surface: A histometric study in the canine mandible. *Journal of Biomedical Materials Research*, 40(1), 1–11. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(199804\)40:1<1::AID-JBM1>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(199804)40:1<1::AID-JBM1>3.0.CO;2-Q)

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>

Dalmáu, A., Igual, A., Guifón, V. (2012). Caracterización y estudio del comportamiento electroquímico de aleaciones de titanio para uso biomédico. Universitat Politècnica de València.

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). TiO<sub>2</sub> 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>

Demetrescu, I., Pirvu, C., & Mitran, V. (2010). Effect of nano-topographical features of Ti/TiO<sub>2</sub> electrode surface on cell response and electrochemical stability in artificial saliva. *Bioelectrochemistry*, 79(1), 122–129. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2010.02.001>

Demir, T. (2015). Synthesis and Characterization of Oleophobic Fluorinated Polyester Films. Dissertations Clemson University, tdemir@g.clemson.edu

Duan, H., Xu, H., Su, W., Ke, Y., Liu, Z., & Song, H. (2012). Effect of oxygen on the microstructure and mechanical properties of, 19(12), 1128–1133. <https://doi.org/10.1007/s12613-012-0681-4>

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  $\beta$ -stabilizing elements of titanium alloys. *Biomaterials*, 25(26), 5705–5713. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.01.021>

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>

Fais, L. M. G., Fernandes-Filho, R. B., Pereira-Da-Silva, M. A., Vaz, L. G., & Adabo, G. L. (2012). Titanium surface topography after brushing with fluoride and fluoride-free toothpaste simulating 10 years of use. *Journal of Dentistry*, 40(4), 265–275. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2012.01.001>

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>

Frank, M. J., Walter, M. S., Lyngstadaas, S. P., Wintermantel, E., & Haugen, H. J. (2013). Hydrogen content in titanium and a titanium-zirconium alloy after acid etching. *Materials Science and Engineering C*, 33(3), 1282–1288. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.12.027>

Furuta, T., Kuramoto, S., Hwang, J., Nishino, K., Saito, T., & Niinomi, M. (2007). Mechanical Properties and Phase Stability of Ti-Nb-Ta-Zr-O Alloys. *Materials Transactions*, 48(5), 1124–1130. <http://doi.org/10.2320/matertrans.48.1124>

Geng, F., Niinomi, M., & Nakai, M. (2011). Observation of yielding and strain hardening in a titanium alloy having high oxygen content. *Materials Science and Engineering A*, 528(16-17), 5435–5445. <http://doi.org/10.1016/j.msea.2011.03.064>

Gil, F. J., Manzanares, N., Badet, A., Aparicio, C., & Ginebra, M. (2014). Biomimetic treatment on dental implants for short-term bone regeneration, 59–66. <https://doi.org/10.1007/s00784-013-0953-z>

Gils, S. Van, Mast, P., Stijns, E., & Terryn, H. (2004). Colour properties of barrier anodic oxide films on aluminium and titanium studied with total reflectance and spectroscopic ellipsometry, 185, 303–310. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.01.021>

Gonzalez j., Mirza J. (1999). Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 471 (1999) 109–115

Han, C., Kim, H., & Koh, Y. (2014). Surface & Coatings Technology Creation of hierarchical micro / nano-porous TiO<sub>2</sub> surface layer onto Ti implants for improved biocompatibility. *Surface & Coatings Technology*, 251, 226–231. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.04.030>

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.

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>

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>

Iijima, D., Yoneyama, T., Doi, H., Hamanaka, H., & Kurosaki, N. (2003). Wear properties of Ti and Ti-6Al-7Nb castings for dental prostheses. *Biomaterials*, 24(8), 1519–1524. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00533-1](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00533-1)

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. doi:10.1007/s10832-006-3904-0.

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>

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. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.08.058>.

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 i type titanium alloys for implant materials. *Materials Science and Engineering A243*, 243, 244–249. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00808-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00808-3)

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>

Labo-, D., Rudd, E. J., Journal, T., Mank, R. M., Young, J. H., Abraham, K. M., ... Cliff, E. (1989). Time-Resolved Impedance Spectroscopy of Mild Steel in Concentrated Hydrochloric Acid, *136(8)*, 2310–2314.

Laboulais, J. N., Mata, A. A., Borrás, V. A., & Muñoz, A. I. (2017). Electrochimica Acta Electrochemical characterization and passivation behaviour of new beta-titanium alloys ( Ti35Nb10Ta-xFe ), 227, 410–418.

Landolt, D. (2007). Corrosion and surface chemistry of metals. EPDL Press. ISBN 978-2-940222-11-7.

Langdon, T.G. (2008). Processing of ultrafine-grained materials using severe plastic deformation: potential for achieving exceptional properties, 44(September), 556–564. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.0838>

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>

Le Guéhennec, L., Soueidan, A., Layrolle, P., & Amouriq, Y. (2007). Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. *Dental Materials*, 23(7), 844–854. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2006.06.025>

Leach R K 2009 Fundamental Principles of Engineering Nanometrology, SBN: 9781437778328.

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.

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>

Lian, T. (2006). Comparative Corrosion Behavior of Two Palladium Containing Titanium Alloys, (February 2015). <https://doi.org/10.1115/PVP2006-ICPVT-11-93418>

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, Z., Wang, Y., Peng, X., Li, Y., Liu, Z., Liu, C., Huang, Y. (2012). Photoinduced superhydrophilicity of TiO<sub>2</sub> 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.

Macak, J. M., Tsuchiya, H., Ghicov, A., Yasuda, K., Hahn, R., Bauer, S., & Schmuki, P. (2007). TiO<sub>2</sub> nanotubes: 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>

Matsuno, H., Yokoyama, A., Watari, F., & Uo, M. (2001). Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium, 22, 1253–1262.

Matykina, E., Hernandez-López, J. M., Conde, A., Domingo, C., De Damborenea, J. J., & Arenas, M. A. (2011). Morphologies of nanostructured TiO<sub>2</sub> doped with F on Ti-6Al-4V alloy. *Electrochimica Acta*, 56(5), 2221–2229. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.11.069>



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>

Mierzejewska, A. (2015). CASE STUDY AND FAILURE ANALYSIS OF A TOTAL HIP STEM FRACTURE, 5–13. ADVANCES IN MATERIALS SCIENCE, Vol. 15, No. 2 (44), June 2015 <https://doi.org/10.1515/adms-2015-0007>

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>

Mohan, L., Anandan, C., & Rajendran, N. (2015). Electrochemical behavior and effect of heat treatment on morphology , crystalline structure of self-organized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays on Ti – 6Al – 7Nb for biomedical applications. Materials Science & Engineering C, 50, 394–401. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.02.013>

Mohan, L., Anandan, C., & Rajendran, N. (2015). Electrochemical behaviour and bioactivity of self-organized TiO<sub>2</sub>nanotube arrays on Ti-6Al-4V in Hanks' solution for biomedical applications. Electrochimica Acta, 155, 411–420. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.032>

Mohan, P., Elshalakany, A. B., Osman, T. A., Amigo, V., & Mohamed, A. (2017). Effect of Fe content , sintering temperature and powder processing on the microstructure , fracture and mechanical behaviours of Ti-Mo-Zr-Fe alloys (October). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.255>

Monetta, T., Acquesta, A., Carangelo, A., & Bellucci, F. (2017). TiO<sub>2</sub> Nanotubes on Ti Dental Implant. Part 2: EIS Characterization in Hank's Solution. Metals, 7(12), 220. <https://doi.org/10.3390/met7060220>

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.

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>

Niinomi, M. (1998). Mechanical properties of biomedical titanium alloys. Materials Science and Engineering A243, 243, 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>

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>

Oscar Castaño Sánchez, Vicente Amigó Borrás (2017), Máster de Ingeniería biomédica. Universidad Politécnica de Valencia.

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. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897214005659>.

Pan J., Thierry D., Leygraf C. (1996). Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application. *Electrochimica Acta* Vol. 41, Nos. 7/S, pp. 1143-1153. 1996, 0013-4686/96

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>

Ponsonnet, L., Reybier, K., Jaffrezic, N., Comte, V., & Lagneau, C. (2003). Relationship between surface properties ( roughness , wettability ) of titanium and titanium alloys and cell behaviour, 23, 551–560. [https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(03\)00033-X](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(03)00033-X)

Puckett, S. D., Peng, P., Ciombor, D. M., Aaron, R. K., & Webster, T. J. (2010). Acta Biomaterialia Nanotextured titanium surfaces for enhancing skin growth on transcutaneous osseointegrated devices. *Acta Biomaterialia*, 6(6), 2352–2362. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.12.016>

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., Plenck, 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>

Rack, H. J., & Qazi, J. I. (2006). Titanium alloys for biomedical applications, 26, 1269–1277. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2005.08.03>

Reclaru, L., Meyer, J.-M. (1998). Effects of fluorides on titanium and other dental alloys in dentistry. *Biomaterials* 19 (1–3), 85–92. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(97\)00179-8](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(97)00179-8).

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 TiO<sub>2</sub> nanotubes, 388, 775–785.

S. Berger, R. Hahn, P. Roy, P. Schmuki, Self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes: Factors affecting their morphology and properties, *Phys. Status Solidi Basic Res.* 247 (2010) 2424–2435. doi:10.1002/pssb.201046373.

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(1), 494–502. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.10.017>

Schindhelm, K. & Milthorpe, B.K., 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, pp.29–32.

Serge, S., Moncler, S. S., Salama, H., Reingewirtz, Y., & Dubruille, J. H. (1998). Time of loading and effect of micromotion on bone – dental implant interface : Review of experimental literature Timing of Loading and Effect of Micromotion on Bone – Dental Implant Interface : Review of Experimental Literature. *J Biomed Mater Res*, 43(2), 192–203. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(199822\)43](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(199822)43)

Shahba, R. M. A., Ghannem, W. A., & El-shenawy, A. E. (2011). Corrosion and Inhibition of Ti-6Al-4V Alloy in NaCl Solution, 6, 5499–5509.

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>

Tan, A. W., Pinguan-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>

Tan, A.W. *et al.*, 2012. Review of titania nanotubes : Fabrication and cellular response. *Ceramics International*, 38(6), pp.4421–4435. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.03.002>.

Teka, M., Raabe, D., & Walter, A. (2012). Electrochimica Acta Characterization of thin anodic oxides of Ti – Nb alloys by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 82, 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.029>

Toniollo, M. B., Galo, R., Macedo, A. P., Rodrigues, R. C. S., Ribeiro, R. F., & de Mattos, M. da G. C. (2012). Effect of fluoride sodium mouthwash solutions on cpTi: Evaluation of physicochemical properties. *Brazilian Dental Journal*, 23(5), 496–501. <https://doi.org/10.1590/S0103-64402012000500005>

Toumelin-Chemla, F., Rouelle, F., & Burdairon, G. (1996). Corrosive properties of fluoride-containing odontologic gels against titanium. *Journal of Dentistry*, 24(1–2), 109–115. [https://doi.org/10.1016/0300-5712\(95\)00033-X](https://doi.org/10.1016/0300-5712(95)00033-X)

Truong, V. K., Lapovok, R., Estrin, Y. S., Rundell, S., Wang, J. Y., Fluke, C. J., ... Ivanova, E. P. (2010). Biomaterials 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>

UNE-EN ISO 4287 Calidad superficial: Método del perfil, Términos, definiciones y parámetros del estado superficial.

UNE-EN ISO 7405: 2009 “Ondontología. Evaluación de la biocompatibilidad de los productos sanitarios utilizados en odontología”

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.

Valiev, B. R. Z., Semenova, I. P., Latysh, V. V., Rack, H., Lowe, T. C., Petruzalka, J., ... Sochova, J. (2008). Nanostructured Titanium for Biomedical Applications, (8), 8–11. <https://doi.org/10.1002/adem.200800026>

- Valiev, R. Z., Estrin, Y., Horita, Z., Langdon, T. G., Zehetbauer, M. J., & Zhu, Y. T. (2006). Producing Bulk Ultrafine-Grained Materials by Severe Plastic Deformation, 33–39. *Nanostructured Materials*
- Viera, M., Haro, M., Lario, J., & Vera, C. De. (2017). DESARROLLO DE ALEACIONES BETA Ti-35Nb-6Mo MEDIANTE DEVELOPMENT OF BETA ALLOYS Ti-35Nb-6Mo THROUGH POWDER METALLURGY, 1–7. VI Congreso Nacional de Pulvimetalurgia y I Congreso Iberoamericano de Pulvimetalurgia Ciudad Real 2017. 7, 8 y 9 junio de 2017
- Wang, B. R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., & Kitamura, A. (1998). Photogeneration of Highly Amphiphilic TiO<sub>2</sub> Surfaces \*\*, 135–138.
- Wei, Q., Wang, L., Fu, Y., Qin, J., Lu, W., & Zhang, D. (2011). Influence of oxygen content on microstructure and mechanical properties of Ti–Nb–Ta–Zr alloy. *Materials & Design*, 32(5), 2934–2939. <http://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.11.049>
- Xie, Y., Ao, H., Xin, S., Zheng, X., & Ding, C. (2014). Enhanced cellular responses to titanium coating with hierarchical hybrid structure. *Materials Science and Engineering C*, 38(1), 272–277. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.02.004>
- 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. <dx.doi.org/10.1021/am300778d>
- Yan, Y., Zhang, X., Huang, Y., Ding, Q., & Pang, X. (2014). Antibacterial and bioactivity of silver substituted hydroxyapatite/TiO<sub>2</sub>nanotube 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>
- Yao, W., Li, Y., & Huang, X. (2014). Fluorinated poly(meth)acrylate : Synthesis and properties, 55, 6197–6211. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.09.036>
- 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). Materials Science & Engineering A Mechanical alloying of titanium. *Materials Science & Engineering A*, 583, 105–113. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.06.064>
- Zambrano, J., Lario, J., Dalmau, A., Amigó, V., Navarro, J. (2018). “Influence of the powder mixture in the fabrication process of Ti-Ag biomedical alloys obtained by powder metallurgy”. Euro PM2018 Congress & Exhibition, 14-18 October 2018 Bilbao-Spain.
- Zha, J., Saad, S., Peyroux, J., Batisse, N., Claves, D., Dubois, M., ... Alekseiko, L. N. (2017). Superhydrophobicity of polymer films via fluorine atoms covalent attachment and surface nano-texturing, 200(February), 123–132. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.06.011>
- Zhao, Y., Xiong, T., & Huang, W. (2010). Applied Surface Science Effect of heat treatment on bioactivity of anodic titania films, 256, 3073–3076. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.11.075>

## Publicaciones derivadas de la Tesis Doctoral

### Revistas Indexadas

Revista	Clasificación	Publicación
MDPI Materials	Q2	Lario, J., Amigó, A., Segovia, F., & Amigó, V. (2018). Surface modification of Ti-35Nb-10Ta-1.5Fe by the double acid-etching process. <i>Materials</i> , 11(4), 1–11. <a href="https://doi.org/10.3390/ma11040494">https://doi.org/10.3390/ma11040494</a>
MDPI Metals	Q2	Lario, J., Fombuena, V., Vicente, Á., & Amigó, V. (2018). Influence of Heat Treatment and UV Irradiation on the Wettability of Ti35Nb10Ta Nanotubes. <i>Metals</i> . <a href="https://doi.org/10.3390/met8010037">https://doi.org/10.3390/met8010037</a>
Revista de Metalurgia	Q4	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.
Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales	Q4	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 TiO <sub>2</sub> obtenidos por anodizado Artículo Regular, 38(1), 100–109.
Revista de Metalurgia	Q4	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. <i>Revista de Metalurgia</i> , 52(4), 1–13. <a href="https://doi.org/http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.084">https://doi.org/http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.084</a>

### Comunicaciones a Congresos Internacionales

Congreso	Publicación	Publicación
Euro PM2018 Congress & Exhibition	Comunicación oral y publicación (ISBN/ISSN: 978-1-899072-50-7)	J. Lario, A. Dalmau, J. Zambrano, J. Navarro, V. Amigó (2018). Influence of anodization process on the corrosion resistance of Ti35Nb10Ta nanotubes for biomedical applications
		J. Zambrano, A. Dalmau Borrás, V. Amigó Borrás, J. Navarro-Laboulais (2018). Influence of the powder mixture in the fabrication process of Ti-Ag biomedical alloys obtained by powder metallurgy.
Euro PM2017 Congress & Exhibition	Comunicación oral y publicación (ISBN / ISSN: 978-1-899072-49-1)	Lario, J., Viera, M., Segovia, F., & Amigó, V. (2017). Influence of Electrolyte Composition on the Growth of Tio 2 Nanotubes on Beta Titanium Alloys, 5–10.
		Viera, M., Lario, J., & Vicente, A. (2017). Influence of Nb Content on Microstructure and Mechanical Properties of Powder Sintered Ti-Nb-Mo Alloys.
World PM2016 Congress & Exhibition	Comunicación oral y publicación (ISBN/ISSN: 978-1-899072-48-4)	Femenía, J. L., Mata, A. A., & Borrás, V. A. (2016). Effect of Ta, Nb Content and Sintering Temperature on the Microstructure, Mechanical Properties and Sinterability of Ti-Nb-Ta Alloys.
Congresos VI Congreso de Pulvimetalurgia I Congreso Iberoamericano de Pulvimetalurgia	Comunicación oral y publicación (ISBN/ISSN: 978-84-697-3650-0)	J. Lario, M. Haro, M. Viera, A. Amigó & V. Amigó (2017). Influencia de las condiciones de procesado pulvimetalúrgico en las propiedades mecánicas de las aleaciones Ti-35Nb-10Ta.
		Lario, J., Amigó, A, Segovia, F & Amigó, V. (2017). Formación de nanotubos de TiO <sub>2</sub> mediante anodizado electroquímico en las aleaciones de colada y pulvimetalúrgicas de titanio.
Congresos VI Congreso de Pulvimetalurgia I Congreso Iberoamericano de Pulvimetalurgia	Comunicación oral y publicación (ISBN/ISSN: 978-84-697-3650-0)	Viera, M., Haro, M., Lario, J., & Amigó, V. (2017). Desarrollo de aleaciones beta ti-35nb-6mo mediante development of beta alloys ti-35nb-6mo through powder metallurgy.

Comunicaciones a Congresos Nacionales

Congreso	Publicación	Publicación
XXXIV Congreso Anual de la Sociedad Española de Ingeniería Biomédica (CASEIB 2016)	Comunicación oral y publicación (ISBN/ISSN: 978-84-9048-531-6)	J. Lario, A. Vicente, A. Amigó, F. Segovia, V. Amigó (2016). Influencia del voltaje en la formación de nanotubos en aleaciones $\alpha$ , $\alpha+\beta$ y $\beta$ de titanio.
Congresos XIV Congreso Nacional de Materiales	Comunicación oral	J. Lario, A. Vicente, A. Amigó, V. Amigó, F. Segovia (2016). Efecto del contenido de Nb y Ta en la microestructura, propiedades mecánicas y densificación de las aleaciones Ti-xNb-yTa.
Congresos V Congreso Nacional de Pulvimetalurgia	Comunicación oral y publicación (ISBN 978-84-606-9427-4)	J. Lario, A. Amigó, V. Amigó (2015). Efecto del contenido de Nb y de la temperatura de sinterizado en la microestructura, propiedades mecánicas y sinterabilidad de las aleaciones Ti-XNb-10Ta

Publicaciones en revistas:

<b>Título:</b> Influencia de la morfología nanotubular en la mojabilidad y ángulo de contacto de las aleaciones Ti6Al4V ELI		
<b>Autores:</b> Joan Lario, Vicent Fombuena, Francisco Segovia, Vicente Amigó		
<b>Editorial:</b> Published by CSIC		
<b>Ref. revista:</b> Revista de Metalurgia ISSN-L: 0034-8570		
<b>Volumen:</b> 54(4)	<b>Páginas:</b> 10	<b>Año:</b> 2018

REVISTA DE METALURGIA  
Octubre–Diciembre 2018, 54 (4), e130  
ISSN-L: 0034-8570  
<https://doi.org/10.3989/revmetalm.130>

## Influencia de la morfología nanotubular en la mojabilidad y ángulo de contacto de las aleaciones Ti6Al4V ELI

Joan Lario<sup>a,✉</sup>, Vicent Fombuena<sup>a</sup>, Francisco Segovia<sup>a</sup>, Vicente Amigó<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Universitat Politècnica de València, Instituto de Tecnología de Materiales, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, España  
(✉ Autor para la correspondencia: joalafe@posgrado.upv.es)

Enviado: 15 Enero 2018; Aceptado: 10 Junio 2018; Publicado on-Line: 2 Octubre 2018

**RESUMEN:** La tasa de osteointegración de los implantes, entre otros factores, depende de la topografía y de la composición química de la superficie, así como de las interacciones entre la superficie del implante y las células. Con el objetivo de evaluar esta interacción, el presente trabajo evalúa la energía superficial de tres acabados superficiales a partir de la medición del ángulo de contacto. En cuanto al acabado superficial de nanotubos se ha llevado a cabo un tratamiento térmico para evaluar la influencia de este proceso en la reducción del contenido de flúor. El objetivo de este estudio es evaluar la influencia de la morfología y composición de la superficie en la mojabilidad de la aleación. La medición del ángulo de contacto se realizó empleando un goniómetro óptico. La microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) ha permitido realizar un estudio del diámetro y espesor de los nanotubos. El análisis de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) se empleó para analizar la composición superficial. Como resultados, destacar que la energía superficial de los nanotubos no fotoinducidos es superior a las superficies desbastadas o grabadas con ácido. Por lo tanto, el tratamiento térmico permite reducir la ratio F/Ti en los nanotubos, reduciendo así, el ángulo de contacto e incrementando la energía superficial de los nanotubos con lo que la interacción de superficies se mejora.

**PALABRAS CLAVE:** Ángulo de contacto; Biomateriales; Energía superficial; Mojabilidad; Nanotubos; TiO<sub>2</sub>

**Citar como/Citation:** 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". *Rev. Metal.* 54(4): e130. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.130>

**ABSTRACT:** *Influence of the nanotubular morphology on the wettability and contact angle of Ti6Al4V ELI alloy.* The implant Osseointegration rate depends, among other factors, on the surface's topography and chemical composition, as in the interactions between the implant surface and cells. In this work the surface free energy for three surface treatments was calculated through contact angle measurements. For the anodic oxidized samples, a heat treatment was carried out to evaluate the influence of this process on the reduction of fluorine content. The aim of this work was study the influence of surface morphology and chemical composition on the alloy's wettability behavior. The contact angle measurement was analyzed by the sessile drop method. The nanotubes morphology was evaluated by Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM). The surface composition was analyzed by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). The non-photoinduced nanotubes surface free energy was higher than the polished or acid etched samples. The heat treatment lowered the F/Ti ratio in the nanotube and decreased the contact angle, increasing the interaction with the surface.

**KEYWORDS:** Biomaterials; Contact angle; Nanotubes; Surface free energy; TiO<sub>2</sub>; Wettability

**ORCID:** Joan Lario (<https://orcid.org/0000-0003-4843-3334>); Vicent Fombuena (<https://orcid.org/0000-0001-7266-6205>); Francisco Segovia (<https://orcid.org/0000-0002-4143-5751>); Vicente Amigó (<https://orcid.org/0000-0002-2107-0273>)




**Copyright:** © 2018 CSIC. Este es un artículo de acceso abierto distribuido bajo los términos de la licencia de uso y distribución Creative Commons Reconocimiento 4.0 Internacional (CC BY 4.0).

<b>Título:</b> Surface Modification of Ti-35Nb-10Ta-1.5Fe by the Double Acid-Etching Process		
<b>Autores:</b> Joan Lario, Angélica Amigó, Francisco Segovia, Vicente Amigó		
<b>Editorial:</b> Published by MDPI AG, Basel, Switzerland		
<b>Ref. revista:</b> Materials ISSN 1996-1944		
<b>Volumen:</b> 11(494)	<b>Páginas:</b> 11	<b>Año:</b> 2018



Article

## Surface Modification of Ti-35Nb-10Ta-1.5Fe by the Double Acid-Etching Process

Joan Lario \* , Angélica Amigó, Francisco Segovia  and Vicente Amigó 

Instituto de Tecnología de Materiales, Universitat Politècnica de València, 46022 Valencia, Spain; anamma@upvnet.upv.es (A.A.); fsegovia@mcm.upv.es (F.S.); vamigo@mcm.upv.es (V.A.)

\* Correspondence: joalafe@posgrado.upv.es; Tel.: +34-696-520-123

Received: 20 January 2018; Accepted: 22 March 2018; Published: 26 March 2018



**Abstract:** Surface topography and composition influence the osteoblastic proliferation and osseointegration rates, which favor the biomechanical stability of bone anchoring and implants. In recent years, beta titanium alloys have been developed, and are composed of biocompatible elements, have low elastic modulus, high corrosion resistance, and mechanical properties to improve the long performance behavior of biomaterials. In the present research, the influence of the acid-etching process was studied in Ti6Al4V ELI and Ti35Nb10Ta1.5Fe. Samples were etched in a two-step acid treatment. Surface roughness parameters were quantified under a confocal microscope, topography was studied by scanning electron microscopy, and surface composition was analyzed with energy dispersive X-ray spectroscopy. The results revealed that the two-step acid treatment changes the topography of the  $\beta$  alloy, increases the surface area, and changes the chemical composition of the surface. Two differentiated regions were identified in the Ti35Nb10Ta1.5Fe alloy after the acid-etching process: The  $\alpha + \beta$  region with higher values of mean roughness due to the lower chemical resistance of this region; and the  $\beta$  region with lower values of roughness parameters.

**Keywords:** titanium alloys; acid etching; surface roughness; topography; Ti-Nb-Ta-Fe; beta alloy



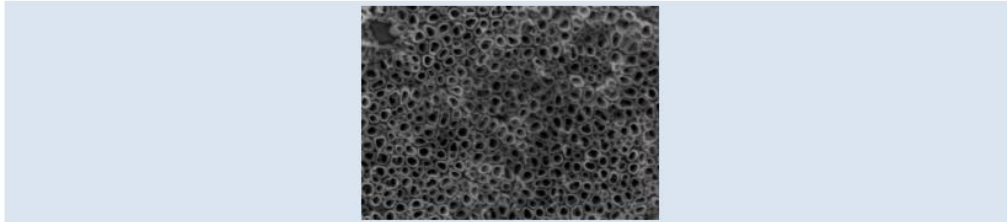
<b>Título:</b> Efecto de un tratamiento térmico sobre la composición química y morfología de nanotubos de TiO <sub>2</sub> obtenidos por anodizado		
<b>Autores:</b> Joan Lario, Oscar Castaño, Mauricio Viera, Francisco Segovia, Vicente Amigó		
<b>Editorial:</b> Universidad Simón Bolívar, Valle de Sartenejas, Caracas 1080, Venezuela		
<b>Ref. revista:</b> Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales pISSN: 0255-6952 eISSN: 2244-7113		
<b>Volumen:</b> 38(1)	<b>Páginas:</b> 13	<b>Año:</b> 2018

EFFECTO DE UN TRATAMIENTO TÉRMICO SOBRE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA Y MORFOLOGÍA DE NANOTUBOS DE TiO<sub>2</sub> OBTENIDOS POR ANODIZADO

*Joan Lario<sup>1\*</sup>, Oscar Castaño<sup>1</sup>, Mauricio Viera<sup>1</sup>, Francisco Segovia<sup>1</sup>, Vicente Amigó<sup>1</sup>*

1: Universitat Politècnica de València / Instituto de Tecnología de Materiales. Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, España

\*e-mail: joalafe@posgrado.upv.es



**RESUMEN**

Las prótesis metálicas deben presentar una biocompatibilidad que permita retrasar las revisiones quirúrgicas, bien por degradación de las prótesis o bien por posibles efectos citotóxicos que causen una degradación de la salud del paciente. La mejora, a corto plazo, de la biocompatibilidad se centra en el desarrollo de tratamiento superficiales a escala nanométrica que aumenten la vida útil de los implantes.

Este trabajo estudia la formación de nanotubos sobre una aleación de Ti CP Grado 4 y el efecto que tiene un tratamiento térmico en la composición química y morfología de los nanotubos. Los nanotubos se han obtenido mediante anodizado electroquímico, utilizando un electrolito compuesto por ácido fosfórico y fluoruro sódico. El tratamiento térmico de las probetas de titanio anodizadas se ha realizado en alto vacío, a 320 °C y durante 30 minutos. Los parámetros de rugosidad fueron cuantificados empleando un microscopio confocal. La microscopía electrónica de barrido de emisión de campo ha permitido realizar un estudio del diámetro y espesor de los nanotubos. El análisis de espectrometría de dispersión de energía de rayos X se empleó para analizar la composición superficial de la aleación de titanio.

El análisis de EDS ha mostrado que el tratamiento térmico es un proceso eficaz para eliminar el flúor retenido en los nanotubos. La rugosidad a escala nanométrica se ve modificada por el proceso de anodizado electroquímico, incrementándose el área superficial. El anodizado electroquímico permite obtener un recubrimiento superficial de óxido de titanio con estructura nanotubular, el cual no se colapsa o derrumba tras el tratamiento térmico.

*Palabras Claves:* Nanotubos, titanio, tratamiento superficial, óxido de titanio.

**ABSTRACT**

Metallic prosthesis must show biocompatibility, since it allows postponing surgical implant revisions due to prosthesis degradation or by the possible cytotoxic response that may cause an adverse effect on the patient health. The short-term biocompatibility improvement is focused on the development of nanoscale surface treatments that improve the lifecycle of the implants.

This research is focused on the study of the nanotube growth in Ti CP Grade 4 alloy and the effect that a heat treatment has in the chemical composition and morphology of the nanotubes. Nanotubes were obtained through electrochemical anodization, employing an electrolyte composed of phosphoric acid and sodium fluoride. Heat treatment was applied in the anodized titanium samples, reaching the 320 °C for 30 min at high vacuum. Surface roughness parameters were quantified under a confocal microscopy. Diameter and thickness of the nanotubes were studied by Field Emission Scanning Electron. Surface composition was analyzed with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy.

The EDS results revealed that the heat treatment is a feasible process to eliminate the retained fluorine element inside nanotubes. Nanoscale surface roughness was modified by electrochemical anodization process, increasing the specific surface area. The electrochemical anodization allows to obtain a oxide layer with nanotubular morphology, which does not collapse after applying the heat treatment on it.


*Keywords:* Nanotubes, titanium, surface treatment, titanium oxide.

<b>Título:</b> Influence of Heat Treatment and UV Irradiation on the Wettability of Ti35Nb10Ta Nanotubes		
<b>Autores:</b> Joan Lario, Vicent Fombuena, Ángel Vicente, Vicente Amigó		
<b>Editorial:</b> Published by MDPI AG, Basel, Switzerland		
<b>Ref. revista:</b> Metals EISSN 2075-470		
<b>Volumen:</b> 8(1)	<b>Páginas:</b> 13	<b>Año:</b> 2018



Article

## Influence of Heat Treatment and UV Irradiation on the Wettability of Ti35Nb10Ta Nanotubes

Joan Lario \*, Vicent Fombuena, Ángel Vicente and Vicente Amigó 

Instituto de Tecnología de Materiales, Universitat Politècnica de València, 46022 Valencia, Spain; vifombor@upvnet.upv.es (V.F.); avicente@mcm.upv.es (Á.V.); vamigo@mcm.upv.es (V.A.)

\* Correspondence: joalafe@posgrado.upv.com; Tel.: +34-696-520-123

Received: 18 November 2017; Accepted: 29 December 2017; Published: 7 January 2018

**Abstract:** The implant osseointegration rate depends on the surface's topography and chemical composition. There is a growing interest in the anodic oxidation process to obtain an oxide layer with a nanotube morphology on beta titanium alloys. This surface treatment presents large surface area, nanoscale rugosity and electrochemical properties that may increase the biocompatibility and osseointegration rate in titanium implants. In this work, an anodic oxidation process was used to modify the surface on the Ti35Nb10Ta alloy to obtain a titanium nanotubes topography. The work focused on analyzing the influence of some variables (voltage, heat treatment and ultraviolet irradiation) on the wettability performance of a titanium alloy. The morphology of the nanotubes surfaces was studied by Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), and surface composition was analyzed by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). The measurement of contact angle for the TiO<sub>2</sub> nanotube surfaces was measured by a video contact angle system. The surface with the non photoinduced nanotubes presented the largest contact angles. The post-heat treatment lowered the F/Ti ratio in the nanotubes and decreased the contact angle. Ultraviolet (UV) irradiation of the TiO<sub>2</sub> nanotubes decrease the water contact angle.

**Keywords:** beta titanium alloys; TiO<sub>2</sub> nanotubes; surface modification; UV irradiation

<b>Título:</b> Desarrollo de las aleaciones de titanio y tratamientos superficiales para incrementar la vida útil de los implantes		
<b>Autores:</b> Joan Lario Femenía, Angélica Amigó Mata, Ángel Vicente Escuder, Francisco Segovia López, Vicente Amigó Borrás		
<b>Editorial:</b> Copyright (c) 2016 Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)		
<b>Ref. revista:</b> Revista de Metalurgia CENIM/CSIC ISSN-L: 0034 8570		
<b>Volumen:</b> 54(4)	<b>Páginas:</b> 13	<b>Año:</b> 2016

REVISTA DE METALURGIA 52(4)

Octubre-Diciembre 2016, e084

ISSN-L: 0034-8570

doi: <http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.084>

## Desarrollo de las aleaciones de titanio y tratamientos superficiales para incrementar la vida útil de los implantes

Joan Lario-Femenía<sup>✉</sup>, Angélica Amigó-Mata, Ángel Vicente-Escuder, Francisco Segovia-López, Vicente Amigó-Borrás

Universitat Politècnica de València, Instituto de Tecnología de Materiales, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia  
<sup>✉</sup>Autor para la correspondencia joalafe@posgrado.upv.es

Enviado: 7 Octubre 2016; Aceptado: 14 Noviembre 2016; Publicado on-Line: 19 Diciembre 2016

**RESUMEN:** El envejecimiento de la población junto con el incremento de la esperanza de vida, obligan al desarrollo de prótesis que presenten un periodo de vida útil cada vez mayor. El éxito clínico de los implantes está basado en la consecución de la osteointegración. Por lo tanto, las prótesis metálicas necesitan disponer de una compatibilidad mecánica con el hueso que sustituyen, que se consigue mediante una combinación de bajo módulo elástico, alta resistencia a la rotura y a fatiga. 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. Este artículo se centra en resumir las ventajas que presentan el titanio y sus aleaciones para ser empleadas como biomateriales, y la evolución que han sufrido estas, en las últimas décadas, para mejorar su biocompatibilidad. En consecuencia, se ha recapitulado la evolución que han sufrido los implantes, resumiéndose a través de tres generaciones. En los últimos años se ha incrementado el interés en los tratamientos superficiales de las prótesis metálicas, con el objetivo de alcanzar una integración del tejido óseo duradera y en el menor tiempo posible. En este artículo se exponen varios tratamientos superficiales utilizados actualmente para modificar la rugosidad o para obtener recubrimientos superficiales; cabe destacar la oxidación electroquímica con tratamiento térmico, para modificar la estructura cristalina de los óxidos de titanio. Tras la revisión bibliográfica llevada a cabo para la redacción de este artículo, las aleaciones  $\beta$  de titanio, con una superficie de nanotubos obtenida mediante oxidación electroquímica y una etapa posterior de tratamiento térmico para obtener una estructura cristalina, son la opción de futuro para mejorar la biocompatibilidad a largo plazo de las prótesis de titanio.

**PALABRAS CLAVE:** Aleaciones  $\beta$  de titanio; Anodizado; Biocompatibilidad; Nanotubos; Osteointegración; Tratamientos superficiales; Tratamiento térmico

**Citation / Cómo citar este artículo:** Lario-Femenía, J., Amigó-Mata, A., Vicente-Escuder, A., Segovia-López, F., Amigó-Borrás, V. (2016) "Desarrollo de las aleaciones de titanio y tratamientos superficiales para incrementar la vida útil de los implantes". *Rev. Metal.* 52(4):e084. doi: <http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.084>

**ABSTRACT:** *Development of titanium alloys and surface treatments to increase the implants lifetime.* The population aging together with increase of life expectancy forces the development of new prosthesis which may present a higher useful life. The clinical success of implants is based on the osseointegration achievement. Therefore, metal implants must have a mechanical compatibility with the substituted bone, which is achieved through a combination of low elastic modulus, high flexural and fatigue strength. The improvement, in the short and long term, of the osseointegration depends on several factors, where the macroscopic design and dimensional, material and implant surface topography are of great importance. This article is focused on summarizing the advantages that present the titanium and its alloys to be used as biomaterials, and the development that they have suffered in recent decades to improve their biocompatibility. Consequently, the implants evolution has been recapitulated and summarized through three generations. In the recent years the interest on the surface treatments for metallic prostheses has been increased, the main objective is achieve a lasting integration between implant and bone tissue, in the shortest time possible. On this article various surface treatments currently used to modify the surface roughness or to obtain coatings are described it; it is worthy to mention the electrochemical oxidation with post-heat treated to modify the titanium oxide crystalline structure. After the literature review conducted for prepare this article, the  $\beta$  titanium alloys, with a nanotubes surface of obtained by electrochemical oxidation and a subsequent step of heat treatment to obtain a crystalline structure are the future option to improve long term biocompatibility of titanium prostheses.

**KEYWORDS:** Anodization;  $\beta$  titanium alloys; Biocompatibility; Nanotubes; Osseointegration; Surface treatments; Thermal treatments

**Copyright:** © 2016 CSIC. Este es un artículo de acceso abierto distribuido bajo los términos de la licencia Creative Commons Attribution (CC BY) España 3.0.

Comunicaciones a Congresos:

<b>Título:</b> Influence of anodization process on the corrosion resistance of Ti35Nb10Ta nanotubes for biomedical applications
<b>Autores:</b> J. Lario, A. Dalmau, J. Zambrano, J. Navarro Laboulais, V. Amigó.
<b>Congreso:</b> Euro PM2018 Congress & Exhibition ISBN / ISSN: 978-1-899072-50-7
<b>Fecha de celebración:</b> 10–10–2018



**Euro PM2018 - Biomaterials I**

*Manuscript refereed by Dr Sofia Tsipas (University Carlos III of Madrid, Spain)*

**Influence of Anodization Process on the Corrosion Resistance of Ti35Nb10Ta Nanotubes for Biomedical Applications**

J. Lario<sup>1</sup>, A. Dalmau<sup>2</sup>, J. Zambrano<sup>1</sup>, J. Navarro<sup>2</sup>, V. Amigó<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universitat Politècnica De València, Instituto De Tecnología De Materiales, Camino de Vera s/n, 5E building, 46022 Valencia, Spain

<sup>2</sup>Universitat Politècnica de València, Instituto de Seguridad Industrial y Medio Ambiente, Camino de Vera s/n, 5K building, 46022 Valencia, Spain  
joalafe@posgrado.upv.es; aldaiborr@gmail.com; jennyzamb@gmail.com; jnavarria@iqn.upv.es; vamigo@mcm.upv.es

**ABSTRACT**

Nanotube surface topography modification is becoming a promising topic given the interest in increasing the implant osseointegration rate. In this work, a nanotube oxide layer was obtained on Ti-35Nb-10Ta and Ti6Al4V ELI alloys by an anodic oxidation process, using an electrolyte containing 1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and 0.8 w.t. % NaF at room temperature. This study focuses on analyzing the electrochemical behavior of the interface Ti alloy/nanotube. Conventional electrochemical techniques, such as open circuit potential (OCP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization, were performed in 1 M NaCl saline solution. The morphology of the nanotube surfaces was studied by means of a Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM). EIS data of both substrates and anodized alloys was fitted to different equivalent circuits. From these results, we conclude that the Ti35Nb10Ta alloy exhibits higher corrosion resistance and lower passivation current densities than the Ti6Al4V ELI alloy.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub> Nanotubes, Anodization, Corrosion, EIS, Biomaterial.

<b>Título:</b> Influence of the powder mixture in the fabrication process of Ti-Ag biomedical alloys obtained by powder metallurgy
<b>Autores:</b> J. Zambrano, A. Dalmau Borrás, J. Lario Femenía, V. Amigó Borrás, J. Navarro-Laboulais
<b>Congreso:</b> Euro PM2018 Congress & Exhibition ISBN / ISSN: 978-1-899072-50-7
<b>Fecha de celebración:</b> 14–10–2018

Euro PM2018 - Biomaterials II



*Manuscript refereed by Prof Elena Gordo (University Carlos III of Madrid, Spain)*

**Influence of the Powder Mixture in the Fabrication Process of Ti-Ag Biomedical Alloys Obtained by Powder Metallurgy**

J. Zambrano<sup>1</sup>, A. Dalmau Borrás<sup>2</sup>, J. Lario<sup>1</sup>, V. Amigó Borrás<sup>1</sup>, J. Navarro-Laboulais<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ITM, <sup>2</sup>SIRYM, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, SPAIN

Titanium is commonly used as a biomaterial and Ti-Ag alloys have increased their importance due to the antibacterial behavior of silver. In this study, Ti-Ag alloys (5, 10 and 15 wt.% Ag) have been obtained by powder metallurgy and the influence of the powder mixture methodology has been analyzed: blended elemental (BE) and mechanical alloying (MA). The powders have been compacted at 600 and 900 MPa, respectively, and sintered under high vacuum for 3 hours at 950 °C. The obtained Ti-Ag alloys have been microstructurally characterized (SEM and XRD) and mechanically tested by means of hardness and bending tests. Electrochemical tests were carried out using a three electrode cell in a 1 M NaCl solution. OCP, polarization, potentiostatic and electrochemical impedance spectroscopy techniques were employed in order to evaluate corrosion resistance. We conclude that the initial conditions of the powders before sintering modify the electrochemical behavior of the Ti-Ag alloys.

Keywords: TiAg; mechanical alloying; Corrosion; Biomaterial

<b>Título:</b> Influence of Electrolyte Composition on the Growth of TiO <sub>2</sub> Nanotubes on beta Titanium Alloys
<b>Autores:</b> Joan Lario Femenía, Mauricio Viera Sotillo, Emilio Francisco Segovia López, Vicente Amigó Borrás
<b>Congreso:</b> Euro PM2017 Congress & Exhibition ISBN / ISSN: 978-1-899072-49-1
<b>Fecha de celebración:</b> 05–10–2017

EURO PM2017 – Biomedical Applications



## Influence of Electrolyte Composition on the Growth of TiO<sub>2</sub> Nanotubes on B Titanium Alloys

J. Lario<sup>1</sup>, M. Viera<sup>1</sup>, F. Segovia<sup>1</sup>, V. Amigó<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universitat Politècnica de València/Instituto de Tecnología de Materiales, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia

e-mail address: [joalafe@posgrado.upv.es](mailto:joalafe@posgrado.upv.es)

### Abstract

There is a growing interest in the anodic oxidation process to obtain an oxide layer with nanotube morphology on beta titanium alloys surfaces. This nanoscale topography presents a larger surface area, nanoscale rugosity and electrochemical properties that increase the biocompatibility and osseointegration rate in titanium implants. Beta titanium alloys were developed to improve the long-term performance behavior of biomaterials. These alloys present a low elastic modulus, good corrosion resistance and are composed of biocompatible elements.

The influence of electrochemical oxidation was herein studied in various beta titanium alloys. Samples were submerged in an electrolyte solution composed of phosphoric acid and sodium fluoride. The morphology of nanotubes surfaces was studied by Field Emission Scanning Electron Microscopy, and surface composition was analyzed by Energy Dispersive Spectroscopy.

The results revealed that the anodic oxidation treatment produced a nanotube topography in the  $\beta$  titanium alloys, increased the surface area and changed the chemistry composition of the surface. An oxide surface layer was obtained where fluorine element was detected in the nanotube surface. Modification of topography and surface roughness can enhance protein absorption and cell proliferation by increasing bone regeneration and improving short- and mid-term healing periods.

**Keywords:** Beta titanium alloys, nanotubes, anodic oxidation, topography.

<b>Título:</b> Influence of Nb Content on Microstructure and Mechanical Properties of Powder Sintered Ti-Nb-Mo Alloys
<b>Autores:</b> Mauricio Viera Sotillo, Joan Lario Femenía, Ángel Vicente Escuder, Vicente Amigó Borrás
<b>Congreso:</b> Euro PM2017 Congress & Exhibition ISBN / ISSN: 978-1-899072-49-1
<b>Fecha de celebración:</b> 05–10–2017

Euro PM2017 – Biomedical Applications



*Manuscript refereed by Dr Thomas Ebel (Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Germany)*

### **Influence of Nb Content on Microstructure and Mechanical Properties of Powder Sintered Ti-Nb-Mo Alloys**

M. Viera<sup>1</sup> [mauricioviera\\_r@hotmail.com](mailto:mauricioviera_r@hotmail.com), J. Lario<sup>1</sup> [joalafe@posgrado.upv.es](mailto:joalafe@posgrado.upv.es), A. Vicente<sup>1</sup> [avicente@mcm.upv.es](mailto:avicente@mcm.upv.es), V. Amigó<sup>1</sup> [vamigo@mcm.upv.es](mailto:vamigo@mcm.upv.es)

<sup>1</sup>Instituto de Tecnología de Materiales, Universitat Politècnica de València  
Edificio 5E, 2ª Planta, Camino de Vera S/N, 46022 Valencia, España

#### **Abstract**

Beta-Ti alloys based on non-toxic elements and lower elastic modulus have recently shown great potential to be used as biomaterials. Previous studies have positioned Mo as a strong titanium beta phase stabilizer, reaching complete stabilization of beta phase when it is added in quantities over 15% in weight. However, biocompatibility of Mo is still controversial, which has led to consider other elements with better biocompatibility such as Nb. This study evaluates the influence of Nb on the microstructure and mechanical properties of pressed and sintered Ti-Nb-Mo alloys, based on a Ti-15(equivalent wt.%)Mo alloy. The results show larger beta phase microstructure formation with the addition of Nb. Elastic modulus and microhardness decreased as increasing Nb content, as well as the relative density. The results suggest that Ti-27Nb-8Mo alloy could be a promising alternative for biomedical applications.

<b>Título:</b> Influencia de las condiciones de procesado pulvimetalúrgico en las propiedades mecánicas de las aleaciones Ti-35Nb-10Ta
<b>Autores:</b> Joan Lario Femenía, Montserrat Haro Rodríguez, Mauricio Viera Sotillo, Angèlica Amigó Mata, Vicente Amigó Borrás
<b>Congreso:</b> VI Congreso de Pulvimetalurgia I Congreso Iberoamericano de Pulvimetalurgia ISBN/ISSN: 978-84-697-3650-0
<b>Fecha de celebración:</b> 09–06–2017

*VI Congreso Nacional de Pulvimetalurgia y I Congreso Iberoamericano de Pulvimetalurgia*

*Ciudad Real 2017. 7, 8 y 9 Junio de 2017*

**INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE PROCESADO  
PULVIMETALÚRGICO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS  
ALEACIONES Ti-35Nb-10Ta**

**J. Lario, M. Haro, M. Viera, A. Amigó, V. Amigó**

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA/INSTITUTO DE TECNOLOGÍA DE  
MATERIALES**

*Camino de Vera s/n, 46022 Valencia  
e-mail: joalafe@posgrado.upv.es*

**RESUMEN**

En los últimos años se han ido desarrollando diferentes aleaciones de titanio, utilizando el niobio y el tantalio como elementos de adición al titanio, que mejoran la biocompatibilidad de éstas. Este trabajo se ha centrado en la fabricación de aleaciones ternarias Ti-35Nb-10Ta por vía pulvimetalúrgica, estudiándose la influencia de la temperatura de sinterizado, el tamaño del polvo de Nb y la atmosfera de procesado en las propiedades del material.

La caracterización estructural permitió realizar un estudio de la compatibilidad y densificación de las aleaciones. Mediante la caracterización mecánica ha sido posible conocer la dependencia de algunas propiedades del material. El estudio microestructural ha permitido identificar que la fase predominante es la fase  $\beta$ . El análisis de contenido de oxígeno muestra que aleaciones procesadas en una atmósfera de argón presentan un bajo contenido de oxígeno.

Los resultados experimentales obtenidos ponen en evidencia que las aleaciones de Ti-35Nb-10Ta presentan buenas propiedades mecánicas, entre las que destacan el módulo elástico menor que las aleaciones de Ti CP y Ti-6Al-4V y elevada resistencia a la flexión, consiguiendo, en su aplicación como biomateriales, interesantes propiedades.

**Palabras clave:** Titanio; Beta titanio; Contenido de oxígeno; Ti-Nb-Ta

**INFLUENCE OF POWDER METALLURGICAL PROCESSING CONDITIONS IN THE  
MECHANICAL PROPERTIES OF THE Ti-35Nb-10TA ALLOYS**

**ABSTRACT**

In recent years, there has been a development of beta titanium alloys, composed with niobium and tantalum as alloying elements, these elements improve the biocompatibility of the alloys. The aim of this research is an attempt to study the effect of sintering temperature, Nb powder size and processing atmosphere on the material properties of the ternary alloy Ti-35Nb-10Ta manufactured through powder metallurgy process.

The structural characterization was performed to investigate the green density and sinterability of the alloys. The mechanical characterization has allowed investigating the influence of some factors on the alloy properties. The microstructural analysis of the studied alloys has noticed that are composed predominantly with a  $\beta$  phase. The oxygen content analysis shows that the alloys processed on argon atmosphere presents low oxygen content.

The experimental results obtained subjects that the Ti-35Nb-10Ta alloys presents adequate mechanical properties, where among them stands the Young Modulus which is lower than Ti CP and Ti6Al4V and an elevated mechanical resistance, which make them suitable to be employed as biomedical implants.





<b>Título:</b> Formación de nanotubos de TiO <sub>2</sub> mediante anodizado electroquímico en las aleaciones de colada y pulvimetalúrgicas de titanio
<b>Autores:</b> Joan Lario Femenía, Angèlica Amigó Mata, Emilio Francisco Segovia López, Vicente Amigó Borrás
<b>Congreso:</b> VI Congreso de Pulvimetalurgia I Congreso Iberoamericano de Pulvimetalurgia ISBN/ISSN: 978-84-697-3650-0
<b>Fecha de celebración:</b> 09-06-2017

*VI Congreso Nacional de Pulvimetalurgia y I Congreso Iberoamericano de Pulvimetalurgia*

*Ciudad Real 2017. 7, 8 y 9 Junio de 2017*

## **FORMACIÓN DE NANOTUBOS DE TiO<sub>2</sub> MEDIANTE ANODIZADO ELECTROQUÍMICO EN LAS ALEACIONES DE COLADA Y PULVIMETALÚRGICAS DE TITANIO**

**J. Lario, A. Amigó, F. Segovia, V. Amigó**

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA/INSTITUTO DE TECNOLOGÍA DE MATERIALES**

*Camino de Vera s/n, 46022 Valencia  
e-mail: joalafe@posgrado.upv.es;*

### **RESUMEN**

La tasa de osteointegración de los implantes depende de la topografía superficial. La mejora, a corto y largo plazo, de los biomateriales se centra en el desarrollo de aleaciones  $\beta$  Ti, con tratamientos superficiales a escala nanométrica, que mejoren el crecimiento celular, reduzcan el fenómeno de reabsorción ósea y aumenten la vida de los implantes. Este trabajo se centra en el estudio de la formación de nanotubos en aleaciones de TiCP Grado 2 (fase  $\alpha$ ), Ti6Al4V ( $\alpha+\beta$ ) y Ti21Nb ( $\beta$ ). Los nanotubos se han obtenido mediante anodizado electroquímico utilizando un electrolito compuesto por ácido fosfórico y fluoruro sódico. La microscopía electrónica de barrido de emisión de campo ha permitido realizar un estudio del diámetro y espesor de los nanotubos en las aleaciones. La formación de nanotubos depende de la microestructura, de las fases presentes y del voltaje aplicado. Con la formación de fase  $\beta$ , por la mayor adición de elementos betágenos, se reduce el diámetro promedio y se incrementa el voltaje necesario para el colapso de los nanotubos. El análisis EDS ha mostrado una capa de óxido que cubre la superficie y con contenidos de flúor retenido alrededor del 6-10% en peso. El anodizado electroquímico permite obtener un recubrimiento superficial de óxido de titanio con estructura nanotubular, tanto en aleaciones  $\beta$  Ti pulvimetalúrgicas, como en aleaciones  $\alpha$  y  $\alpha+\beta$  obtenidas por colada.

**Palabras clave:** Nanotubos de TiO<sub>2</sub>; Titanio; Anodizado; Beta titanio; Ti6Al4V

### **FORMATION OF TiO<sub>2</sub> NANOTUBES BY ELECTROCHEMICAL ANODIZING IN TITANIUM CAST AND PULVIMETALURGICAL ALLOYS**

#### **ABSTRACT**

The rate of osseous-integration of the implants depends on the surface topography. The improvement, in the short and long term, of biomaterials focuses on the development of  $\beta$  Ti alloys, with surface treatments at nanoscale that improve cell growth, reduce the phenomenon of bone resorption and increase the life of implants. This work focuses on the study of nanotube formation in TiCP Grade 2 ( $\alpha$  phase), Ti6Al4V ( $\alpha+\beta$ ) and Ti21Nb ( $\beta$ ). The nanotubes were obtained by electrochemical anodization using an electrolyte composed of phosphoric acid and sodium fluoride. Field scanning electron microscopy has allowed a study of the diameter and thickness of the nanotubes in the alloys. The formation of nanotubes depends on the microstructure, the phases present and the applied voltage. With the formation of  $\beta$  phase, due to the greater addition of beta-elements, the average diameter is reduced and the voltage required for the collapse of the nanotubes is increased. The EDS analysis has shown an oxide layer which covers the surface and with fluorine content retained around 6-10% in weight. The electrochemical anodization allows obtaining a surface coating of titanium oxide with nanotubular structure, both in powder metallurgy  $\beta$  Ti alloys and in alloys  $\alpha$  and  $\alpha+\beta$  obtained by casting.

1



<b>Título:</b> Desarrollo de aleaciones beta Ti-35Nb-6Mo mediante pulvimetalurgia
<b>Autores:</b> Mauricio Viera Sotillo, Montserrat Haro Rodríguez, Angèlica Amigó Mata, Joan Lario Femenía, Vicente Amigó Borrás
<b>Congreso:</b> VI Congreso de Pulvimetalurgia I Congreso Iberoamericano de Pulvimetalurgia ISBN/ISSN: 978-84-697-3650-0
<b>Fecha de celebración:</b> 09-06-2017

*VI Congreso Nacional de Pulvimetalurgia y I Congreso Iberoamericano de Pulvimetalurgia  
Ciudad Real 2017. 7, 8 y 9 junio de 2017*

## **DESARROLLO DE ALEACIONES BETA Ti-35Nb-6Mo MEDIANTE PULVIMETALURGIA**

**M. Viera<sup>1</sup>, M. Haro<sup>1</sup>, A. Amigó<sup>1</sup>, J. Lario<sup>1</sup>, V. Amigó<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>INSTITUTO DE TECNOLOGÍA DE MATERIALES, UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA*

*Edificio 5E, 2ª Planta, Camino de Vera, s/n, 46022 Valencia, España*

*e-mail: [mauricioviera\\_r@hotmail.com](mailto:mauricioviera_r@hotmail.com), [monharod@upvnet.upv.es](mailto:monharod@upvnet.upv.es),  
[angelica.amigo@gmail.com](mailto:angelica.amigo@gmail.com), [Joan.Lario@zimmerbiomet.com](mailto:Joan.Lario@zimmerbiomet.com),  
[vamigo@mcm.upv.es](mailto:vamigo@mcm.upv.es)*

### **RESUMEN**

Las aleaciones de titanio beta han demostrado un gran potencial para ser utilizadas como biomateriales debido a la extraordinaria combinación de propiedades que ofrecen. Diversos estudios han comprobado la fuerte capacidad del Mo para estabilizar la fase beta del titanio, sin embargo, su biocompatibilidad sigue estando en entredicho. Mientras que el Nb, por su parte, ha demostrado tener excelentes propiedades biocompatibles. En el presente trabajo, se han desarrollado aleaciones beta Ti-35Nb-6Mo (basadas en 15,7% en peso de Mo equivalente) mediante pulvimetalurgia. Dado el carácter refractario de ambos elementos, se ha variado la temperatura de sinterizado (1250°C y 1350°C) y se han mezclado los polvos mecánicamente, buscando mayor homogeneidad de los elementos y mejorar la difusión. Se ha caracterizado la microestructura mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y difracción de electrones retrodispersados (EBSD). Las propiedades mecánicas se estudian a través del módulo elástico, la resistencia a flexión y la microdureza. Los resultados indican que al incrementar la temperatura mejora la difusión, se obtiene mayor cantidad de fase beta y se incrementan levemente las propiedades mecánicas de la aleación. Mientras que la mezcla mecánica, a pesar de promover la homogeneidad de los elementos, las propiedades mecánicas disminuyen considerablemente.

**Palabras clave:** Aleaciones de titanio beta, Ti-Nb-Mo, pulvimetalurgia, microestructura, propiedades mecánicas

### **DEVELOPMENT OF BETA ALLOYS Ti-35Nb-6Mo THROUGH POWDER METALLURGY**

#### **ABSTRACT**

Beta titanium alloys have shown great potential to be used as biomaterials due to the extraordinary combination of properties they offer. Several studies have confirmed Mo's strong capacity to stabilize beta phase in titanium, however, its biocompatibility remains controversial. Whereas Nb, on the other hand, has proved excellent biocompatible properties. In this work, Ti-35Nb-6Mo beta alloys (based on 15.7% Mo equivalent, in weight) have been developed by powder metallurgy. Due to the refractory nature of both elements, the sintering temperature has been varied (1250°C and 1350°C) and the powders have been mechanically mixed to improve the homogeneity of the elements and improve diffusion. The microstructure has been characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and electron backscattered diffraction (EBSD). The mechanical properties are studied through elastic modulus, flexural strength and microhardness. The results indicate that increasing the temperature improves diffusion, a greater amount of beta phase is obtained and slightly increase the mechanical properties of the alloy. While mechanical mixture, despite promoting the homogeneity of the elements, mechanical properties decrease considerably.



<b>Título:</b> Influencia del voltaje en la formación de nanotubos en aleaciones $\alpha$ , $\alpha+\beta$ y $\beta$ de titanio
<b>Autores:</b> J. Lario Femenía, A. Vicente Escuder, A. Amigó Mata, E. Francisco Segovia López, V. Amigó Borrás
<b>Congreso:</b> XXXIV Congreso Anual de la Sociedad Española de Ingeniería Biomédica (CASEIB 2016) ISBN/ISSN: 978-84-9048-531-6
<b>Fecha de celebración:</b> 25–11–2016

XXXIV Congreso Anual de la Sociedad Española de Ingeniería Biomédica, Valencia, 23, 24 y 25 de Noviembre de 2016

## **Influencia del voltaje en la formación de nanotubos en aleaciones $\alpha$ , $\alpha+\beta$ y $\beta$ de titanio**

J. Lario Femenía<sup>1</sup>, A. Vicente Escuder<sup>1</sup>, A. Amigó Mata<sup>1</sup>, E. Francisco Segovia López<sup>1</sup>, V. Amigó Borrás<sup>1</sup>

<sup>1</sup> UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA, DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA Y DE MATERIALES. Camino de Vera s/n, 46022 Valencia. joalafe@posgrado.upv.es

### **Resumen**

*En los últimos años, se ha incrementado el interés en los tratamientos superficiales de las prótesis metálicas para mejorar la osteointegración. 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.*

*Este artículo se centra en la evaluación de la influencia del voltaje, en el anodizado electroquímico, y su efecto en la obtención de nanotubos en la superficie de aleaciones de Ti CP Grado 2 (fase  $\alpha$ ), Ti-6Al-4V ELI ( $\alpha+\beta$ ) y Ti-35Nb-10Ta ( $\beta$ ).*

*La caracterización estructural ha permitido realizar un estudio de la evolución del diámetro de los nanotubos en las diferentes aleaciones estudiadas. Se ha observado que la formación de nanotubos depende de la microestructura, de las fases presentes y del voltaje aplicado. El análisis EDS ha mostrado que el anodizado electroquímico ha producido una capa de óxido que cubre toda la superficie, pudiéndose detectar contenidos de flúor, en porcentaje másico, alrededor del 7-9%.*

*Los resultados experimentales obtenidos ponen en evidencia que el anodizado electroquímico es capaz de obtener, de forma rápida y con reducido coste, una capa superficial de óxido de titanio con estructura nanotubular. Estas superficies, como indican expertos que se mencionan en este artículo, mejoran el crecimiento celular y óseo.*

### **1. INTRODUCCIÓN**

La mayoría de los implantes fallan porque se pierde la interfase entre el implante y el hueso, sugiriendo que existe una deficiente osteointegración que contribuye a su fallo [1]. L. Bjursten et al resaltaron la importancia de incrementar la unión del implante al hueso, dado que la vida media de un implante ortopédico está comprendido entre los 10-15 años, que implica que los pacientes deben someterse a dificultosas operaciones de revisión, con largos periodos de rehabilitación [1]. La principal problemática en la sustitución de una prótesis es que el hueso receptor se encuentra más deteriorado, presentando menores tasas de osteointegración. Como consecuencia es importante desarrollar nuevos materiales y tratamientos superficiales con mayores tasas de osteointegración, ya que aumentará la vida útil, mejorará la biocompatibilidad y pospondrá las revisiones quirúrgicas.

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 de presentar una elevada biocompatibilidad. Las aleaciones de titanio presentan un módulo elástico y una densidad menor que los aceros inoxidable o las aleaciones de Co-Cr utilizadas como biomateriales. Se disminuye así un posible efecto de atrofia o reabsorción ósea en el hueso cercano al biomaterial implantado [2, 3]. Entre las aleaciones de titanio las  $\beta$  presentan un módulo elástico más cercano al del hueso, excelente resistencia mecánica, elevada resistencia a la corrosión, además, están compuestas por elementos biocompatibles que no causan efectos tóxicos y tienen una elevada adhesión celular [4, 5].

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 la superficie del implante. Para poder alcanzar la integración son necesarios varios meses. La mejora, a corto y largo plazo, de la osteointegración es función, entre otros factores, del material y la topografía superficial. En los últimos años se ha incrementado el interés en los tratamientos superficiales, de las prótesis metálicas, para mejorar la osteointegración [6-8]. Dentro de estos se encuentran, ampliamente utilizadas en las aleaciones de titanio, las técnicas que permiten producir una capa de óxido. 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 puede ser sometido a tratamientos electroquímicos para la modificación de su superficie. Este se puede realizar a través de una reacción de oxidación-reducción, producida por una diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo [9]. La oxidación electroquímica con electrolitos que contiene iones de flúor, está centrando el interés de los investigadores, ya que permite obtener, de forma rápida y con reducido coste, una capa superficial, con estructura nanotubular, de óxido de titanio o de otro metal de transición [10].

El objetivo de este artículo ha sido obtener, mediante la técnica de anodizado electroquímico, nanotubos en tres tipos de aleaciones de titanio, estudiándose la influencia de la microestructura de la aleación y el voltaje aplicado en la morfología de los nanotubos.

### **2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

Se empleó Ti CP Grado 2 suministrado por Kovarex S.L., Ti6Al4V ELI suministrado por Carpenter Technology

<b>Título:</b> Effect of Ta, Nb Content and Sintering Temperature on the Microstructure, Mechanical Properties and Sinterability of Ti-Nb-Ta Alloys
<b>Autores:</b> Joan Lario Femenía, Angèlica Amigó Mata, Vicente Amigó Borrás
<b>Congreso:</b> World PM2016 Congress & Exhibition ISBN/ISSN: 978-1-899072-48-4
<b>Fecha de celebración:</b> 13–10–2016

World PM2016 Congress and exhibition Hamburg Germany October 2016

WP1603284539

## **EFFECT OF Ta, Nb CONTENT AND SINTERING TEMPERATURE ON THE MICROSTRUCTURE, MECHANICAL PROPERTIES AND SINTERABILITY OF Ti-Nb-Ta ALLOYS**

**J. Lario Femenía, A. Amigó Mata<sup>1</sup>, V. Amigó Borrás<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA, INSTITUT DE TECNOLOGIA DE MATERIALS. Camí de Vera s/n, 46022 València.  
joalafe@posgrado.upv.es, anamma@upvnet.upv.es, vamigo@mcm.upv.es

### **ABSTRACT**

In recent years there have been developed various ternary and quaternary titanium alloys to improve long term performance of biomedical implants. These alloying elements have difficult diffusion due to its refractory nature. The aim of this investigation is an attempt to study the effect of control factors on the response variables by using Design of Experiments (DOE) methodology. A combined technique using a DOE matrix with three factors, two levels for each factor and analysis of variance was employed to investigate the contribution and effects on the flexural strength and Young's Modulus of these titanium alloys. The structural, mechanical and microstructure test were performed to characterize the Ti-Nb-Ta alloys. The results revealed that the control factors had significant effect to obtain Beta Titanium alloys. The studied alloys present lower Young's Modulus than Ti CP and Ti-6Al-4V, with good mechanical properties, being interesting as biomaterials.

**Keywords:** Ti-Nb-Ta, Powder Metallurgy, sintering, bending strength, Young's Modulus, Beta Titanium alloys.

<b>Título:</b> Efecto del contenido de Nb y Ta en la microestructura, propiedades mecánicas y densificación de las aleaciones Ti-xNb-yTa
<b>Autores:</b> Joan Lario Femenía, Angèlica Amigó Mata, Vicente Amigó Borrás, Emilio Francisco Segovia López
<b>Congreso:</b> XIV Congreso Nacional de Materiales
<b>Fecha de celebración:</b> 8-06-2016

**EFFECTO DEL CONTENIDO DE Nb Y Ta EN LA  
MICROESTRUCTURA, PROPIEDADES MECÁNICAS Y  
DENSIFICACIÓN DE LAS ALEACIONES  
Ti-XNb-YTa**

**EFFECT OF Nb CONTENT AND Ta CONTENT ON THE  
MICROSTRUCTURE, MECHANICAL PROPERTIES AND  
DENSIFICATION OF Ti-XNb-YTa ALLOYS.**

*J. Lario Femenía, A. Amigó Mata<sup>1</sup>, V. Amigó Borrás<sup>1</sup>, E. Francisco Segovia López<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA, DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA Y DE MATERIALES. Camino de Vera s/n, 46022 Valencia.  
*joalafe@posgrado.upv.es, anamma@upvnet.upv.es, vamigo@mcm.upv.es, fsegovia@mcm.upv.es*

**RESUMEN**

En los últimos años se han ido desarrollando diferentes aleaciones de titanio que entre otras propiedades mejorarán la biocompatibilidad de éstas. Por ello, se han utilizado el niobio y el tantalio como elementos de adición al titanio. Sin embargo, estos materiales, por su carácter refractario presentan una difícil difusión entre sí y con el titanio.

Este trabajo se ha centrado en la fabricación de aleaciones ternarias Ti-XNb-YTa por vía pulvimetalúrgica, estudiándose la influencia del contenido de Nb y Ta en las propiedades del material. Las muestras se fabricaron con una mezcla inicial de polvos elementales, seguido de una compactación uniaxial en frío a 600 MPa y finalmente fueron densificadas mediante sinterizado en alto vacío a 1250 °C.

La caracterización estructural permitió realizar un estudio de la compactabilidad y densificación de las aleaciones, observándose que a medida que se aumenta el porcentaje de elementos aleantes, en su composición, se incrementa la porosidad residual tras el sinterizado. Mediante la caracterización mecánica, en función de su composición, ha sido posible conocer la dependencia de algunas de las propiedades del material. El estudio microestructural ha permitido identificar que la fase predominante en las aleaciones es la fase  $\beta$ , con una falta de difusión que le confiere una importante heterogeneidad microestructural. El análisis en línea EDS ha mostrado una falta de difusión muy notable entre elementos en zonas donde el tamaño de las partículas elementales, de niobio o tantalio, eran superior al tamaño medio. Los resultados experimentales obtenidos ponen en evidencia que las aleaciones ternarias Ti-XNb-YTa presentan buenas propiedades mecánicas, entre las que destacan una elevada resistencia a la flexión y un módulo elástico menor que las aleaciones Ti CP (grado 2) y Ti-6Al-4V (grado 5), consiguiendo, en su aplicación como biomateriales, interesantes propiedades.

**ABSTRACT**

In recent years there have been developed various titanium alloys, among other properties, improved biocompatibility of these. Therefore we have used both niobium and tantalum as elements in addition to titanium. However, these elements, for its refractory nature, present difficult diffusion among themselves and with titanium.

This work has focused on the manufactures of the Ti-XNb-YTa ternary alloys through powder processing techniques, studying the influence of Nb and Ta content on the properties of the material. Samples were obtained with initial mixing of elemental powders, followed by an uniaxial cold pressing with a pressure of 600 MPa and finally were sintered at high vacuum at 1250 °C. The structural characterization allowed the development of a study on the compaction process and the densification of the alloys. The mechanical characterization, depending on its composition, was studied to know the influence of some of the properties of the material. The microstructure study has allowed identifying that the predominant phase present in the alloys is the  $\beta$  phase, with a lack of diffusion which confers an important microstructural heterogeneity. The EDX line profile has shown a poor diffusion between elements on areas where elemental particle size, of Nb or Ta, were bigger than the mean size. The results show that Ti-XNb-YTa ternary alloys have good mechanical properties, among which stand a high flexural strength and lower Young's Modulus than Ti CP and Ti-6Al-4V, being interesting as biomaterials.

**Palabras clave (Keywords):** Aleaciones de titanio, Ti-Nb-Ta, Pulvimetalurgia, sinterización, resistencia a flexión (Titanium alloys, Ti-Nb-Ta, Powder Metallurgy, sinterization, bending strength)

<b>Título:</b> Efecto del contenido de Nb y de la temperatura de sinterizado en la microestructura, propiedades mecánicas y sinterabilidad de las aleaciones Ti-XNb-10Ta
<b>Autores:</b> Joan Lario Femenía, Angèlica Amigó Mata, Vicente Amigó Borrás
<b>Congreso:</b> V Congreso Nacional de Pulvimetalurgia ISBN 978-84-606-9427-4
<b>Fecha de celebración:</b> 1-Julio-2015

**EFFECTO DEL CONTENIDO DE Nb Y DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZADO EN LA MICROESTRUCTURA, PROPIEDADES MECÁNICAS Y SINTERABILIDAD DE LAS ALEACIONES Ti-XNb-10Ta**

**EFFECT OF Nb CONTENT AND SINTERING TEMPERATURE ON THE MICROSTRUCTURE, MECHANICAL PROPERTIES AND SINTERABILITY OF Ti-XNb-10Ta ALLOYS.**

*J. Lario Femenía, A. Amigó Mata<sup>1</sup>, V. Amigó Borrás<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA, INSTITUT DE TECNOLOGIA DE MATERIALS. Camí de Vera s/n, 46022 València.*

*joalafe@posgrado.upv.es, anamma@upvnet.upv.es, vamigo@mcm.upv.es*

**RESUMEN**

En los últimos años se han venido desarrollando diferentes aleaciones que entre otras propiedades mejoraran la biocompatibilidad de éstas. Por ello se han utilizado tanto el niobio como el tantalio como elementos de adición al titanio. Sin embargo, estos materiales, por su carácter refractario presentan una difícil difusión entre si y con el titanio.

Este trabajo se ha centrado en la fabricación de aleaciones ternarias Ti-XNb-10Ta por vía pulvimetalúrgica, estudiándose la influencia del contenido de Nb y la temperatura de sinterizado en las propiedades del material. Las muestras se fabricaron con una mezcla inicial de polvos elementales, seguido de una compactación uniaxial en frío a 600 MPa y finalmente fueron densificadas mediante sinterizado, a dos temperaturas diferentes, en alto vacío. La caracterización estructural permitió realizar un estudio de la compactabilidad y sinteribilidad de las aleaciones. Mediante la caracterización mecánica, en función de su composición y temperatura de sinterizado, ha sido posible conocer la dependencia de algunas de las propiedades del material. El estudio microestructural ha permitido identificar las fases presentes en la aleación, su composición y homogeneidad, pudiéndose relacionar la información microestructural con las propiedades mecánicas de las aleaciones fabricadas. Los resultados experimentales obtenidos ponen en evidencia que las aleaciones ternarias Ti-XNb-10Ta presentan un módulo elástico menor que las aleaciones Ti CP (grado 2) y Ti-6Al-4V (grado 5), consiguiendo, en su aplicación como biomateriales, interesantes propiedades.

**ABSTRACT**

In recent years there have been developed various alloys, among other properties, improved biocompatibility of these. Therefore we have used both niobium and tantalum as elements in addition to titanium. However, these elements, for its refractory nature, present difficult diffusion among themselves and with titanium.

This work has focused on the manufactures of the Ti-XNb-10Ta ternary alloys through powder processing techniques, studying the influence of Nb content and the sintering temperature on the properties of the material. Samples were obtained with initial mix of elemental powders, followed by an uniaxial cold pressing with a pressure of 600 MPa and finally were sintered, at