



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES

Máster en Ingeniería Industrial

**MÁSTER EN INGENIERÍA INDUSTRIAL**  
**ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES**  
**UNIVERSIDAD DE VALLADOLID**

**TRABAJO FIN DE MÁSTER**

**Investigación del Proceso Metalúrgico  
de Conformado Láser para el desarrollo  
de Implantes de Titanio Grado 23.  
Mejora de la resistencia a la Corrosión y  
de la Osteointegración**

Autor: Federico González Díez

Tutor 1: Alberto Sánchez Lite

Tutor 2: Cristina García Cabezón

Valladolid, Julio, 2022





## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradecer a mi tutora del proyecto Cristina García Cabezón, su gran implicación y ayuda que han llevado a la culminación de este trabajo, así como su paciencia durante todos estos meses. También dar las gracias a Celia y Clara por haberme ayudado en las investigaciones y haber compartido grandes momentos con ellas.

A mi familia por supuesto. Mis padres Federico y Begoña por proporcionarme todo aquello que he necesitado y que siempre me han apoyado de forma incondicional a lo largo de esta aventura. Pero, sobre todo, agradezco a mi madre la ayuda, el empuje y la paciencia que durante estos años ha demostrado. Este proyecto se lo dedico a ella.

A mi hermano Jorge por estar en los buenos y malos momentos.

Gracias.



## RESUMEN

Con la evolución de las nuevas tecnologías de fabricación surge la necesidad de conocer el comportamiento en servicio de la aleación de  $Ti_6Al_4V$  fabricado mediante procesos de fabricación aditiva desarrollados en los últimos años, como es el caso de la técnica SLM y EBM, especialmente lo relativo a su resistencia a la corrosión y biocompatibilidad pensando en su uso para aplicaciones biomédicas. Trataremos de conocer sus principales características en cuanto a propiedades mecánicas y microestructurales y, por último, se analizará su comportamiento frente a la corrosión. También se estudiará la deposición de un recubrimiento especial de hidroxiapatita sobre la superficie de las muestras con el fin de mejorar las propiedades de biocompatibilidad y osteointegración del implante. Se realizará la caracterización del recubrimiento de hidroxiapatita y se realizarán los ensayos de biocompatibilidad para garantizar que las muestras pueden incorporarse a un organismo sin causar ningún tipo de daño.

## PALABRAS CLAVE

$Ti_6Al_4V$ , fabricación aditiva, biocompatibilidad, Hidroxiapatita, SLM, EBM

## ABSTRACT

With the evolution of the technologies, we will focus on the service behavior of the  $Ti_6Al_4V$  manufactured by additive manufacturing process developed in recent years, such as SLM and EBM technology for biomedical applications. We will try to know its characteristics in terms of mechanical properties and finally, its behaviour against corrosion will be analyzed. The addition of a special Hydroxyapatite coating on the surface of the samples will also be studied in order to improve the biocompatibility and osseointegration properties of the implant. In short, the characterization of the Hydroxyapatite coating will be carried out and biocompatibility to guarantee that the samples can be incorporated into an organism without causing damage.

## KEY WORDS

$Ti_6Al_4V$ , additive manufacturing, biocompatibility, Hydroxyapatite, SLM, EBM





<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	<b>3</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>4</b>
<b>PALABRAS CLAVE</b> .....	<b>4</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>4</b>
<b>KEY WORDS</b> .....	<b>4</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>11</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	<b>16</b>
<b>ÍNDICE DE ABREVIATURAS</b> .....	<b>17</b>
<b>1. TITANIO Y LA ALEACIÓN Ti6Al4V</b> .....	<b>20</b>
<b>1.1. Introducción</b> .....	<b>20</b>
<b>1.2. Propiedades del Titanio</b> .....	<b>22</b>
<b>1.3. Clasificación de las aleaciones</b> .....	<b>26</b>
<b>1.4. Aleación Ti6Al4V</b> .....	<b>31</b>
1.4.1. Transformaciones de fase en la aleación Ti6Al4V .....	34
1.4.1.1. Transformación sin difusión. Microestructura martensítica .....	35
1.4.1.2. Transformación sin difusión y transformaciones por procesos difusionales. Microestructura transformación masiva ( $\alpha_m$ ) .....	36
1.4.1.3. Transformación controlada por procesos de difusión. Microestructura laminar tipo Windmännstätten .....	38
1.4.1.3.1. Límite de grano alotriomórfico $\alpha$ .....	38
1.4.1.3.2. Morfología $\alpha$ primaria ( $\alpha_p$ ) .....	39
1.4.1.3.3. Microestructura laminar tipo Widmanstätten $\alpha$ .....	39
1.4.2. Microestructuras de la aleación Ti6Al4V .....	40
1.4.2.1. Microestructura equiaxial o globular .....	41
1.4.2.2. Microestructura bimodal o dúplex .....	41
1.4.2.3. Microestructura martensítica $\alpha'$ .....	43
1.4.2.4. Microestructura laminar tipo Windmännstätten $\alpha$ .....	43
1.4.2.4.1. Microestructura Widmanstätten $\alpha$ fina .....	44
1.4.2.4.2. Microestructura Widmanstätten $\alpha$ gruesa .....	45
<b>2. FUNDAMENTOS DE LA CORROSIÓN</b> .....	<b>47</b>
<b>2.1. Introducción</b> .....	<b>47</b>
<b>2.2. Clasificación de los tipos de corrosión</b> .....	<b>48</b>
<b>2.3. Tipos de corrosión</b> .....	<b>49</b>
2.3.1. Corrosión generalizada o uniforme .....	49
2.3.2. Corrosión galvánica .....	50
2.3.2. Corrosión por picaduras .....	51
2.3.3. Corrosión por fisuras o resquicios .....	52



2.3.4. Corrosión intergranular. ....	53
2.3.5. Corrosión por erosión. ....	53
2.3.6. Corrosión bajo tensión. ....	53
<b>2.4. Pasivación. ....</b>	<b>54</b>
2.4.1. Curvas de polarización anódica. ....	54
<b>3. FABRICACIÓN ADITIVA (Additive Manufacturing/AM). ....</b>	<b>57</b>
<b>3.1. Introducción. ....</b>	<b>57</b>
<b>3.2. Ventajas y desventajas de las tecnologías de AM. ....</b>	<b>58</b>
<b>3.3. Clasificación de los procesos de fabricación aditiva (AM). ....</b>	<b>60</b>
<b>3.4. Fusión de lecho de polvo (Powder Bed Fusion, PBF).....</b>	<b>62</b>
3.4.1. Electro-Beam Selective Melting (EBM).....	64
3.4.1.1. Proceso de manufactura aditiva mediante EBM. ....	66
3.4.1.2. Descripción del proceso.....	67
3.4.3. Selective Laser Melting (SLM).....	68
3.4.3.1. Descripción del proceso.....	68
3.4.3.1.1. Fabricación del polvo metálico de la aleación Ti6Al4V. ....	72
<b>3.5. Principales parámetros de fabricación de las técnicas AM. ....</b>	<b>74</b>
3.5.1. Parámetros de fabricación en AM. ....	75
3.5.1.1. Influencia de la velocidad del láser. ....	75
3.5.1.2. Influencia de la densidad de energía. ....	78
3.5.1.3. Influencia de la dirección de fabricación. ....	81
3.5.1.4. Influencia de la anchura del cordón de deposición. ....	83
3.5.2. Influencia de los parámetros del láser.....	84
3.5.2.1. Influencia de la potencia del láser ....	84
3.5.2.2. Otros parámetros de láser. ....	84
<b>3.6. Diferencias entre la técnica SLM y EBM.....</b>	<b>85</b>
<b>3.7. Ti6Al4V en AM (Aditive Manufacturing).....</b>	<b>87</b>
3.7.1. Efectos de las propiedades principales en muestras de Ti6Al4V fabricadas por AM. ....	88
3.7.1.1. Porosidad. ....	88
3.7.1.2. Tensiones residuales.....	89
3.7.1.3. Anisotropía.....	90
3.7.2. Propiedades mecánicas de las aleaciones de titanio procesadas por SLM y EBM. ....	91
3.7.2.1. Propiedades mecánicas de las aleaciones procesadas por la técnica SLM.....	92
3.7.2.2. Propiedades mecánicas de las aleaciones procesadas por la técnica EBM. ....	96
3.7.3. Dureza de las muestras de Ti6Al4V mediante EBM/SLM. ....	97
3.7.4. Resistencia a la fatiga. ....	98
3.7.5. Características Microestructurales de las técnicas SLM y EBM.....	99
3.7.5.1. Características microestructurales de las aleaciones procesadas por la técnica EBM. ....	101
3.7.6. Tratamientos térmicos post-fabricación. ....	103
3.7.6.2. Tratamiento térmico de recocido. ....	104
3.7.6.2.1. Crecimiento de grano.....	108
3.7.6.3. Tratamiento térmico HIP. ....	109
3.7.6.4. Tratamiento térmico de solución más envejecimiento. ....	110
3.7.7. Tratamientos superficiales aplicados a las muestras. ....	111



3.7.8. Resistencia frente a la corrosión. ....	112
3.7.9. Biocompatibilidad de la aleación Ti6Al4V. ....	113
<b>4. BIOMATERIALES. ....</b>	<b>116</b>
4.1. Definición. ....	116
4.2. Biocompatibilidad. ....	116
4.3. Propiedades exigibles a biomateriales. ....	117
4.3.1. Propiedades Físicas. ....	118
4.3.2. Propiedades Químicas. ....	118
4.3.3. Propiedades Mecánicas. ....	118
4.4. Tipos de biomateriales. Clasificación. ....	119
4.5. El titanio como biomaterial. ....	121
4.6. Limitaciones del Titanio para implantes. ....	122
4.7. Tratamientos aplicables a las superficies de los biomateriales. ....	122
4.7.1. Mejora de la biocompatibilidad mediante recubrimientos superficiales de hidroxiapatita. ....	123
4.7.1.1. Recubrimiento de Hidroxiapatita (HA). ....	124
4.7.2. Conceptos básicos de los recubrimientos de Hidroxiapatita. ....	125
4.7.3. Propiedades de los recubrimientos de Hidroxiapatita. ....	125
4.7.3.1. Propiedades Mecánicas. ....	125
4.7.3.2. Propiedades Biológicas. ....	126
4.7.3.3. Propiedades Eléctricas. ....	126
4.7.4. Métodos de deposición de recubrimientos de HA. ....	127
<b>5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL. ....</b>	<b>129</b>
5.1. Muestras de Ti6Al4V. ....	129
5.1.1. Descripción de las muestras. ....	129
5.1.2. Fabricación de las muestras. ....	130
5.2. Preparación metalográfica de las muestras. ....	132
5.2.1. Corte de las muestras. ....	132
5.2.1.1. Tronzadora. ....	133
5.2.1.2. Cortadora de Precisión. ....	133
5.2.2. Empastillado. ....	134
5.2.2.1. Taladro roscado en probeta empastillada. ....	135
5.2.3. Etapas de desbaste y pulido. ....	136
5.2.4. Limpieza. ....	138
5.3. Caracterización microestructural. ....	138
5.3.1. Microscopía óptica. ....	138
5.3.1.1. Medida de la porosidad residual de las muestras. ....	138
5.3.1.2. Equipo análisis de imagen. ....	139
5.3.1.3. Procedimiento de mediante análisis de imagen. ....	140
5.3.2. Medida del contenido de las fases $\alpha$ y $\beta$ de las muestras. ....	145
5.3.3. Ataque químico con reactivo de Kroll. ....	145
5.3.4. Análisis microestructural por Microscopía Electrónica de barrido SEM. ....	146
5.3.5. Análisis por difracción rayos X. ....	147





<b>5.4. Caracterización mecánica.....</b>	<b>149</b>
5.4.1. Ensayo Macro dureza. ....	149
5.4.2. Ensayo Micro dureza. ....	150
<b>5.5. Ensayos de corrosión. ....</b>	<b>151</b>
5.5.1. Medio fisiológico PBS. ....	151
5.5.2. Montaje de la celda electroquímica. ....	152
5.5.3. Ensayo de potencial a circuito abierto (OCP).....	153
5.5.4. Ensayo de polarización anódica (PA). ....	154
5.5.5. Ensayo de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica .....	155
<b>5.6. Técnicas de generación de recubrimientos. ....</b>	<b>159</b>
5.6.1. Deposición mediante métodos biomiméticos. ....	159
5.6.1.1. Preparación de la disolución.....	160
5.6.1.2. Proceso experimental. ....	160
5.6.2. Deposición electroquímica de HA. ....	161
5.6.2.1. Preparación de las muestras de Ti6Al4V .....	161
5.6.2.2. Preparación del electrolito precursor de HA. ....	161
5.6.2.3. Electrodeposición de HA.....	161
5.6.3. Tratamiento alcalino posterior a la deposición. ....	164
<b>5.7. Ensayos de Biocompatibilidad. ....</b>	<b>164</b>
5.7.1. Protocolo de ensayo. ....	164
5.7.1.1. Objetivo .....	165
5.7.1.2. Materiales .....	165
5.7.1.3. Protocolo Ensayos Biocompatibilidad para tiempos de 1, 3 y 7 días. ....	165
5.7.1.3.1. Procedimiento experimental. ....	165
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. ....</b>	<b>172</b>
<b>6.1. Caracterización Microestructural. ....</b>	<b>172</b>
6.1.1. Preparación de las muestras. ....	172
<b>6.2. Análisis por microscopía óptica (Análisis de imagen). ....</b>	<b>173</b>
6.2.1. Muestras de Ti6Al4V en estado de pulido. ....	173
6.2.2. Medida de la porosidad de las probetas de Ti6Al4V. ....	174
6.2.3. Análisis microestructural de las probetas de Ti6Al4V. ....	177
6.2.4. Análisis del contenido en fases $\alpha$ y $\beta$ mediante análisis de imagen. ....	182
<b>6.3. Análisis por microscopía electrónica de barrido con microanálisis (SEM).....</b>	<b>183</b>
<b>6.4. Análisis mediante Difracción Rayos X. ....</b>	<b>187</b>
<b>6.5. Caracterización Mecánica.....</b>	<b>188</b>
6.5.1. Análisis macro dureza y micro dureza. ....	188
<b>6.6. Ensayos de Corrosión. ....</b>	<b>189</b>
6.6.1. Ensayos de potencial a circuito abierto (OCP).....	189
6.6.2. Ensayo de polarización anódica (PA). ....	192
6.6.3. Ensayo de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).....	196
<b>6.7. Recubrimiento de Hidroxiapatita.....</b>	<b>200</b>
6.7.1. Recubrimiento de Hidroxiapatita mediante métodos biomiméticos. ....	200
6.7.2. Recubrimiento de Hidroxiapatita mediante deposición electroquímica.....	201



**Universidad de Valladolid**

6.7.2.1. Análisis de la Hidroxiapatita a través de Difracción Rayos X. ....	201
6.7.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). ....	202
6.7.3.1.1. Muestra Pulvimetalurgica. ....	202
6.7.2.2. Muestra Deformada plásticamente. ....	205
6.7.2.3. Muestra número 1 fabricada mediante AM. ....	210
6.7.2.4. Muestra número 3 fabricada mediante AM. ....	214
6.7.2.5. Muestra número 7 fabricada mediante AM. ....	218
<b>6.8. Ensayos Biocompatibilidad.....</b>	<b>225</b>
6.8.1. Ensayo de Alamar Blue o Actividad Metabólica. ....	225
6.8.2. Ensayo Live and Dead. ....	228
<b>7. CONCLUSIONES. ....</b>	<b>231</b>
<b>8. BIBLIOGRAFÍA. ....</b>	<b>235</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Tabla periódica subdivida en bloques según su capa valencia. ....	22
Figura 1.2. Evaluación del módulo elástico en función de la temperatura para distintas aleaciones de metales	23
Figura 1.3. Posición del diámetro atómico del Ti con respecto a otros elementos de la tabla periódica [6]. ....	26
Figura 1.4. Elementos estabilizadores en función de la fase que se elija .....	27
Figura 1.5. Elementos aleantes para las distintas fases del Titanio [1] .....	27
Figura 1.6. Diagrama de equilibrio del titanio con un elemento $\alpha$ estabilizante [2]. .....	28
Figura 1.7. Diagrama de equilibrio del titanio con un elemento $\beta$ - estabilizante. ....	29
Figura 1.8. Características principales de los tipos de aleaciones de titanio [7] .....	31
Figura 1.9. Diagrama de fases Ti-Al. ....	32
Figura 1.10. Diagrama de fase Ti-V. [2]. ....	32
Figura 1.11. Las relaciones de Burgers en las aleaciones de Titanio. [7]. ....	34
Figura 1.12. (a) Microestructura $\alpha'$ con una tasa de enfriamiento de más de 525°C/s en Ti6Al4V; (b) transformación masiva $\alpha_m$ obtenida con una tasa de enfriamiento entre 20-410 °C/s en Ti6Al4V. [7,9]. .....	36
Figura 1.13. Diagrama de fases de la aleación Ti6Al4V según las velocidades de enfriamiento y la microestructura resultante. ....	37
Figura 1.14. Micrografía TEM de la transformación masiva $\alpha_m$ con granos dislocadas en una aleación Ti6Al4V[7] .....	38
Figura 1.15. Secuencia de los procesos de difusión controlada durante el proceso de enfriamiento a bajas velocidades [7]. ....	39
Figura 1.16. Microestructura equiaxial “mil-annealed”.....	41
Figura 1.17. Microestructura bimodal típica en Ti6Al4V.....	42
Figura 1.18. Tratamiento térmico de recocido a 970°C durante 10min y enfriamiento al aire para conseguir la microestructura bimodal en Ti6Al4V. [9]. ....	43
Figura 1.19. Microestructura martensítica $\alpha'$ típica del Ti6Al4V.. [3,6].....	43
Figura 1.20. Proceso para obtener la microestructura Windmännstatten fina [40]. ....	44
Figura 1.21. Microestructura tipo Windmännstatten $\alpha$ fina. ....	44
Figura 1.22. Proceso de obtención de la microestructura Windmännstatten gruesa .....	45
Figura 1.23. Microestructura tipo Windmännstatten $\alpha$ gruesa tras enfriamiento en horno [10].....	45
Figura 2.1. Elementos con diferentes electroegatividades de la tabla periódica. ....	47
Figura 2.2. Pila electroquímica. [11,12] .....	49
Figura 2.3. Corrosión galvánica [13] .....	50
Figura 2.4. Corrosión por picaduras [16].....	51
Figura 2.5. Corrosión en grietas. ....	52
Figura 2.6. Corrosión generada por erosión de un fluido.....	53
Figura 2.7. Resumen de los tipos de corrosión explicadas anteriormente [15]. ....	54
Figura 2.8. Curva de polarización anódica [14]. ....	55
Figura 3.1. Esquema de los procesos de fabricación aditiva [17]. ....	57
Figura 3.2. Proceso descriptivo para elaborar una pieza metálica mediante tecnología AM para el proceso SLM [10]. ....	63
Figura 3.3. Microestructura típica de los procesos LBPF en la dirección de construcción(b,c) y en el plano vertical de construcción(a) [49]. ....	64
Figura 3.4. Esquema de un sistema EBM [10]. ....	66
Figura 3.5. Descripción general del proceso de DMLS. [23]. ....	69

Figura 3.6. Esquema del proceso de fabricación DMLS con los principales elementos: repartidor polvo, cabezal láser, plataforma fabricación, etc. .... 69

Figura 3.7. Imágenes de diferentes tamaños de polvos de Ti obtenidos mediante atomización por gas. [25]. ... 70

Figura 3.8. Esquema del proceso de fabricación SLM. Izquierda, el depósito sube para suministrar el polvo metálico, el rodillo reparte una fina capa de polvo sobre la bandeja de fabricación, que es procesada por láser. A la derecha, detalle de la fusión del polvo metálico por el láser en cada capa. .... 70

Figura 3.9. Espesor de la capa de polvo metálico antes de la fusión por láser, donde existen huecos entre las partículas esféricas [25] ..... 71

Figura 3.10. Proceso de obtención de polvo de Ti6Al4V mediante atomización por plasma. .... 72

Figura 3.11. Proceso de obtención de polvo de Ti6Al4V mediante atomización por gas [37]. .... 73

Figura 3.12. Influencia de los parámetros de la técnica SLM para la obtención de muestras. [43]. .... 75

Figura 3.13. Micrografías SEM de una pieza de Ti6Al4V; a) Dirección vertical de fabricación; b) Superficie lateral; c) Dirección vertical con una velocidad de láser de 300 mm/s; d) Velocidad de láser de 500 mm/s; e) Velocidad de láser de 1100 mm/s; f) Velocidad de 1300mm/s. [26]. .... 76

Figura 3.14. Influencia de la densidad de energía en la porosidad y su microestructura [26]. .... 79

Figura 3.15. Relación entre la densidad de energía, porosidad de la muestra y velocidad de escaneo [26]. ..... 80

Figura 3.16. Valores del espesor de los listones de  $\alpha$  en función del tiempo de envejecimiento y la temperatura. [10]. .... 81

Figura 3.17. Parámetros principales de la dirección de escaneo. .... 81

Figura 3.18. Principales direcciones de escaneo utilizadas en las técnicas SLM y EBM. De izquierda a derecha. a) Dirección de escaneo unidireccional; b) Dirección de escaneo unidireccional y cruzada; c) Trayectorias diferentes de fabricación [33]. .... 82

Figura 3.19. Vista del plano general XY con una dirección de escaneo unidireccional en zig-zag [33]. .... 82

Figura 3.20. Granos columnares vistos en el plano general XZ según la dirección de escaneo unidireccional en zig-zag [33]. .... 83

Figura 3.21. Efectos de la porosidad en una muestra de Ti6Al4V fabricada por EBM. A la izquierda, poros producidos por gas; a la derecha, poros producidos por falta de fusión [32]. .... 89

Figura 3.22. Comportamiento anisotrópico de piezas de Ti6Al4V producidas por AM sujetos a esfuerzos aplicados a lo largo de (a) direcciones horizontales y (b) direcciones longitudinales [10]. .... 90

Figura 3.23. Propiedades mecánicas de las muestras de Ti6Al4V antes y después del tratamiento térmico para aliviar tensiones residuales [26]. .... 93

Figura 3.24. Valores máximos y mínimos de las propiedades mecánicas de la resistencia a la tracción en función del grado de porosidad de las muestras de Ti6Al4V con y sin tratamiento térmico de recocido a 850°C [35]. .... 95

Figura 3.25. Comparación de las propiedades mecánicas para la técnica SLM con diferentes tratamientos térmicos [50]. .... 96

Figura 3.26. Microestructura de una muestra fabricada mediante EBM: a) Corte de una sección en los planos generales de la máquina; b) Plano YZ paralelo a la dirección construcción con una microestructura laminar tipo Widmanstätten. .... 96

Figura 3.27. Resultados de dureza para unas muestras de Ti6Al4V antes y después del recocido. A la izquierda, en la sección perpendicular a la deposición (Plano XZ); a la derecha en la sección paralela a la deposición (Plano YZ) [43]. .... 97

Figura 3.28. Microestructuras resultantes de las técnicas EBM, DMLS y el forjado para la aleación de Ti6Al4V [39]. .... 99

Figura 3.29. Microestructura de una pieza de Ti6Al4V construida por EBM de la vista perpendicular a la dirección de construcción [10]. .... 100

Figura 3.30. Concentración relativa de  $\alpha$  y  $\beta$  estimada mediante análisis difracción rayos X. [27]. .... 101

Figura 3.31. Etapas del diagrama de enfriamiento de la aleación de Ti6Al4V para la técnica de EBM. .... 102

Figura 3.32. Microestructura para una muestra en la dirección horizontal de construcción (a,b) y vertical (c,d), después de someterlas a un recocido a 950°C durante 2 horas [49]. .... 106

Figura 3.33. Micrografías SEM de la microestructura de la aleación Ti6Al4V al que se le ha realizado un tratamiento térmico de recocido: a) 650°C; b) 750°C; c) 850°C; d) 950°C [35].....	107
Figura 3.34. Microestructuras resultantes de realizar un tratamiento térmico de recocido a diferentes temperaturas y diferente tiempo de duración. a) “as built”; b) recocido a 700°C durante 100 horas; c) recocido a 900°C durante 20 horas; d) recocido a 900°C durante 70 horas [32]. .....	108
Figura 3.35. a) Microestructura martensítica del Ti6Al4V en estado as built; b) y c) después del HIP a 920°C-103Mpa.....	109
Figura 3.36. Tratamiento térmico de solubilización + envejecimiento aplicado a muestra de Ti6Al4V fabricadas por EBM, con el objetivo de estudiar el medio de enfriamiento y la velocidad de enfriamiento [36]. .....	110
Figura 3.37. Velocidad de corrosión en función de la potencia del láser [43]. .....	113
Figura 5.1. Muestras de Ti6Al4V fabricas por SLM y EBM. ....	129
Figura 5.2. a) Muestra de Ti6Al4V cortada en la zona de estudio; b) Corte de la sección longitudinal y sección perpendicular para su estudio.....	130
Figura 5.3. Máquina de fabricación SLM EOSINT M 280.....	131
Figura 5.4. Muestra cortada mediante la cortadora de precisión. ....	132
Figura 5.5. Cortadora de precisión Struers Accutom-5. ....	133
Figura 5.6. Parámetros de corte de velocidades y avances para la cortadora de precisión. ....	134
Figura 5.7. Panel de navegación de la cortadora de precisión.....	134
Figura 5.8. Máquina de empastillar Struers Predopress y posición de colocación de la muestra en la misma. .	134
Figura 5.9. Muestra empastillada en forma triangular.....	135
Figura 5.10. Taladro de columna vertical Ibarma. ....	136
Figura 5.11. Detalle de la varilla roscada insertada en el metacrilato.....	136
Figura 5.12. Máquinas de desbaste utilizadas con las respectivas lijas anteriores.....	137
Figura 5.13. Máquina de pulido Buehler Metasev. ....	137
Figura 5.14. Máquina ultrasonidos Ultramet II. A la derecha, detalle de una probeta sumergida en el baño de ultrasonidos.....	138
Figura 5.15. Parámetros y morfología de los tamaños de poros. ....	139
Figura 5.16. Microscopio Olympus BX53M. ....	140
Figura 5.17. Imagen tomada mediante le software de análisis de imagen Picsara.....	141
Figura 5.18. Inicio del programa de análisis de imagen FIJI.....	141
Figura 5.19. Apertura de imagen mediante el software FIJI. ....	142
Figura 5.20. Imagen saturada por defecto según el filtro de saturado.....	142
Figura 5.21. Aplicación del filtro Kuwahara. ....	143
Figura 5.22. Aplicación del filtro Treshold mediante el sofware FIJI. ....	144
Figura 5.23. Resultados del análisis de imagen de la muestra.....	144
Figura 5.24. Aplicación del filtro Treshold a la imagen de la microestructura de la muestra. ....	145
Figura 5.25. Fórmula química del reactivo de Kroll.....	145
Figura 5.26. Esquema de funcionamiento de un microscopio SEM [55]. ....	146
Figura 5.27. Equipo de microscopía electrónica de barrido SEM utilizado. ....	147
Figura 5.28. Captura del programa Difraccava con los espectros de difracción de rayos X de las muestras que se quieren estudiar. En la pantalla de menor tamaño, la selección de los elementos presentes en las muestras. .	148
Figura 5.29. Ajuste de las diferentes fases $\alpha$ o $\beta$ que componen la aleación de Ti6Al4V y que forman el espectro de difracción de rayos X. ....	148
Figura 5.30. Durómetro Modelo Centaur RB2 para realizar ensayos de dureza.....	150
Figura 5.31. Microdurómetro Matsuzawa MXT70.....	150
Figura 5.32. Pantalla del durómetro con las indicaciones de la longitud de las diagonales y el valor final de dureza Vickers.....	151
Figura 5.33. Montaje de la celda electroquímica para realizar los ensayos de corrosión.....	153
Figura 5.34. Montaje de la celda para el ensayo OCP [59].....	154

Figura 5.35. Esquema de un circuito con una impedancia equivalente. ....	156
Figura 5.36. Circuito equivalente y diagrama de Nyquist. ....	156
Figura 5.37. Diagrama de Bode: a la izquierda el módulo, y a la derecha, la fase. ....	157
Figura 5.38. Configuración del ensayo de impedancias electroquímicas. ....	158
Figura 5.39. Resultado de un ensayo de impedancias con su correspondiente diagrama de Nyquist y diagrama de Bode. ....	159
Figura 5.40. Muestras de Ti6Al4V sumergidas mediante el método biomimético. ....	161
Figura 5.41. Montaje de la célula electroquímica junto con el potencióstato (Arriba) y el baño de agua caliente (Derecha). ....	162
Figura 5.42. Voltametría cíclica realizada previamente al ensayo. ....	163
Figura 5.43. Ensayo potencióstático (cronoamperimetría) de electrodeposición de HA sobre un sustrato de Ti6Al4V (potencial constante de -1,5V vs Ag/AgCl durante 2 horas). ....	163
Figura 5.44. Imagen con una muestra de Ti6Al4V sin y con recubrimiento de hidroxiapatita. ....	164
Figura 5.45. Campana de cultivo. ....	166
Figura 5.46. Centrifugadora. ....	166
Figura 5.47. Incubadoras de CO <sub>2</sub> . ....	166
Figura 5.48. Muestra de Ti6Al4V sumergidas en los ensayos de Alamar Blue y Live and Dead. ....	168
Figura 5.49. Adición de la mezcla L/ sobre la superficie de las muestras. ....	169
Figura 5.50. Microscopio y los diferentes equipos que lo integra. ....	170
Figura 6.1. a) Muestras de Ti6Al4V fabricadas mediante SLM y EBM; b) Imagen del corte perpendicular a la dirección de fabricación del eje Z. ....	172
Figura 6.2. Corte de las muestras número 6 y número 7. a) Muestra cortada perpendicular respecto a la dirección del eje Z de fabricación; b) Muestra cortada paralelamente a la dirección del eje Z de fabricación. ....	172
Figura 6.3. Micrografías SEM de la muestra número 3. ....	184
Figura 6.4. Micrografías de la región 1 de la muestra 3 de Ti6Al4V. A la derecha, el análisis de EDS realizado en la región 1 y 2. ....	185
Figura 6.5. Micrografías SEM de la muestra número 7. ....	186
Figura 6.6. Análisis EDS de la muestra número 7. ....	186
Figura 6.7. Espectros de Difracción de Rayos X. ....	187
Figura 6.8. Ensayo de Potencial a Circuito Abierto (OCP) para las muestras de Ti6Al4V. ....	189
Figura 6.9. Registros de potencial a circuito abierto. Efecto de la sección de estudio longitudinal y transversal. ....	190
Figura 6.10. Potenciales de la muestra Deformada Plásticamente (DP) y pulvimetalúrgica (PM) ....	191
Figura 6.11. Potencias finales de las muestras de Ti6Al4V. ....	191
Figura 6.12. Curvas de polarización anódica de las muestras longitudinales obtenidas por fabricación aditiva. ....	192
Figura 6.13. Ensayo PA sobre las sección transversal y sección longitudinal de las probetas número 6 y 7. ....	193
Figura 6.14. Curvas de Polarización Anódica de las muestras de Referencia. ....	194
Figura 6.15. Curvas de polarización anódica de las muestras de Ti6Al4V fabricadas mediante AM y la muestra referencia. ....	195
Figura 6.16. Diagrama de Nyquist de las muestras fabricadas mediante AM. ....	197
Figura 6.17. Diagramas de Bode de las muestras fabricadas por AM. ....	198
Figura 6.18. Diagramas de Nyquist y Bode de la muestra 7 con corte longitudinal y transversal. ....	198
Figura 6.19. Diagramas de Nyquist y Bode de las muestras pulvimetalúrgicas y deformada plásticamente. ....	199
Figura 6.20. Diagramas de Nyquist y Bode de las muestras fabricadas por AM. ....	199
Figura 6.21. Muestra de Ti6Al4V después del método biomimético de deposición de HA. ....	200
Figura 6.22. Diagrama de difracción de rayos X para el recubrimiento de Hidroxiapatita sobre el sustrato de la muestra número 7 de Ti6Al4V. ....	201



Figura 6.23. Diagrama de difracción de rayos X para la muestra número 7 de Ti6Al4V .....	201
Figura 6.24. Diagrama de difracción de rayos X para el recubrimiento de Hidroxiapatita sobre el sustrato de la muestra de Ti6Al4V. ....	202
Figura 6.25. Deposición de Hidroxiapatita sobre el sustrato de la muestra de Ti6Al4V pulvimetalurgica. ....	203
Figura 6.26. EDS general del recubrimiento de Hidroxiapatita sobre el sustrato de Ti6Al4V pulvimetalurgico. ....	204
Figura 6.27. Análisis EDS puntual del recubrimiento de Hidroxiapatita sobre el sustrato de Ti6Al4V pulvimetalurgico .....	205
Figura 6.28. Deposición de Hidroxiapatita sobre el sustrato de la muestra de Ti6Al4Vdeformada plasticamente.....	207
Figura 6.29. Análisis de EDS general para la muestra de Ti6Al4V deformada plásticamente. ....	208
Figura 6.30. Análisis de EDS generales sobre varias zonas concretas de la muestra deformada plásticamente. ....	209
Figura 6.31. Análisis de EDS puntuales en la zona de agregados de la muestra deformada plásticamente .....	210
Figura 6.32. Micrografías SEM del recubrimiento de HA en la muestra número 1 de Ti6Al4V .....	212
Figura 6.33. Análisis EDS general de toda la muestra 1 de Ti6Al4V.....	213
Figura 6.34. Análisis EDS puntual de la muestra 1 de Ti6Al4V.....	213
Figura 6.35. Análisis EDS puntual en zona de agragados de la muestra 1 de Ti6Al4V .....	214
Figura 6.36. Micografías SEM de la muestra número 3 de Ti6Al4V. ....	216
Figura 6.37. Análisis EDS general de la zona de láminas de la muestra 3 de Ti6Al4V .....	217
Figura 6.38. Análisis EDS puntual de la zona de agregados de la muestra 3 de Ti6Al4V.....	217
Figura 6.39. Micrografías SEM del recubrimiento de HA en la muestra número 7 de Ti6Al4V. ....	220
Figura 6.40. Análisis EDS general sobre el recubrimiento de HA en la muestra 7 de Ti6Al4V.....	221
Figura 6.41. Análisis EDS puntual sobre zona agregados en el recubrimiento de HA en la muestra 7 de Ti6Al4V.....	222
Figura 6.42. Análisis EDS puntual sobre zona agregados en el recubrimiento de HA en la muestra 7 de Ti6Al4V.....	223
Figura 6.43. Análisis EDS general sobre zona agregados en el recubrimiento de HA en la muestra 7 de Ti6Al4V.....	224
Figura 6.44. Análisis EDS puntual sobre zona agregados gruesos en el recubrimiento de HA en la muestra 7 de Ti6Al4V.....	225
Figura 6.45. Distribución de las muestras de Ti6Al4V en las celdas de pocillos. ....	226
Figura 6.46. Resultados ensayo Alamar Blue del día 1. ....	226
Figura 6.47. Muestras analizadas ensayo Alamar Blue después del tercer día. ....	227
Figura 6.48. Muestras analizadas del ensayo de Alamar Blue después de 7 días.....	228
Figura 6.49. Resultado de la observación de las células después del ensayo Live and Dead, día 3. ....	228
Figura 6.50. Resultado de la observación de las células después del ensayo Live and Dead, día 7. ....	229

## ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1.1. Propiedades físicas del titanio comercialmente puro [1] .....	24
Tabla 1.2. Composición de los distintos grados de titanio puro.....	25
Tabla 1.3. Propiedades mecánicas de los grados de titanio puro. ....	25
Tabla 1.4. Composición del Ti6Al4V según varias normativas [1].....	31
Tabla 1.5. Tabla resumen con velocidades de enfriamiento y su correspondiente microestructura para una aleación de Ti6Al4V [ 1,7].....	40
Tabla 3.1. Clasificación de los procesos AM en función del estado del material [22] .....	61
Tabla 3.2. Clasificación según el proceso de obtención del modelo final. [22]. ....	61
Tabla 3.3. Clasificación según el material de partida. [22]. ....	62
Tabla 3.4. Algunas capacidades de la técnica DMLS [18]. ....	71
Tabla 3.5. Parámetros rugosidad en función de la velocidad de deposición del láser y del tratamiento térmico de la muestra. [26]. ....	77
Tabla 3.6. Dureza y características microestructurales de muestras aleación Ti6Al4V. [27]. ....	84
Tabla 3.7. Parámetros de control más destacados del láser [48]. ....	85
Tabla 3.8. Principales ventajas y desventajas de las técnicas SLM y EBM. ....	87
Tabla 3.9. Características microestructurales seleccionadas y su efecto en las propiedades de las aleaciones del titanio.....	92
Tabla 3.10. Valores de las propiedades mecánicas de las muestras “as-built” para la técnica EBM .....	97
Tabla 3.11. Resumen de los tratamientos térmicos y microestructuras alcanzadas [45]. ....	103
Tabla 3.12. Resultados en cuanto a propiedades mecánicas en función de los tratamientos térmicos.[45]. ....	104
Tabla 3.13. Clasificación de los distintos recubrimientos superficiales según el medio de su naturaleza [53]. ..	112
Tabla 4.1. Clasificación de los tipos de biomateriales [54]. ....	120
Tabla 4.2. Biomateriales, propiedades y aplicaciones [55]. ....	121
Tabla 4.3. Comparación propiedades de varios biomateriales y el hueso [56]. ....	122
Tabla 4.4. Comparación entre las propiedades mecánicas de los huesos vs Hidroxiapatita [63]. ....	126
Tabla 4.5. Métodos de deposición de recubrimientos de Hidroxiapatita [63]. ....	127
Tabla 5.1. Composición para realizar medio fisiológico (PBS). ....	152
Tabla 5.2. Masa de sales en 500 ml de Medio Fisiológico para deposición de HA.....	160
Tabla 6.1. Micrografías en estado de pulido. ....	173
Tabla 6.2. Micrografías en estado de pulido para realizarlas la medida de la porosidad.....	175
Tabla 6.3. Resultados de la medida de la porosidad de las probetas tras el análisis de imagen. ....	176
Tabla 6.4. Micrografías de las muestras cogidas a x50 aumentos. ....	177
Tabla 6.5. Micrografías tras ataque químico reactivo de Kroll a 100 aumentos. ....	179
Tabla 6.6. Micrografías tras ataque químico reactivo de Kroll a 200 aumentos. ....	180
Tabla 6.7. Micrografías tras ataque con reactivo Kroll con aumentos a x500.....	181
Tabla 6.8. Micrografías tras ataque químico con reactivo Kroll a x1000 aumentos. ....	182
Tabla 6.9. Resultados del Análisis de Imagen de fase $\beta$ .....	183
Tabla 6.10. Sección perpendicular a la dirección de construcción “Trans”; “Super” sección paralela a la dirección de construcción. ....	188
Tabla 6.11. Resultados del ensayo de macrodureza. ....	188
Tabla 6.12. Resultados Análisis de Tafel de las muestras deformadas plásticamente y pulvimetalúrgicas .....	194
Tabla 6.13. Resultados Análisis de Tafel de las muestras deformadas plásticamente y pulvimetalúrgicas. ....	196



## ÍNDICE DE ABREVIATURAS

---

Siglas	Aclaración lingüística
HCC	Hexagonal Compacta Cuerpo
BCC	Cúbica Centrada en el Cuerpo
Ti	Elemento metálico Titanio
H, O, N, V, Al, Sn, Zr	Hidrógeno, Oxígeno, Nitrógeno, Vanadio, Aluminio, Zirconio, Estaño
Cr, Fe, Si, Ni, Cu, Mn, W	Cromo, Hierro, Silicio, Níquel, Cobre, Manganeseo, Wolframio
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
Ti6Al4V	Aleación de Titanio
BOR	Planos de Burges
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
AM	<i>Additive Manufacturing</i>
EBM	<i>Electrom-beam Additive Manufacturing</i>
SLM	<i>Selective Laser Manufacturing</i>
DMLS	<i>Direct Metal Laser Sintering</i>
CAD	Diseño asistido por ordenador
Ra	Rugosidad de una superficie
Rz	Rugosidad máxima de una superficie
HT	Tratamiento térmico
HV	Dureza Vickers
HRc	Dureza Rockwell
OCP	Ensayo circuito abierto
PBS	Tampón fosfato salino

---





# 1. TITANIO Y LA ALEACIÓN Ti6Al4V.

## 1.1. Introducción.

El Titanio y las aleaciones de titanio son considerados hoy en día como uno de los grupos de materiales metálicos más importantes a nivel industrial. El titanio es un metal no férreo considerado como el noveno elemento más común y el cuarto metal más abundante en la corteza terrestre por detrás del aluminio, del hierro y del magnesio.

Desafortunadamente, este metal se encuentra libre en la naturaleza en muy bajas proporciones, siendo el rutilo ( $\text{TiO}_2$ ), la ilmentita ( $\text{FeTiO}_3$ ) y la titanita ( $\text{CaTiSiO}_5$ ) las formas combinadas más comunes.

Fue descubierto en Inglaterra por William Gregor en 1791 quién estudió los indicios de la existencia de un nuevo elemento presente en una arena negra magnética (denominada *ilmentita*) procedente del río Helford (Cornwall, UK).

Tuvo que pasar un siglo después, hasta que Matthew Heinrich Hunter obtuvo titanio con un alto grado de pureza (99,9% de Ti). Hunter fue capaz de aislar el tetracloruro de titanio ( $\text{TiCl}_4$ ) utilizando sodio en un reactor de acero a una temperatura de 700-800°C.

Pero, no va a ser hasta 1940 cuando Kroll descubrió y patentó el método de producción de titanio utilizado hoy en día a nivel mundial (denominado “*Proceso Kroll*”, en honor a su nombre “*Wilhelm Justin Kroll*”), a partir del cual, empieza a producir cantidades significativas de titanio. Este proceso consistía, en utilizar otro agente reductor diferente al sodio, en su lugar, se utilizaría Magnesio (Mg) para mejorar la reducción del Tetracloruro de titanio [2].

Las etapas principales para la obtención de titanio mediante el “*proceso Kroll*” son las siguientes:

1. Cloración del óxido para producir  $\text{TiCl}_4$ : Este proceso comienza transformando en gas el mineral del titanio, por lo que se calentaba a altas temperaturas (aproximadamente 1000°C) al que se le añadía cloro, formando tetracloruro de titanio gaseoso.
2. Destilación del  $\text{TiCl}_4$  para purificarlo: A continuación, a esta mezcla gaseosa se la hacía pasar por una unidad de destilación con el fin de eliminar las impurezas de bajo punto de ebullición, como el  $\text{CO}_2$ , CO y  $\text{SiCl}_4$ .
3. Reducción del  $\text{TiCl}_4$  con Mg para producir titanio metálico: Una vez eliminado todas las impurezas de la mezcla gaseosa, había que separar el cloro del titanio. Para ello, debíamos añadir magnesio y calentar la mezcla de  $\text{TiCl}_4$  y Mg a una temperatura de 800-900°C durante el tiempo necesario para producir la separación del cloro y titanio. Como resultado del proceso, obteníamos cloruro de magnesio ( $\text{Mg}_2\text{Cl}$ ) y titanio puro en forma de “esponja”.

4. Purificación del titanio metálico en forma de “esponja” para eliminar los productos secundarios: Este titanio, posteriormente se volvía a fundir para eliminar las impurezas que pudiesen existir en él, utilizando un proceso de remoción de arco al vacío (VAR) o mediante la utilización de un proceso de horno frío.
5. Troceado de la esponja de titanio para reducir su tamaño: Por último, a la hora de obtener lingotes u otro producto bruto, debíamos romper en trozos más pequeños la masa formada para poder convertir dicho titanio en lingotes.

Actualmente, el titanio se utiliza principalmente en la industria aeroespacial, en la industria química y en aplicaciones médicas, entre otras muchas aplicaciones. Cabe destacar que sólo un 10% de la producción total se destina a la obtención de titanio en forma metálica, mientras que el resto se dedica a la fabricación de dióxido de titanio para fabricar protecciones pasivas en forma de pinturas antióxido. Dentro del 10% restante comentado anteriormente, el 50% es utilizado para la fabricación de las aleaciones de Ti6Al4V.

A día de hoy, el titanio, en aplicaciones biomédicas, es considerado dentro de los materiales metálicos, como el material con mejor comportamiento “in vivo”, gracias al balance de propiedades mecánicas específicas (resistencia, ductilidad, módulo elástico y resistencia a la corrosión) y propiedades biofuncionales (material bioinerte, buena osteointegración y adecuada biocompatibilidad) que presenta. Esto lo ha llevado a ser empleado en muy diversas aplicaciones dentro de la biomedicina (sistemas de fijación y osteosíntesis, prótesis ortopédicas, implantes dentales, carcasas de marcapasos, etc.).

No obstante, tiene sus limitaciones, una de ellas es su elevado módulo elástico que aunque es inferior al de otros metales puede originar problemas de apantallamiento de tensiones que pueden derivar en la reabsorción ósea del hueso (diferencias de rigidez entre el implante (105-110 GPa) frente al tejido óseo (20-30 GPa)) impide que el hueso trabaje correctamente, por lo que no se regenera de forma adecuada y conduce a problemas de debilitamiento y aflojamiento que pueden originar su fractura. Además, para mejorar el comportamiento en servicio de los implantes permanentes, resulta fundamental generar una respuesta apropiada a los tejidos, que implica no producir partículas tóxicas (ya que el titanio es un material bioinerte) y mejorar su biocompatibilidad.

Con el fin de mitigar estos inconvenientes, en estos últimos años se ha desarrollado un gran número de técnicas de fabricación de titanio y aleaciones de titanio, tratando de fomentar la osteointegración y reduciendo la rigidez del implante. Entre estos destacan, los diferentes métodos de pulvimetalurgia y las técnicas de fabricación aditiva entre otros [2].

## 1.2. Propiedades del Titanio.

### Propiedades Físicas

El titanio es un material de transición perteneciente al grupo IV de la tabla periódica, como el hierro, el níquel o el cobalto, cuya estructura electrónica pertenece al bloque “d”, es decir, su capa de valencia está incompleta y permite que forme soluciones sólidas con otros elementos sustitucionales que poseen un factor de tamaño atómico de  $\pm 15\%$ .

Bloque s		Bloque d										Bloque p						Bloque f			
1 H	2 He											3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne		
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar				
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr				
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe				
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn				
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt													
		Bloque f																			
		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu						
		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr						

Figura 1.1. Tabla periódica subdividida en bloques según su capa de valencia.

Otras propiedades importantes son:

- El titanio es un metal no ferroso y ligero, con una densidad en torno a  $4,5 \text{ g/cm}^3$ , aproximadamente la mitad que la del Fe y el doble que la de Al.
- También podemos destacar su gran relación resistencia-densidad, es decir, muy alta resistencia específica.
- Respecto a sus propiedades magnéticas, ligeramente atraído por campos magnéticos y tiene una pequeña susceptibilidad positiva, que hace que se puede considerar como un material paramagnético (con una permeabilidad magnética similar a la del vacío).
- Es un elemento alotrópico, es decir, puede presentar más de una estructura cristalina. Desde bajas temperaturas hasta la temperatura  $\beta$ -transus aproximadamente  $982,5^\circ\text{C}$ , posee una estructura cristalina hexagonal (HCC) correspondiente con la fase “ $\alpha$ ”. Por encima de esta temperatura, se transforma hacia una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC) perteneciente a la fase “ $\beta$ ”, permaneciendo estable hacia el punto de fusión. La transformación anterior también provoca que existan en algunos casos las dos fases conjuntamente, aleaciones “ $\alpha+\beta$ ” que comentaremos más adelante. [1][5].

Para ilustrar la alta resistencia específica de las aleaciones de titanio mencionada anteriormente, en la Figura 1.2, se muestra una comparativa entre los valores de los límites elásticos de distintas familias de aleaciones de los metales más comunes [5]

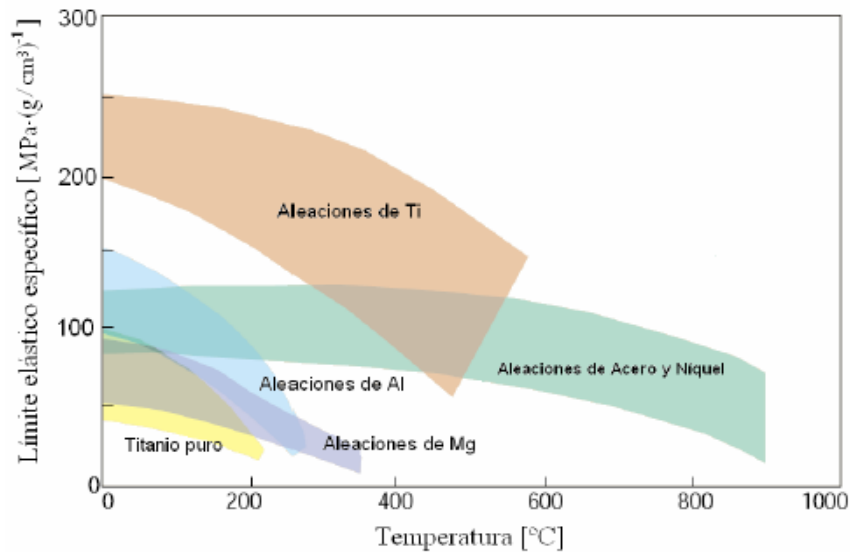


Figura 1.2. Evaluación del módulo elástico en función de la temperatura para distintas aleaciones de metales

En la figura anterior se muestra cómo, las aleaciones de titanio son superiores mecánicamente a otros materiales metálicos hasta temperaturas próximas a 500°C. A partir de esta temperatura, los aceros y las superaleaciones tienen mayor rigidez.

A continuación, en la Tabla 1.1, se muestra un resumen de las principales propiedades físicas del titanio elemental, aunque se debe tener en cuenta que muchas de las propiedades del titanio varían notablemente con la pureza del mismo, existiendo múltiples grados comerciales.

<b>Número atómico</b>	22
<b>Peso atómico</b>	47,88 g/mol
<b>Volumen atómico</b>	10,6 Amstrongs <sup>3</sup>
<b>Radio covalente</b>	1,32 Amstrongs
<b>Primer potencial ionización</b>	6,83 eV
<b>Valencias</b>	2,3,4
<b>Temperatura de fusión</b>	1668°C ± 10°C
<b>Temperatura de ebullición</b>	3260°C
<b>Parámetros red cristalina</b>	α(HCC): a=0,295 nm;c=0,468 β(BCC): A=0,332 nm a 900 °C
<b>Densidad</b>	α(HCC) a 20°C: 4,51 g/cm <sup>3</sup>

	$\beta$ (BCC) a 885°C: 4,35 g/cm <sup>3</sup>
<b>Capacidad calorífica</b>	523 J/kg °C
<b>Conductividad térmica</b>	17 W/m°C
<b>Coefficiente de expansión térmica (20 °C)</b>	8,41 x 10 <sup>-6</sup> /°C
<b>Resistividad eléctrica</b>	0,0026 $\Omega$ m
<b>Calor latente de fusión</b>	292 KJ/Kg
<b>Calor latente de vaporización</b>	9,83 MJ/kg

Tabla 1.1. Propiedades físicas del titanio comercialmente puro [1]

### Propiedades químicas

Presenta una excelente resistencia frente a la corrosión, que hace que sea muy utilizado en aplicaciones aeronáuticas y en la industria química. Esto se debe a que es un material capaz de formar una capa de óxido pasiva, TiO<sub>2</sub>, delgada pero de gran resistencia a la corrosión, también en medios biológicos.

A parte de que el titanio posee una excelente resistencia a la corrosión prácticamente en cualquier medio, se oxida rápidamente en presencia de medios reductores (por ejemplo, el O<sub>2</sub>, debido a la elevada reactividad que posee el mismo) que hagan disolver su capa protectora. También puede experimentar procesos de corrosión por picaduras (corrosión localizada) en algunos ambientes muy agresivos.

El titanio y sus aleaciones presentan una excelente biocompatibilidad (formación de tejido fibroso alrededor del implante), además de que dicho material es bioinerte (los compuestos formados en su disolución no son tóxicos para el organismo) que lo hace adecuado para este tipo de aplicaciones biomédicas.

### Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas al igual que las físicas, dependen de la pureza del titanio. Además, veremos que en función del contenido de aleantes que se añadan al titanio, cambiaremos o modificaremos las propiedades del titanio puro. Este cambio también estará relacionado con la fase microestructural que obtengamos, pudiendo ser "α", "β" o "α+β".

El titanio puro es un material muy dúctil y cuanto mayor sea el porcentaje de titanio puro, mejor se comportará frente a la corrosión.

Para mejorar las propiedades mecánicas se recurre a la adición de elementos intersticiales como Oxígeno y Nitrógeno que hacen que mejore las propiedades de tracción. Pero hay que tener en cuenta, que estos elementos se tienen que encontrar disueltos en el titanio para conseguir dicho fin. Por este motivo, la cantidad de estos elementos va a jugar un papel fundamental a la hora de mejorar las propiedades mecánicas.



Además de Nitrógeno y Oxígeno (también podemos añadir Carbono o Hidrógeno), también se suelen añadir otros elementos como Hierro, Vanadio o principalmente Aluminio, que serán los que se encarguen de mejorar las propiedades del titanio desde el punto de vista mecánico.

Por lo tanto, en función del contenido de estos elementos podemos obtener distintos tipos de grados de titanio puro para las diversidades de aplicaciones que tienen estos materiales.

Existen cuatro grados de titanio sin alear normalizados para implantes quirúrgicos, dependiendo del contenido de impurezas. Generalmente, el titanio comercialmente puro está formado por un 99,2 % de titanio (Ti), y el resto otros elementos, cuyos valores del contenido de estos elementos para distintos grados de titanio puro, se recogen en la Tabla 1.2

	Composición (%)				
	N	C	O	Fe	H
<b>Grado 1</b>	0,03	0,10	0,18	0,20	0,0125
<b>Grado 2</b>	0,03	0,10	0,25	0,30	0,0125
<b>Grado 3</b>	0,05	0,10	0,35	0,30	0,0125
<b>Grado 4</b>	0,05	0,10	0,40	0,50	0,0125

Tabla 1.2. Composición de los distintos grados de titanio puro

En la Tabla 1.3, se muestran los valores para las propiedades mecánicas para los distintos grados de pureza vistos anteriormente.

Propiedades	Resistencia (Mpa)	Límite elástico (Mpa)	Alargamiento (%)
<b>Grado 1</b>	240	170	24
<b>Grado 2</b>	345	275	20
<b>Grado 3</b>	450	380	18
<b>Grado 4</b>	550	483	15

Tabla 1.3. Propiedades mecánicas de los grados de titanio puro.

Como podemos observar, las propiedades mecánicas del titanio dependen del grado de impureza, además de que el valor de la resistencia a tracción al igual que su módulo elástico aumenta cuando aumentamos el porcentaje de elementos aleantes en el titanio puro. Por otra parte, debido a dicho aumento, se aprecia una caída en los valores del alargamiento, disminuyendo por tanto su ductilidad [3][5].

### 1.3. Clasificación de las aleaciones.

Como hemos visto, el titanio tiene el tamaño atómico característico de los elementos pertenecientes al bloque “d” de la tabla periódica que forman la primera serie larga de la misma. Los diámetros atómicos correspondientes al tamaño de los átomos de los elementos para un número de coordinación 12 (diámetro atómico de Goldschmidt) se representan en la siguiente figura (Ver Figura 1.3). En ella podemos observar, que siguiendo las reglas de Hume-Rothery para soluciones sólidas sustitucionales, los elementos con un diámetro comprendido en el rango  $\pm 15\%$  del diámetro nominal del Ti, son aptos para formar soluciones sólidas.

Este rango resulta ser demasiado restrictivo en el caso del titanio, que teniendo que en cuenta que es un material alotrópico y presentar dos microestructuras diferentes, estos diámetros pueden aumentar hasta valores  $\pm 20\%$  del suyo, siempre que no exista demasiada diferencia de electronegatividades.

Para seleccionar los elementos que pueden formar soluciones sólidas intersticiales, se ha considerado la regla de Hägg, que establece una relación de diámetros menor a 0,59. Esta relación de diámetros favorables comprende los elementos H, O, N y C. Teniendo esto en cuenta, en la Figura 1.3, podemos ver los elementos que podrían producir soluciones sólidas sustitucionales o intersticiales.

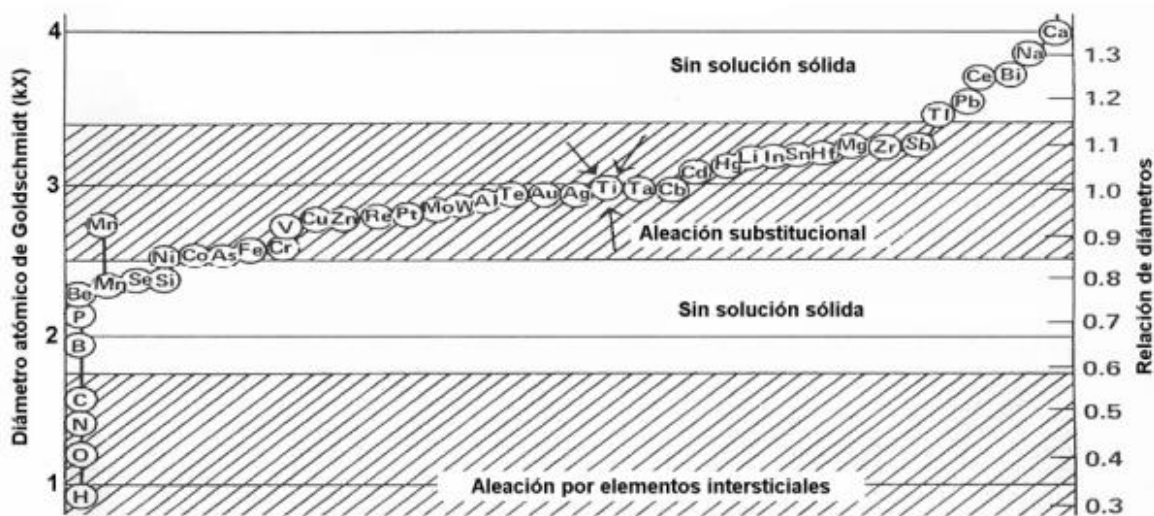


Figura 1.3. Posición del diámetro atómico del Ti con respecto a otros elementos de la tabla periódica [6].

El objetivo principal de añadir elementos de aleación al titanio es mejorar sus propiedades mecánicas, además de presentar otros efectos, como mejorar la resistencia a la corrosión, solo en algunos casos. Los elementos de aleación del Ti se dividen en tres grupos dependiendo del efecto estabilizador que tienen sobre las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , como se puede apreciar en la Figura 1.4.

En dicha figura, la parte superior muestra el rango de cada grupo de aleaciones. Los comportamientos de transformación de inicio y final martensíticos ( $M_s$  y  $M_f$ ) se muestran con líneas discontinuas.

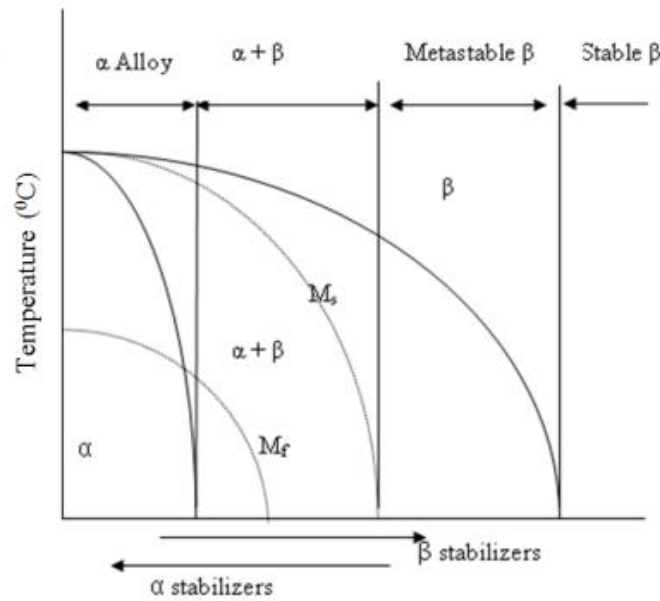


Figura 1.4. Elementos estabilizadores en función de la fase que se elija

Hay elementos de aleación que harán aumentar o disminuir la temperatura a la cual una fase u otra se estabiliza, es decir, aumentar o disminuir la temperatura de transición  $\beta \rightarrow \alpha$ , y además nos permiten poder controlar el tamaño de grano con el fin de obtener microestructuras más finas que conlleve la mejora de las propiedades mecánicas.

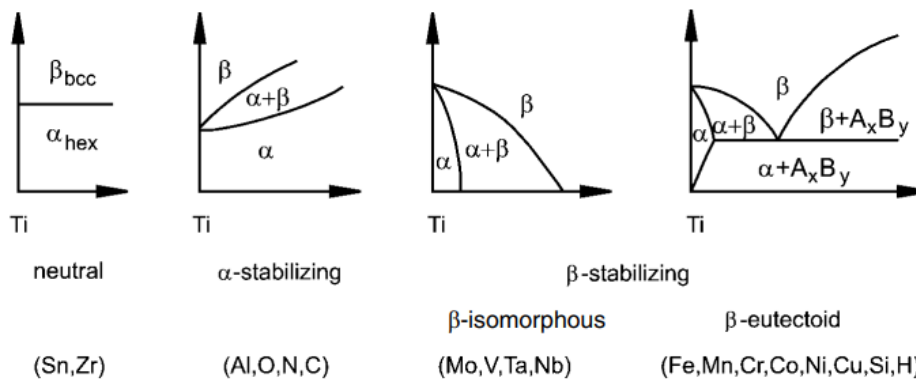


Figura 1.5. Elementos aleantes para las distintas fases del Titanio [1]

En la figura anterior, se pueden observar distintos diagramas de fases de aleaciones de titanio para distintos tipos de aleantes (Figura 1.5). Los elementos estabilizadores de  $\alpha$  (O, N, C, Al) extienden el campo de la fase  $\alpha$  hasta temperaturas mayores que la de la fase  $\alpha$  del titanio puro, mientras que los estabilizadores de la fase  $\beta$  (Mo, V, Ta, Nb, Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si, H) llevan la fase  $\beta$  hacia temperaturas menores a la temperatura  $\beta$ -transus, que es la temperatura mínima a la que es estable la fase  $\beta$ .

Los elementos Sr y Zr se consideran como neutros, es decir, apenas modifican o disminuyen levemente la temperatura  $\beta$ -transus cuando presentan concentraciones bajas. [5,7].

## Aleaciones tipo $\alpha$

Los elementos alfégenos incrementan la temperatura a la cual la fase  $\alpha$  se transforma en  $\beta$ . En las aleaciones de titanio  $\alpha$  el efecto de los aleantes usados es producir un aumento de la temperatura  $\beta$ -transus, generando una estructura hexagonal HC (tipo  $\alpha$ ) a temperatura ambiente.

La adición de estos elementos alfégenos, aumentan la resistencia del Ti gracias a fenómenos de endurecimiento por precipitación. Además, inhiben la formación de la fase  $\beta$  durante la etapa de calentamiento en procesos como la deformación en caliente [2,5].

Dentro de este grupo podemos incluir el titanio comercialmente puro, aleaciones que contengan únicamente elementos estabilizadores de la fase  $\alpha$  y elementos neutros, como el estaño o el circonio que no afecten al comportamiento de la aleación.

De los elementos estabilizadores de la fase  $\alpha$ , el Al es el principal elemento  $\alpha$  estabilizador. Otros elementos  $\alpha$  estabilizadores son el O, Ga, Ge e In. El Al, Ga e In originan una transformación peritectoide con el Ti. El O, N y C forman soluciones sólidas intersticiales debido a la gran diferencia entre su radio atómico y el del titanio además de su mayor solubilidad en la fase  $\beta$  y su capacidad de inducir una reacción eutectoide[6].

En la Figura 1.6, se representa el diagrama de equilibrio del titanio cuando se introduce un elemento estabilizador  $\alpha$ .

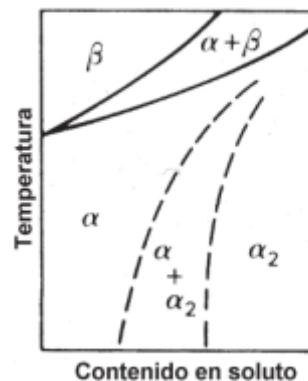


Figura 1.6. Diagrama de equilibrio del titanio con un elemento  $\alpha$  estabilizante [2].

Los grados de mayor pureza poseen menor dureza y resistencia a la tracción, pero mejor resistencia a la corrosión, debido a la formación de una película protectora de  $\text{TiO}_2$  en su superficie. Las aleaciones  $\alpha$  se suelen emplear en ambientes criogénicos gracias a que presentan una baja temperatura de transición dúctil-frágil. Además, estas aleaciones, presentan una resistencia a tracción que varía entre 830-1030 MPa, muestran mejor resistencia a fluencia que las aleaciones  $\alpha + \beta$  debido a la menor velocidad de difusión en la estructura hexagonal compacta  $\alpha$ . También muestran buena soldabilidad y buena resistencia a la oxidación en caliente siempre que no

rebasen los 500°C. También debe tenerse cuidado, ya que un % de (Al) > 9 provoca la formación de fase  $\alpha_2$  (fase  $Ti_3Al$  más frágil).

Una de las principales desventajas es que son difíciles de conformar, especialmente por debajo de la temperatura  $\beta$ -transus [2, 6].

### Aleaciones tipo $\beta$

Los elementos betágenos hacen que descienda la temperatura de transformación de  $\alpha$  a  $\beta$ , y dependiendo de la cantidad añadida, pueden ocasionar la retención de fase  $\beta$  a temperatura ambiente. En la Figura 1.7, se representa el diagrama de equilibrio del titanio cuando se introduce un elemento estabilizador  $\beta$ .

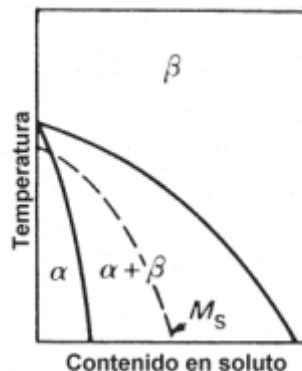


Figura 1.7. Diagrama de equilibrio del titanio con un elemento  $\beta$ -estabilizante.

Estos elementos se subdividen en dos grupos como resultado de la influencia de estos elementos en el diagrama de fases binarios. Estos dos grupos son  $\beta$ -isomorfos y  $\beta$ -eutectoides. Los elementos de  $\beta$ -isomorfos son el Vanadio, Molibdeno y Niobio que, en concentraciones suficientes, impiden que se produzca una transformación completa desde el estado  $\beta$ , provocando que la fase  $\beta$  se establezca a temperatura ambiente, como podemos apreciar en la Figura 1.5.

Los elementos  $\beta$ -eutectoides más comunes son el Cr, Fe, Si, mientras que Ni, Cu, Mn y W no se usan mucho excepto en aleaciones especializadas. Otros elementos formadores de fase beta que no se utilizan son el Co, Ag, Au, Pt, Be, Pb y U. El hidrógeno también pertenece a los elementos  $\beta$ -eutectoides, pero este elemento conduce a la fragilización del titanio por lo que no tiene interés industrial. Una baja temperatura eutectoide de 300°C, en combinación con la alta difusividad del hidrógeno, puede conducir a un proceso especial de refinamiento de la microestructura por hidrogenación y deshidrogenación.

Las aleaciones  $\beta$  tienen una alta capacidad de ser endurecidas por tratamiento térmico obteniendo la fase  $\beta$  completamente retenida tras el enfriamiento en aire o tras realizar un temple en agua. El tratamiento de solubilización, temple y envejecimiento de estas aleaciones, hace que aumente la resistencia del material por transformación parcial de fase  $\beta$  en fase  $\alpha$ , formando partículas de fase  $\alpha$  retenida en fase  $\beta$ . Tras el tratamiento de solubilización y antes del envejecimiento (completamente fase  $\beta$  retenida), la aleación tiene cierta ductilidad, una relativa baja resistencia y una excelente capacidad para la deformación plástica. En estas condiciones, las aleaciones  $\beta$  no son adecuadas para trabajar a alta temperatura debido a que puede

precipitar la fase  $\alpha$ . El trabajo en frío o el calentamiento a temperaturas moderadas puede provocar una cierta transformación de fase  $\beta$  en fase  $\alpha$ .

Dentro de las aleaciones comerciales, sólo existen aleaciones beta metaestables y, por simplicidad, se las denomina aleaciones beta. Con un porcentaje en estabilizadores mayor de 8% de fase  $\beta$ , poseen buena conformabilidad, y el comportamiento es mejorable mediante tratamiento térmico.

Desde el punto de vista de la biocompatibilidad, en general, las aleaciones tipo  $\beta$  presentan menor módulo elástico que las anteriores, siendo considerados la mayoría de elementos estabilizadores de la fase  $\beta$  (Molibdeno, Niobio, Tántalo) muy biocompatibles. Al presentar un menor módulo elástico, disminuirá los problemas de acumulación de tensiones que surgen en los implantes como consecuencia de la diferencia entre el módulo elástico del hueso (20-30 GPa) y el de la prótesis metálica (105-110 GPa). También se ha conseguido obtener buena resistencia a la corrosión o la facilidad de regeneración de células sobre el implante. [2,5,6].

### Aleaciones tipo $\alpha+\beta$

Son aquellas aleaciones cuya estructura es una mezcla de fase  $\alpha$  y fase  $\beta$ . Una de las principales características de este tipo de aleaciones, es que a temperatura ambiente poseen entre un 5 y un 40% de fase  $\beta$ .

Si comparamos la fase  $\alpha$  con la fase  $\beta$ , se puede observar que la fase  $\beta$  tiene mucha más tenacidad, sin embargo, la fase  $\alpha$  es más resistente. La combinación de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  aporta buenas características mecánicas y elevada plasticidad, lo que conviene este grupo de aleaciones de titanio como el de mayor interés industrial.

Las aleaciones  $\alpha+\beta$  se han desarrollado debido a la mala forjabilidad de las aleaciones tipo  $\alpha$ , su reducida resistencia en frío y fragilidad cuando se intenta incrementar su resistencia mecánica adicionando elementos de aleación. Todas estas aleaciones, contienen la suficiente cantidad de agentes estabilizadores que posibilitan la formación de fase  $\beta$  y por tanto la realización de tratamientos térmicos. Además, contienen elementos estabilizadores de la fase  $\alpha$  que mejoran las características mecánicas a elevadas temperaturas.

Estas aleaciones también se pueden someter a tratamientos térmicos de solubilización y envejecimiento para conseguir un incremento de la resistencia mecánica, pudiendo llegar a ser hasta un 30% más resistentes. Esto se consigue porque parte de la fase  $\beta$  retenida nos da lugar a una mayor cantidad de fase  $\alpha+\beta$  que tiene propiedades más uniformes. Las propiedades varían dependiendo de donde hayan sido forjadas estas, si en la zona  $\beta$  o en la zona  $\alpha/\beta$ . Las forjadas en la zona  $\alpha+\beta$  presentan una mayor ductilidad, mientras que las forjadas en la zona  $\beta$  son más tenaces y resistentes a la fatiga. [2,5,6]

Dentro de este tipo de aleaciones de titanio, destaca la aleación Ti6Al4V que es la aleación de Ti más empleada a nivel mundial, ya que posee buena forjabilidad así como buena resistencia en frío y una temperatura límite de utilización de 315°C aunque presenta baja soldabilidad. Dentro de este grupo, podemos encontrar dos tipos de aleaciones: la primera de tipo casi-  $\alpha$ , constituidas por fase  $\alpha$  y una pequeña cantidad de fase  $\beta$ , con buen comportamiento en caliente hasta los 450 °C; y la

Universidad de Valladolid

segunda, las de tipo casi  $\beta$ , con una microestructura de fase  $\beta$  y una pequeña cantidad de fase  $\alpha$ .

Finalmente, a modo de resumen, en la Figura 1.8, se muestran algunas de las características destacadas en función del tipo de aleación y microestructura ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\alpha + \beta$ ) que dispongamos [7].

$\alpha$	$\alpha + \beta$	$\beta$
<b>Alfa, cuasi-alfa</b>	<b>Alfa + beta</b>	<b>Beta</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- No admiten tratamiento térmico</li> <li>- Son los que mejor pueden soldarse               <ul style="list-style-type: none"> <li>- Resistencia baja – media</li> </ul> </li> <li>- Empleo en ambientes criogénicos</li> <li>- La mayor resistencia a corrosión               <ul style="list-style-type: none"> <li>- Alta resistencia a fluencia</li> <li>- Difícil conformado</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Son tratables térmicamente</li> <li>- La mayoría son soldables</li> <li>- Resistencia media – alta</li> <li>- Fases <math>\alpha</math> y <math>\beta</math> a temperatura ambiente</li> <li>- La más empleada Ti-6Al-4V</li> <li>- Conformado en frío limitado</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Densidad incrementada un 7-10%</li> <li>- Tratables térmicamente               <ul style="list-style-type: none"> <li>- Soldables</li> </ul> </li> <li>- Altas resistencias</li> <li>- Excelente formabilidad</li> </ul>

Figura 1.8. Características principales de los tipos de aleaciones de titanio [7]

## 1.4. Aleación Ti6Al4V.

Actualmente, existen más de cien aleaciones de titanio, siendo la aleación Ti6Al4V la más utilizada en aplicaciones industriales, superando el 40% de las ventas totales de las aleaciones de titanio en todo el mundo. Es la aleación de titanio más estudiada, especialmente por parte de la industria aeroespacial, su principal consumidor. [2,5].

Su formulación varía ligeramente según el estándar o el fabricante escogido. En la Tabla 1.4, se presenta una comparación de los márgenes para la composición del Ti6Al4V por diferentes normativas.

Composición peso (%w)								
Normativa	Al	V	Fe	C	O	N	H	Ti
<b>UNE-7301</b>	5,5-6,5	3,5-4,5	0,25	0,08	0,13	0,05	0,012	bal.
<b>ISO 5832-3</b>	5,5-6,75	3,5-4,5	0,30	0,08	0,20	0,05	0,015	bal.
<b>ASTM F136</b>	5,5-6,5	3,5-4,5	0,25	0,08	0,13	0,05	0,012	bal.

Tabla 1.4. Composición del Ti6Al4V según varias normativas [1]

Como hemos comentado anteriormente, dentro de los estabilizadores alfégenos (fase  $\alpha$ ), el Al es el que presenta una mayor relevancia. En la Figura 1.9, se muestra el diagrama de fases Ti-Al, donde se aprecia que según se incrementa el contenido de Al sobre el titanio puro, aumenta la temperatura de transición  $\alpha/\beta$ . A partir del 5% de contenido en Al, la fase  $Ti_3Al$  (denominada también  $\alpha_2$ ) empieza a ser estable, por lo que no se suele emplear más del 6% de Al para limitar la formación de precipitados frágiles en la aleación. Aproximadamente, con un 6% de aluminio, se consigue estabilizar la fase  $\alpha$  hasta una temperatura cercana a los 1000°C [2].

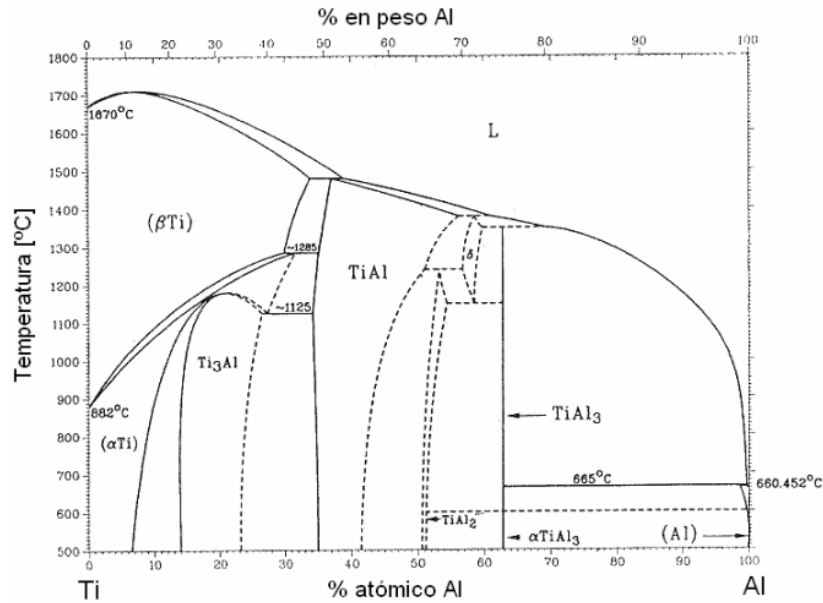


Figura 1.9. Diagrama de fases Ti-Al.

A medida que se extiende la fase  $\alpha$  a altas temperaturas, aumenta la transición  $\alpha/\beta$ .

También sabemos, que el estabilizador betágeno isomorfo más empleado es el Vanadio, que permitirá reducir la transición  $\alpha/\beta$  y estabilizar la fase  $\beta$  de nuestra aleación. En la Figura 1.10, se representa el diagrama de fases Ti-V, donde se puede apreciar la disminución de la temperatura de transformación  $\alpha \rightarrow \beta$  a medida que aumenta el contenido en V, y donde la solución sólida  $\beta$  es estable para todo el rango de composiciones.

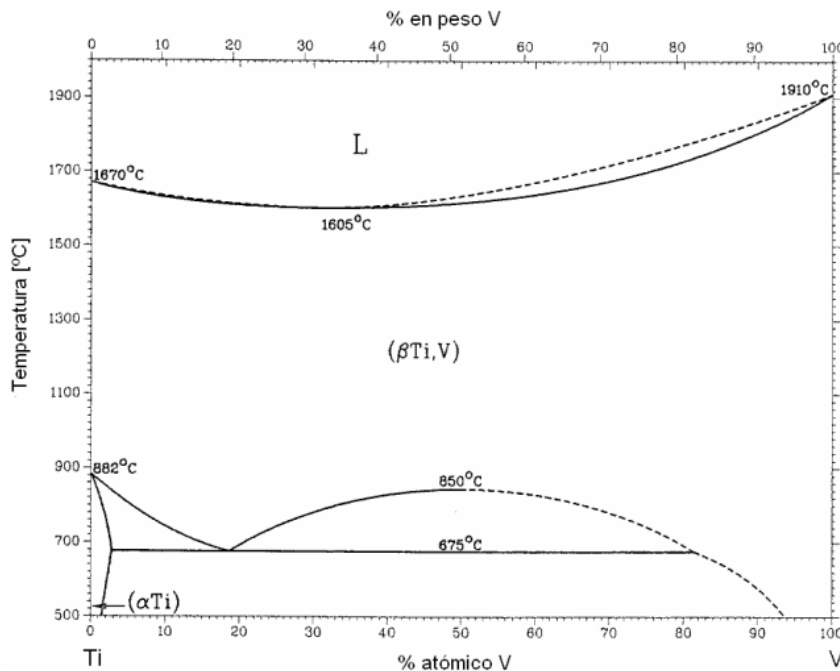


Figura 1.10. Diagrama de fase Ti-V. [2].



A continuación, vamos a describir el comportamiento de la aleación de Ti6Al4V frente a diversos aspectos, o dicho de otro modo, describiremos sus principales características más detalladamente.

- Resistencia a la corrosión.

La aleación Ti6Al4V, forma de manera espontánea e inmediata una fina capa de TiO<sub>2</sub> estable y continua cuando está en contacto con un medio como el oxígeno o el agua. Además, la aleación Ti6Al4V presenta alta resistencia a la corrosión en soluciones acuosas como agua de mar, ácidos oxidantes, cloruros, etc.

Al igual que el resto de aleaciones de titanio, el Ti6Al4V es susceptible de fragilizar por hidrógeno, por ello es importante minimizar la cantidad de hidrógeno durante el procesado [6,7].

- Resistencia al desgaste.

Esta aleación de titanio, por lo general, posee baja resistencia al desgaste y malas propiedades tribológicas debido a que poseen altos coeficientes de desgaste como resultado de presentar una estructura hexagonal compacta (HC de la fase  $\alpha$ ).

Además, la gran afinidad del titanio con el oxígeno forma una capa superficial de TiO<sub>2</sub>, que provoca la transferencia y adhesión de oxígeno en materiales no metálicos, provocando un severo desgaste adhesivo. Por este motivo, existen aleaciones de titanio que tienden a descascarillarse, por lo que no se recomienda su utilización en aplicaciones abrasivas o con desgaste.

- Tratamientos térmicos.

La aleación de Ti6Al4V es tratable térmicamente y a través de los distintos tratamientos térmicos se pueden observar una amplia variedad de microestructuras, por lo que se puede conseguir también una variedad de las propiedades mecánicas en función del tratamiento. (se describirá en el siguiente apartado).

- Trabajo en caliente.

Esta aleación nos permite trabajar en caliente utilizando la laminación o la forja. Normalmente, esta deformación se suele realizar en el rango de temperaturas aproximado entre 870-980°C para garantizarnos que no se alcanza la temperatura de transición  $\alpha/\beta$  que suele ser de 995 °C. Además, se deben tomar precauciones para eliminar los óxidos procedentes de la formación de escoria en su superficie y eliminarla tras el procesado.

▪ Trabajo en frío.

Debido a su bajo módulo elástico, se hace complicado trabajar con dicha aleación a temperatura ambiente, aunque, el Ti6Al4V puede obtenerse y ser extruido en frío.

▪ Maquinabilidad.

Debido su baja conductividad térmica, su elevado poder calorífico, elevada reactividad y su bajo límite elástico, esta aleación se clasifica entre los materiales más difíciles de mecanizar. Esto se traduce, en bajas velocidades de corte, altos avances y abundante taladrina. [7].

1.4.1. Transformaciones de fase en la aleación Ti6Al4V.

La transformación de la fase  $\beta \rightarrow \alpha$  es muy importante en las aleaciones de titanio  $\alpha + \beta$ , ya que influye mucho la microestructura final. Las relaciones entre las orientaciones cristalográficas de las distintas fases presentes en un material, fueron estudiadas por Burgers para el titanio. De ahí, que a estas relaciones cristalográficas se las conozca como las relaciones cristalográficas de Burgers (BOR), como se muestra en la Figura 1.11.

$$\{110\}_{\beta_{bcc}} \parallel \{0002\}_{\alpha_{hcc}} \ \& \ \langle 111 \rangle_{\beta_{bcc}} \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha_{hcc}}$$

Además, se ha demostrado que para una mezcla bifásica HCC-BCC, el método de “Burgers” proporciona una interfaz con la energía total más baja, ya que el desajuste del espaciado de la red cristalina es mínimo cuando el cierre de los planos llenos está alineado como  $(0002)_{\alpha} \parallel (011)_{\beta}$  y  $[11\bar{2}0]_{\alpha} \parallel [111]_{\beta}$ .

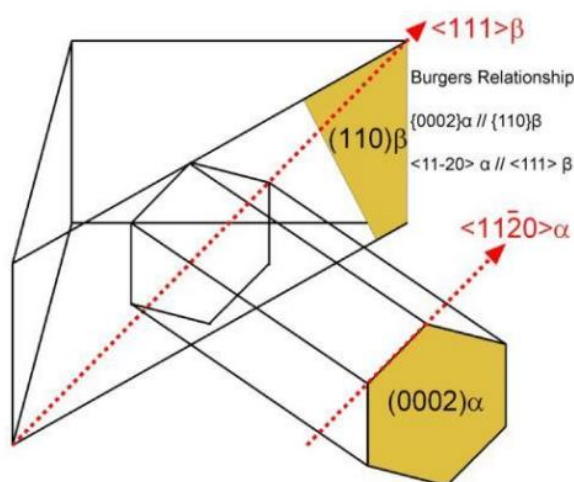


Figura 1.11. Las relaciones de Burgers en las aleaciones de Titanio. [7].

Por tanto, según esta relación, un cristal BCC puede transformarse en 12 variantes hexagonales (HC), teniendo diferentes orientaciones con respecto al cristal de partida.

Al contrario, hay seis orientaciones  $\beta$  que pueden transformarse a partir de un cristal  $\alpha$ . Teóricamente, está demostrado que hay un total de setenta y dos posibles relaciones cristalográficas según Burgers para una transformación  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ . [7].

Pero de entre todas estas combinaciones, sólo son posibles 57 debido a la orientación basada en la simetría del cristal. Por tanto, la fase  $\beta$  de alta temperatura puede transformarse en varios tipos diferentes de morfologías  $\alpha$  cuando se enfría a temperatura ambiente dependiendo de la velocidad de enfriamiento.

Dependiendo de la composición de la aleación de titanio (en nuestro caso Ti6Al4V) y la velocidad de enfriamiento que obtenemos para la transformación  $\beta \rightarrow \alpha$ , puede ocurrir mediante dos procesos de transformación; el primero, sin difusión; y el segundo, por difusión; cuya clasificación se muestra a continuación.

- Transformación sin difusión:
  - Fase  $\alpha$  martensítica ( $\alpha'$  o  $\alpha''$ ) con morfología acicular.
- Transformación sin difusión y transformaciones difusionales.
  - Morfología  $\alpha$  masiva ( $\alpha_m$ ) y  $\alpha'$ .
- Transformación controlada por difusión.
  - Límite de grano alotriomorfo  $\alpha$ .
  - Colonia  $\alpha_p$ .
  - Morfología  $\alpha$  tipo Widmanstätten [7].

#### 1.4.1.1. Transformación sin difusión. Microestructura martensítica.

La transformación martensítica es una transformación sin difusión, que se obtiene mediante altas velocidades de enfriamiento (ya sea utilizando como medio agua o aceite) a diferencia de la transformación por difusión, esta última ocurre con velocidades de enfriamiento más lentas, como, por ejemplo, enfriamiento del horno o por enfriamiento por aire.

Al enfriarse a altas tasas de velocidad, la transformación del titanio y sus aleaciones de  $\beta$  a  $\alpha$  ocurre por una transformación desplazada para formar una microestructura martensítica designada como  $\alpha'$  (Ver Figura 1.12) [7]

Dependiendo del contenido de la aleación, la morfología de  $\alpha'$  se puede clasificar en dos grupos: el primer grupo, microestructura maciza o de paquete; el segundo grupo, martensita acicular. La microestructura maciza de martensita se compone de grandes regiones irregulares formada por placas pequeñas y paralelas de  $\alpha'$ .

Por el contrario, para la martensita acicular, consiste en mezclas de placas  $\alpha'$  individuales con orientaciones diferentes según las relaciones de orientación de Burgers y de espesor mucho menor.

Además, puede ocurrir que, como el soluto estabilizador  $\beta$  aumenta,  $\alpha'$  pierda su estructura hexagonal para dar lugar a una estructura ortorrómbica designada como  $\alpha''$  llamada martensita ortorrómbica termo elástica, esto da lugar a las propiedades de memoria de forma

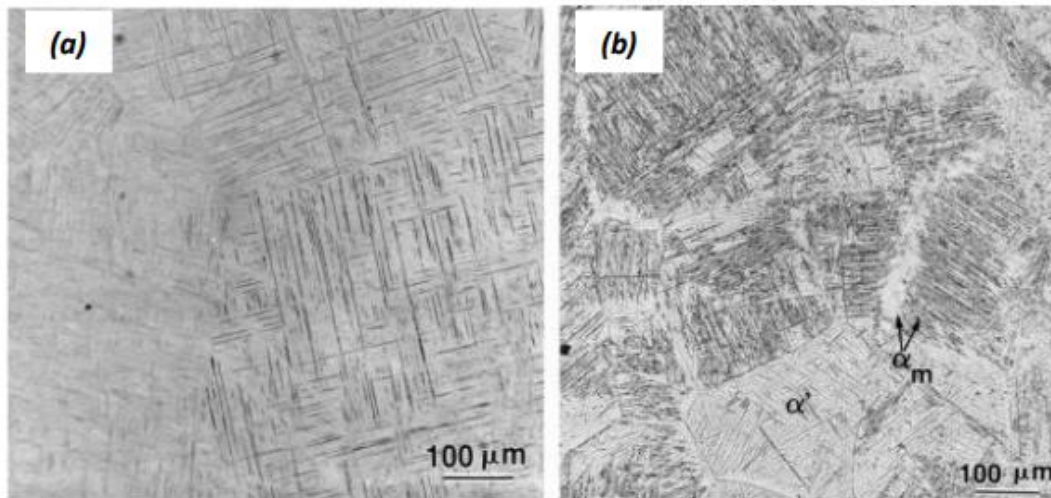


Figura 1.12. (a) Microestructura  $\alpha'$  con una tasa de enfriamiento de más de  $525^{\circ}\text{C/s}$  en Ti6Al4V; (b) transformación masiva  $\alpha_m$  obtenida con una tasa de enfriamiento entre  $20\text{-}410^{\circ}\text{C/s}$  en Ti6Al4V. [7,9].

#### 1.4.1.2. Transformación sin difusión y transformaciones por procesos difusionales. Microestructura transformación masiva ( $\alpha_m$ ).

Se han llevado a cabo investigaciones para comprender la influencia del enfriamiento rápido en la microestructura de la aleación Ti6Al4V. En la Figura 1.13, se muestran las morfologías resultantes con diferentes velocidades de enfriamiento. En ella, podemos ver la microestructura martensítica descrita anteriormente ( Figura 1.12) cuando el rango de velocidades de enfriamiento varía entre  $525\text{-}410^{\circ}\text{C/s}$ .

Por otro parte, cuando las velocidades de enfriamiento son lentas, aparece una microestructura controlada por los procesos de difusión. Esta microestructura es microestructura tipo Windmännstatten  $\alpha$ , que comentaremos posteriormente.

Por último, vemos una zona comprendida entre velocidades de enfriamiento altas y velocidades de enfriamiento bajas ( $410\text{-}20^{\circ}\text{C/s}$ ), llamada zona de transformación masiva ( $\alpha_m$ ) que comentamos a continuación (Ver Figura 1.13).

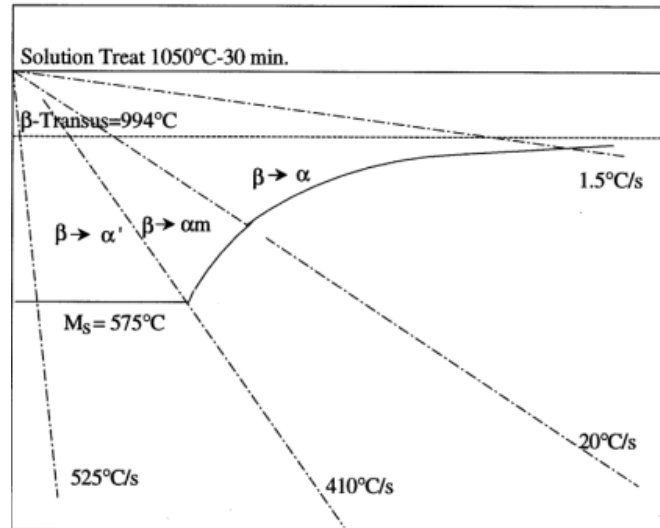


Figura 1.13. Diagrama de fases de la aleación Ti6Al4V según las velocidades de enfriamiento y la microestructura resultante.

Esta microestructura ( $\alpha_m$ ) está englobada en los procesos de transformación sin difusión y transformaciones difusionales.

La transformación masiva  $\beta \rightarrow \alpha_m$  es posible en la aleación de Ti6Al4V gracias a velocidades de enfriamiento moderadas. La transformación masiva  $\alpha_m$ , puede formarse en competencia con transformaciones laminares y martensíticas a bajas y a altas velocidades de enfriamiento dentro de la región de enfriamiento general.

Durante una transformación masiva, la composición  $\alpha_m$  permanece igual que la de la fase  $\beta$ , pero la microestructura cristalina cambia de BCC a HC. Esta transformación generalmente ocurre a una temperatura suficientemente baja debido al crecimiento difusional restringido de la fase  $\alpha$ .

Por tanto, el mecanismo de crecimiento de una transformación masiva  $\alpha_m$  se nuclea en los límites de grano de  $\beta$  en el nivel de velocidades de enfriamiento más alto o de mayor velocidad de enfriamiento, seguido por placas martensíticas que se forman adyacentes al límite de borde de grano  $\beta$  anterior, y por último, placas martensíticas individuales dentro de los granos  $\beta$  anteriores.

$\alpha_m$  aparece como un precipitado irregular en los bordes de grano como podemos ver en la Figura 1.12 (b). Además, se ha estudiado mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), que la transformación masiva tiene una morfología en bloques con una sub-estructura dislocada, como podemos ver en la Figura 1.14.

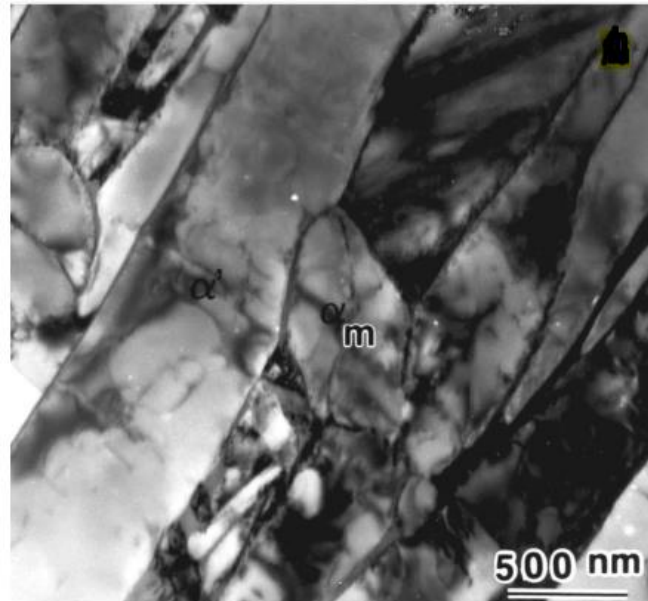


Figura 1.14. Micrografía TEM de la transformación masiva  $\alpha_m$  con granos dislocados en una aleación Ti6Al4V[7]

#### 1.4.1.3. Transformación controlada por procesos de difusión. Microestructura laminar tipo Windmännstätten.

El límite de grano alotriomórfico  $\alpha$ , la colonia primaria  $\alpha$  y la macroestructura laminar Widmanstätten  $\alpha$  están dentro de los procesos controlados por la difusión que dan lugar a microestructuras laminares tipo Windmännstätten que conocemos hoy en día.

##### 1.4.1.3.1. Límite de grano alotriomórfico $\alpha$ .

Cuando las aleaciones de Ti se enfrían con un enfriamiento relativamente lento desde la temperatura  $\beta$ -transus, la fase  $\alpha$  se nuclea preferentemente en los límites de grano  $\beta$ , formando una capa continua o discontinua en el límite de grano  $\alpha$ , como se muestra en el diagrama de transformación de enfriamiento continuo de la Figura 1.15 (b) y (c).

Al enfriarse desde la fase  $\beta$ , el primer grano  $\alpha$  se forma como alotriomorfos en los límites de borde del grano  $\beta$  de partida. La relación de orientación del límite de grano  $\alpha$  con la fase principal  $\beta$  sigue una relación de orientación de Burgers. Esto da lugar a que  $\alpha$  continúe creciendo a lo largo de los límites de grano  $\beta$  inicial. (Ver Figura 1.15 (c)) [7]

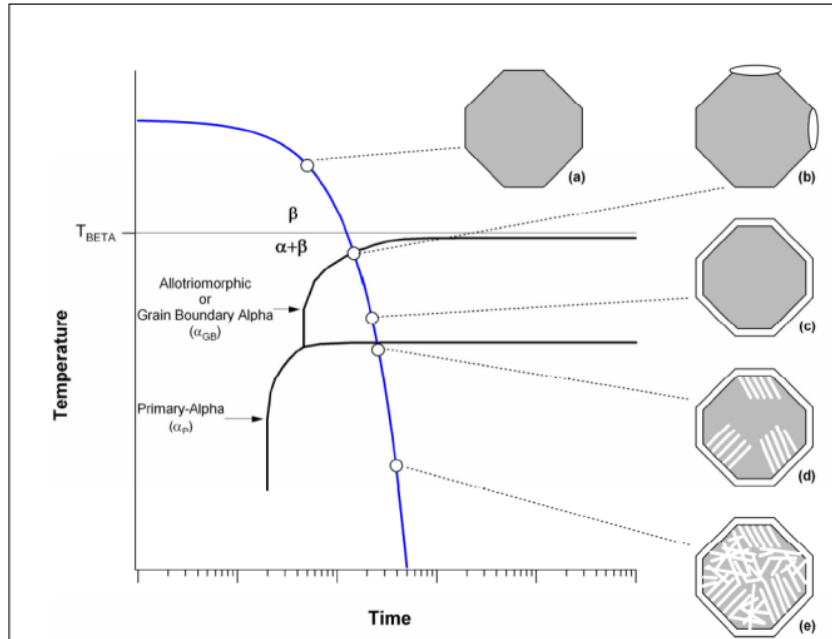


Figura 1.15. Secuencia de los procesos de difusión controlada durante el proceso de enfriamiento a bajas velocidades [7].

#### 1.4.1.3.2. Morfología $\alpha$ primaria ( $\alpha_P$ ).

Tras un subenfriamiento adicional, crece una microestructura con un número determinado de placas y forma una colonia desde el límite de grano  $\alpha$  hacia el interior del grano manteniendo una orientación de Burgers determinada.

Esta colonia primaria  $\alpha$  consiste en placas individuales paralelas entre sí para mantener una orientación favorable con el grano principal  $\beta$ . Estas placas se nuclean y crecen en los granos  $\beta$  hasta que se encuentran con otras placas  $\alpha$  que también se encuentran en etapa de nucleación, cada una de ellas, con una orientación de Burgers distinta.

Una peculiaridad de estas placas de fase  $\alpha$  es que exhiben un límite de grano con un ángulo bajo cuando se nuclean desde el límite de grano  $\alpha$  siguiendo la relación de orientación de Burgers.

Esta microestructura resultante, por tanto, consta de placas paralelas de fase  $\alpha$  separadas por la matriz  $\beta$  retenida entre ellas, y se denomina, por tanto "microestructura laminar" como vemos en la Figura 1.15 (d).

#### 1.4.1.3.3. Microestructura laminar tipo Widmanstätten $\alpha$ .

Se obtienen por enfriamiento lento desde temperaturas superiores a la  $\beta$ -transus.

En ese momento, la fase  $\alpha$  comienza a nuclear en los bordes de grano de la fase  $\beta$ , provocando el crecimiento de la fase  $\alpha$  en forma de láminas. Como resultado, la nucleación de  $\alpha$  no solo ocurre en los límites de grano, sino que también se extiende hacia el interior de los granos de forma pseudolaletoria. (Ver Figura 1.15 (e)).

**Universidad de Valladolid**

Una vez finalizado el proceso, tenemos una microestructura que consta de láminas o placas gruesas  $\alpha$ , con placas finas de fase  $\beta$  retenida formando paquetes o colonias extendidas por el interior y por los bordes de grano de lo que antes eran granos  $\beta$  iniciales. Esta estructura se llama fase  $\alpha$  laminar, colonias alfa, estructura Widmanstätten o tipo “cesta”.

Por último, en la Tabla 1.5, se muestra un pequeño resumen de las velocidades de enfriamiento y de la microestructura final obtenida según la Figura 1.13 para la aleación Ti6Al4V.

Velocidad enfriamiento (°C/s)	T <sup>a</sup> Inicio	Microestructura	Observaciones
>410	Ms=575°C	Martensítica ( $\alpha'$ )	Proceso sin difusión
20 <T <sup>a</sup> <410	575-700°C	Massiva( $\alpha_m$ )	Transformación sin difusión y transformaciones difusionales
<20	700-900°C	Windmänstatten( $\alpha$ )	Proceso con difusión

Tabla 1.5. Tabla resumen con velocidades de enfriamiento y su correspondiente microestructura para una aleación de Ti6Al4V [ 1,7]

#### 1.4.2. Microestructuras de la aleación Ti6Al4V.

Como aleación  $\alpha+\beta$ , el Ti6Al4V puede presentar diferentes composiciones de fases  $\alpha/\beta$  dependiendo del tratamiento térmico y del contenido en elementos intersticiales. Los parámetros típicos de red para la fase  $\alpha$  son  $a=2,925 \text{ \AA}$ ,  $c= 4,670 \text{ \AA}$ . Estos parámetros pueden variar ligeramente ya que dependen de la composición de los elementos aleantes que influye también en la composición química de la fase  $\alpha$ . Por otro lado, la fase  $\beta$  es estable a temperatura ambiente sólo si el contenido en elementos aleantes supera el 15%. Este enriquecimiento se obtiene al enfriar lentamente por debajo de 750°C, y suele conseguir un 10% de fase  $\beta$  en condiciones estables con parámetros de red como  $a=3,190 \text{ \AA}$  [1,7].

Seguidamente, se van a describir las cuatro microestructuras típicas o más comunes de las aleaciones de titanio Ti6Al4V, además del tipo de proceso de transformación mediante el cual se forman dichas microestructuras. El Ti6Al4V puede adquirir gran variedad de microestructuras, según el tratamiento térmico y/o mecánico empleado. La microestructura se puede clasificar en varias categorías que son las siguientes:

1. Microestructura equiaxial o globular.
2. Microestructura bimodal o dúplex.
3. Microestructura martensítica.
4. Microestructura laminar tipo Windmänstatten  $\alpha$ .
  - 4.1. Windmänstatten  $\alpha$  fina.
  - 4.2. Windmänstatten  $\alpha$  gruesa.



#### 1.4.2.1. Microestructura equiaxial o globular.

Las estructuras equiaxiales son aquellas microestructuras que presentan granos de fase  $\alpha$  y fase  $\beta$  retenida formando los bordes de grano. Se obtienen tras trabajar mecánicamente el material en el rango de temperaturas  $\alpha+\beta$  y tras realizar un proceso de recristalización.

Este proceso es un recocido de cristalización a temperaturas ligeramente menor a la temperatura  $\beta$ -transus seguido de un enfriamiento lento (50-55°C/hora) hasta una temperatura menor a la de inicio de la martensita (700°C), y posterior, enfriamiento al aire que produce una microestructura formada por granos finos de  $\alpha$  y  $\beta$ , denominada “*mil-annealed*” (Ver Figura 1.16).

Durante el proceso de recocido, la microestructura consta de fase  $\alpha$  primaria ( $\alpha_p$ ) y de fase  $\beta$ . Al enfriar el material, la fase  $\alpha$  primaria no se transforma, pero la fase  $\beta$  sí se transforma, la estructura final dependiente de la velocidad de enfriamiento desde la temperatura de recocido.

Este tratamiento produce un tamaño de grano fino de fase  $\alpha$  ( $\approx 2\mu\text{m}$ ), a partir del cual, mejoran las propiedades mecánicas tales como fatiga y límite elástico siempre y cuando el recocido se realice a temperaturas comprendidas entre los 800y los 850°C. Si la temperatura del recocido es más alta de los valores anteriores, aparecen unas formas angulosas situadas en los puntos triples y corresponden a fase  $\beta$ -no transformada [9,10].

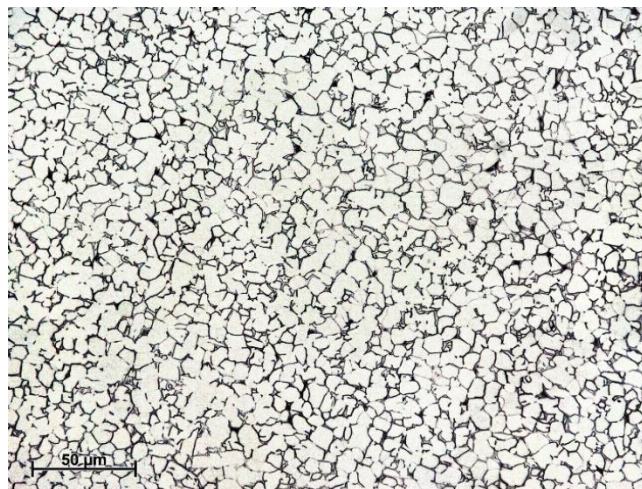


Figura 1.16. Microestructura equiaxial “*mil-annealed*”.

#### 1.4.2.2. Microestructura bimodal o dúplex.

En la Figura 1.17, podemos apreciar una microestructura bimodal o dúplex constituida por granos equiaxiales de fase  $\alpha$  primaria ( $\alpha_p$ ) contenidos en una matriz laminar  $\alpha+\beta$ . Esto es así debido a la doble morfología que presenta la fase  $\alpha$ .



Figura 1.17. Microestructura bimodal típica en Ti6Al4V.

En la Figura 1.18, la velocidad de enfriamiento en la etapa de homogenización determina la anchura de las láminas de fase  $\alpha$  iniciales y el tamaño de los granos equiaxiales que se forman tras la etapa de recristalización (una velocidad de enfriamiento lenta en la etapa de homogenización, dará lugar a láminas anchas y granos equiaxiales de fase  $\alpha_p$  grandes). A continuación, la temperatura de recristalización y la velocidad de enfriamiento posterior determinan la fracción en volumen de  $\alpha_p$  y la anchura de las láminas de fase  $\alpha$  que se forman en el interior de los granos de fase  $\beta$ .

Tanto el tamaño como la fracción en volumen de los granos  $\alpha_p$  determinan el tamaño de grano de la fase  $\beta$  durante la etapa de recristalización. Este parámetro es el factor más determinante en las propiedades mecánicas de la aleación Ti6Al4V dúplex, siendo aconsejable obtener un tamaño de grano pequeño para los granos de la fase  $\beta$  y de las colonias de fase  $\alpha$  contenidas dentro de ellos. [9].

Cabe señalar que, si la velocidad de enfriamiento de la temperatura de recristalización es suficientemente baja, sólo los granos  $\alpha_p$  crecerán y no se formarán láminas  $\alpha$  dentro de los granos de fase  $\beta$ , resultando una microestructura globular. Esta microestructura también se podría dar cuando la temperatura de recristalización es suficientemente baja del orden de 800°C. [40]

Comparadas con las aleaciones laminares tipo Widmanstätten, las aleaciones dúplex tienen mayor límite de elasticidad, mayor ductilidad y mejor comportamiento a fatiga de bajo número de ciclos. El tamaño de las láminas determina la longitud de deslizamiento de dislocaciones: cuanto menor, mayor es la resistencia de la aleación a la propagación de grietas [9]

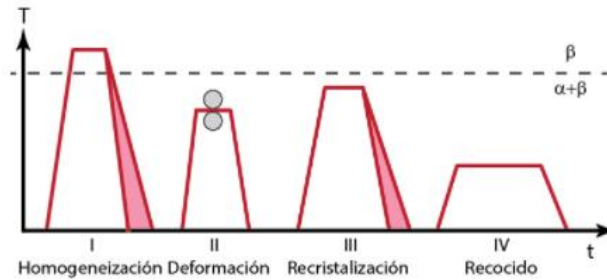


Figura 1.18. Tratamiento térmico de recocido a 970°C durante 10min y enfriamiento al aire para conseguir la microestructura bimodal en Ti6Al4V. [9].

#### 1.4.2.3. Microestructura martensítica $\alpha'$ .

Como hemos visto en el punto anterior, la microestructura tipo martensítica se obtiene al tener velocidades de enfriamiento muy rápidas (del orden de 525-410°C/s).

Este enfriamiento comienza desde temperaturas superiores a la  $\beta$ -transus, lo que genera una transformación martensítica dando lugar a la fase  $\alpha'$  o martensita hexagonal no termo-elástica (HC). Cuanto mayor sean las velocidades de enfriamiento, más finas resultan las láminas de fase  $\alpha'$ . Esta microestructura  $\alpha'$  tiene forma acicular con una ordenación cristalina y parámetros de red similares a los de la fase  $\alpha$ . Es típica tras realizar un temple a la aleación Ti6Al4V (Ver Figura 1.19).

Además, cuando el soluto estabilizador  $\beta$  aumenta,  $\alpha'$  pierde su estructura hexagonal para dar lugar a una estructura ortorrómbica designada como  $\alpha''$  o martensita ortorrómbica termo elástica (más blanda y dúctil que la martensita  $\alpha'$ ). La martensita  $\alpha''$  puede obtenerse tanto por enfriamiento rápido como por aplicación de tensión.

Para el caso de la aleación Ti6Al4V, al templar desde temperaturas superiores a 900°C se forma martensita tipo  $\alpha'$ , mientras que a temperaturas inferiores (750 a 900°C) la microestructura resultante puede ser una mezcla de  $\alpha' + \alpha''$  [3]

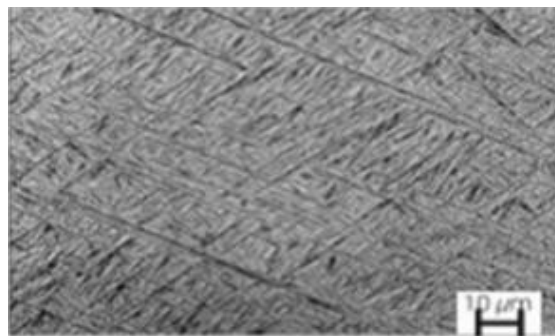


Figura 1.19. Microestructura martensítica  $\alpha'$  típica del Ti6Al4V.. [3,6]

#### 1.4.2.4. Microestructura laminar tipo Windmännstätten $\alpha$ .

Para esta microestructura, la velocidad de enfriamiento desde la temperatura de homogeneización es ahora importante porque determina el tamaño de la microestructura laminar y la extensión de las capas  $\alpha$  en los límites de grano  $\beta$ .

1.4.2.4.1. Microestructura Widmanstätten  $\alpha$  fina.

La microestructura laminar Widmanstätten fina se obtiene habitualmente en muestras que han sido homogenizadas y tratadas mecánicamente mediante una operación de laminado. (Ver Figura 1.20). A continuación, se realiza un recocido de recristalización con una temperatura de 30-50°C por encima de la  $\beta$ -transus (aproximadamente 1050°C), con el objetivo de controlar el tamaño de grano  $\beta$ , seguido de un enfriamiento de la pieza en agua o con corrientes de aire. Para finalizar, se le aplica un recocido con el fin de eliminar las tensiones residuales que pudiese tener (sin transformación de la microestructura).

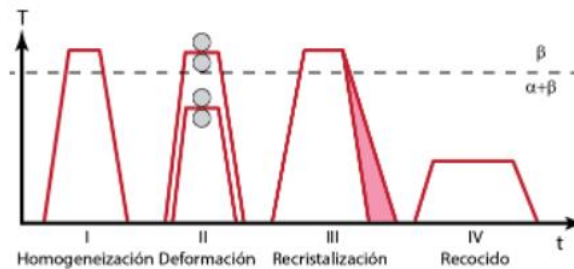


Figura 1.20. Proceso para obtener la microestructura Windmånstatten fina [40].

La morfología, el tamaño y la cantidad de láminas de fase  $\alpha$  depende fundamentalmente de la velocidad de enfriamiento. En el caso de la figura 1.21 na alta velocidad de enfriamiento ha dado lugar a láminas finas paralelas y a varias colonias de pequeño tamaño en el interior de cada grano. Las colonias son diferentes entre sí, teniendo cada una una orientación de las láminas de fase  $\alpha$ .

Una particularidad de esta microestructura Windmånstatten es que en cada grano  $\beta$  sólo existen seis tipos de planos no paralelos donde crecen las láminas de fase  $\alpha$  [10,40].

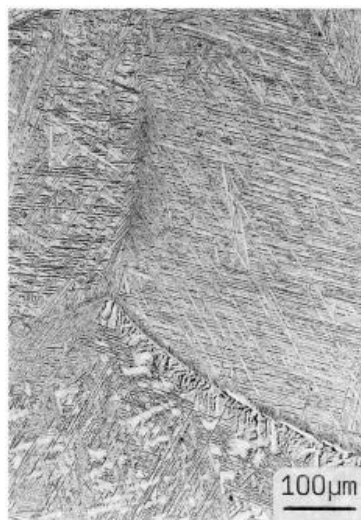


Figura 1.21. Microestructura tipo Windmanstätten  $\alpha$  fina.

#### 1.4.2.4.2. Microestructura Widmanstätten $\alpha$ gruesa.

En la Figura 1.23, se muestra el proceso de obtención de una microestructura Widmanstätten  $\alpha$  gruesa, formada por láminas de fase  $\alpha$  de mayor espesor y dispuestas en colonias más grandes, Figura 1.23, respecto a la microestructura Widmanstätten  $\alpha$  fina de la Figura 1.21.

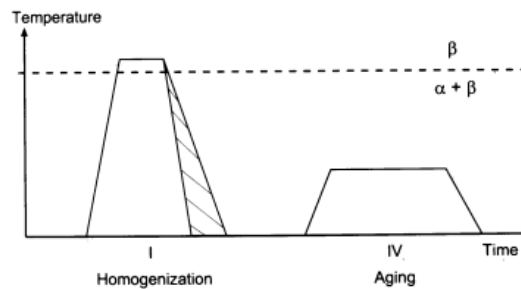


Figura 1.22. Proceso de obtención de la microestructura Widmanstätten gruesa

Si la aleación se calienta por debajo a  $1050^{\circ}\text{C}$  y luego se enfría lentamente en la cámara del horno, el crecimiento de tamaño de láminas y colonias  $\alpha$  es mayor, favoreciéndose el crecimiento frente a la nucleación.

Además, se aprecia un mayor tamaño de los granos de fase  $\beta$  transformada debido a que el recocido se ha realizado durante un tiempo más prolongado que el caso anterior.

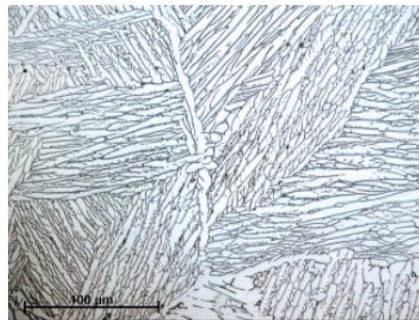


Figura 1.23. Microestructura tipo Widmanstätten  $\alpha$  gruesa tras enfriamiento en horno [10]



## 2. FUNDAMENTOS DE LA CORROSIÓN.

### 2.1. Introducción.

La corrosión puede ser definida como la “destrucción o deterioro de un material metálico por la reacción química o electroquímica de dicho material con el medio que lo rodea, y que tiene como consecuencia la liberación de iones en el ambiente”.

El fenómeno de la corrosión afecta a todos los materiales metálicos y a sus aleaciones. Esto es así debido a que, para obtener dichos materiales metálicos, tenemos que aportar una gran cantidad de energía originando un estado termodinámicamente inestable. Con el tiempo, dichos materiales tratan de alcanzar su estado natural de nuevo, el cual constituye un estado energético menor y volviendo a ser termodinámicamente estables. Por tanto, la corrosión va a ser inevitable, no obstante, podemos intervenir para que este proceso ocurra del modo más lento posible.

La tendencia a la oxidación de los metales viene determinada por medio del potencial de oxidación, también denominado electronegatividad. Por ello, cuanto mayor sea este valor, más noble será el metal y será menos propenso a la oxidación. Esta tendencia termodinámicamente la tienen la mayoría de los materiales metálicos. Los materiales nobles, son los que menor tendencia tienen, y por tanto, son los que mejor se comportarán frente a la corrosión.

En la Figura 2.1, podemos apreciar como varía la electronegatividad a lo largo de la tabla periódica de elementos.

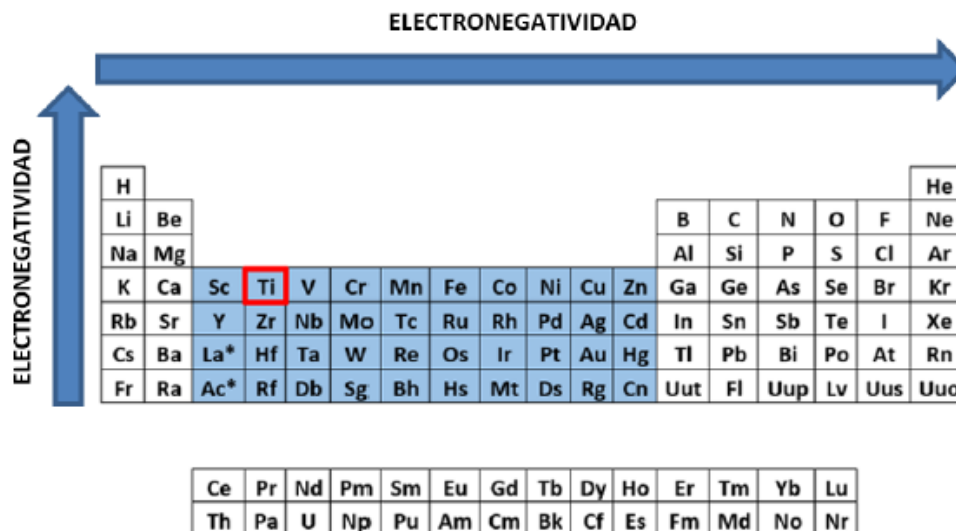


Figura 2.1. Elementos con diferentes electroegatividades de la tabla periódica.

Por ello, que conocer la electronegatividad de los materiales sirve de gran utilidad a la hora de seleccionar un material para una aplicación específica. [11,16].

## 2.2. Clasificación de los tipos de corrosión.

Los procesos de corrosión pueden ser clasificados en función de diversos criterios como son: naturaleza del medio corrosivo (corrosión húmeda o corrosión seca); mecanismo de corrosión (a través de reacciones químicas o electroquímicas); y por último, en función del aspecto del metal corroído (corrosión uniforme/general o corrosión localizada).

Pero el método más utilizado y el más común de clasificación de los procesos de corrosión es en función del mecanismo de ataque, ya que cualquier proceso de corrosión transcurre a través de uno de estos dos mecanismos [13].

- Oxidación Directa o Corrosión Seca.

Se desarrolla cuando el metal opera a altas temperaturas y no existe la posibilidad de que aparezca en su superficie una película de humedad. En este caso, el metal se oxida, y pierde electrones. Debido a esa oxidación se va a formar una capa pasiva, es decir, una capa entre el metal y el ambiente. Esta capa va a amortiguar los efectos de la oxidación, haciendo que la velocidad de corrosión sea menor y, por tanto, que la corrosión del metal se retrase en el tiempo, es lo que se conoce como pasivación.

- Corrosión Electroquímica o Húmeda.

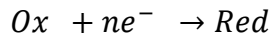
Tiene lugar cuando el metal se encuentra en contacto con un medio/electrolito de conductividad electrolítica. De acuerdo a esto, la corrosión metálica se debe a las relaciones de transferencias de carga en la interfase entre un metal y el ambiente electrolítico que lo rodea, actuando como una pila electroquímica, donde tienen lugar dos tipos de reacciones:

- Reacción de oxidación (reacción anódica): donde la superficie del metal es corroída en un proceso en que los átomos metálicos ceden sus electrones en el seno del metal pasando a la solución como ión positivo lo que origina su disolución.



- Reacción de reducción (reacción catódica): donde la superficie del metal permanece inmune al ataque y los electrones liberados en el ánodo son suministrados a un captador presente en el electrolito.





En la Figura 2.2, se muestra el esquema de una celda galvánica. Para este caso, al ser el zinc el componente menos electronegativo en comparación con el cobre, tiene mayor tendencia a la oxidación y a la pérdida de electrones y por tanto, este se comportará en nuestra pila como ánodo. [12,14].

El cobre, que es el más electropositivo, hará de cátodo ganando electrones y se reducirá.

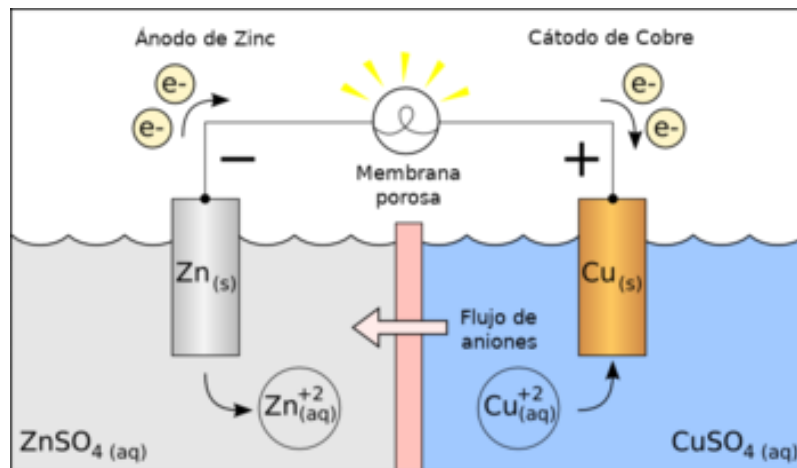


Figura 2.2. Pila electroquímica. [11,12]

### 2.3. Tipos de corrosión.

A continuación, vamos a hablar de los tipos de corrosión más destacados, empezando por los tipos de corrosión según el aspecto del metal corroído (corrosión generalizada y corrosión localizada), para seguir con otros tipos de corrosión menos habituales.

#### 2.3.1. Corrosión generalizada o uniforme.

En este tipo de corrosión, la mayoría de la superficie expuesta de nuestro material se ve sometida a corrosión, produciéndose de manera homogénea.

Este tipo de corrosión produce un adelgazamiento generalizado de todas las superficies expuestas del metal provocando la pérdida de material. Esto es así porque el medio corrosivo tiene el mismo acceso a todas las partes de la superficie del metal, donde la corrosión química o electroquímica actúa uniformemente.

La corrosión uniforme es la más común, pero a la vez, es la más fácil de controlar y por tanto la que menos accidentes provoca.

De entre todos los tipos de corrosión es la menos peligrosa, ya que es posible medir la velocidad a la que ocurre la corrosión y determinar el tiempo de vida útil.

Por último, en función del sistema se puede aplicar cualquier método de protección de los siguientes:

- Usar Recubrimientos.
- Usar Inhibidores.
- Protección catódica y anódica [11,13, 14].

### 2.3.2. Corrosión galvánica.

Este tipo de corrosión ocurre cuando dos metales de diferentes electronegatividades se ponen en contacto, donde el metal menos electronegativo actúa de ánodo y por el contrario el más electropositivo actúa de cátodo. Estos metales diferentes están a la vez en contacto en un medio agresivo (electrolito). El ánodo es el que se oxidará y por consiguiente, tendrá pérdidas de electrones. El cátodo es el que se reducirá, y experimentará ganancia de electrones, quedando protegido.

La diferencia de potencial eléctrico existente entre ambos sirve para permitir que la corriente eléctrica pase a través del agente corrosivo, de tal forma que el flujo de corriente eléctrica corroe a uno de los metales del par galvánico formado. El metal que se ha corroído es el metal menos noble, mientras que el metal que no se ha corroído es el más noble (ver Figura 2.3).

Cuando mayor sea esa diferencia de potencial, mayor será la probabilidad de que se produzca este tipo de corrosión desde un punto de vista termodinámico.

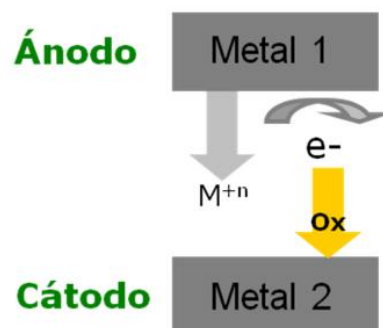


Figura 2.3. Corrosión galvánica [13]

Un aspecto muy importante de este tipo de corrosión, es la relación de áreas entre los dos metales. Buscaremos aquellas relaciones de áreas donde el área del cátodo sea mayor que el área del ánodo para evitar la migración de electrones y retrasar el inicio de la corrosión. De lo contrario, si el área del ánodo es mucho más grande que el área del cátodo, la corrosión será más rápida y originará un rápido deterioro en la pieza.

Resumiendo, los requisitos que se han de dar para facilitar este tipo de corrosión se produzca son:

- Existir un circuito eléctrico.
- Estar inmersos en el mismo medio o electrolito
- Que su potencial de superficie sea distinto.

Los sistemas de prevención y protección que se deberían tomar para evitar este tipo de corrosión son:

- Selección metales próximos con distinta actividad
- Aislar eléctricamente metales de distinta actividad
- Eliminar relaciones de áreas desfavorables
- Prevenir el acceso de agua y oxígeno a la zona de unión [11,16].

### 2.3.2. Corrosión por picaduras.

Este tipo de corrosión produce la formación de cavidades en la superficie del metal. Puede considerarse como un caso extremo de corrosión localizada.

Normalmente es un tipo de corrosión difícil de detectar. El daño producido por la picadura es difícil de evaluar, dado que el diámetro de estas cavidades es muy pequeño, mientras que la profundidad de estos agujeros puede variar enormemente.

Los agujeros se efectúan sobre regiones específicas del material, como pueden ser las inclusiones, heterogeneidades estructurales, etc.

Otra característica a tener en cuenta, es que estas cavidades se propagan con rapidez hacia el interior del metal y lo hacen además a una velocidad elevada, ya que el ánodo, que en este caso es la cavidad, es bastante más pequeño que su cátodo.

El esquema del proceso viene reflejado en la Figura 2.4, donde se muestra un material metálico Fe atacado la presencia de agua en su superficie.

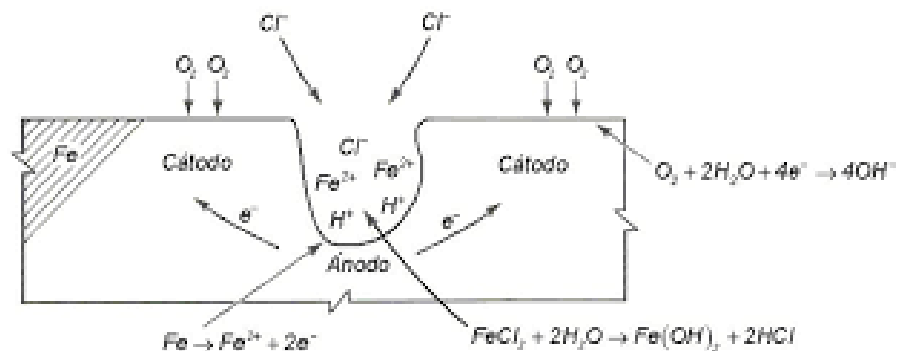
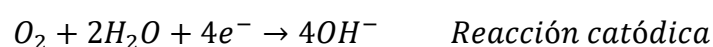


Figura 2.4. Corrosión por picaduras [16]

De esta imagen, podemos llegar a obtener las reacciones de oxidación y de reducción que serán las siguientes:



La elevada concentración de iones metálicos en el hueco atrae iones cloruro para mantener la carga neutra, por ello el cloruro reacciona con el agua para producir

hidróxido metálico y liberar ácido. El problema es que va a existir una gran acumulación de ácido en el fondo de la cavidad, de modo que va a aumentar la velocidad de corrosión haciendo que el proceso sea auto catalítico, que es una de las características de este tipo de corrosión por picaduras; una vez que el proceso se ha iniciado es imposible detenerlo. El titanio y las aleaciones de titanio, como otros muchos materiales pasivos, son susceptibles de experimentar este tipo de corrosión localizada.

Como medidas de prevención para este tipo de corrosión por picaduras son:

- Evitar presencia de cloruros.
- Evitar aguas estancadas.
- Recubrimientos [11, 14].

### 2.3.3. Corrosión por fisuras o resquicios.

La corrosión por fisuras o por grietas tiene lugar en uniones, intersticios, zonas roscadas y, en general, en regiones mal aireadas y pobres en oxígeno.

Se debe a la formación de pilas de aireación diferencial, originadas como consecuencia de la presencia de distintas presiones parciales de oxígeno en diferentes zonas de la superficie metálica. En la Figura 2.5, se puede ver un esquema de este tipo de corrosión. La disolución ocurre en las zonas con menor contenido en oxígeno.

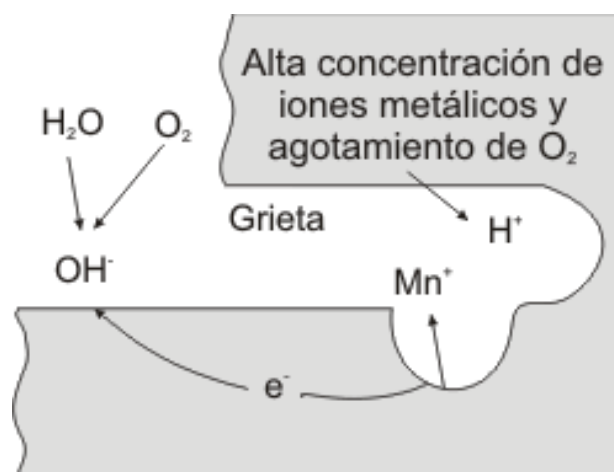


Figura 2.5. Corrosión en grietas.

Algunas formas de prevenir esta clase de corrosión son las siguientes:

- Rediseño del equipo o pieza afectadas para eliminar fisuras.
- Prevenir o remover la formación de sólidos en la superficie del metal.

### 2.3.4. Corrosión intergranular.

Es un tipo de corrosión que se da en los límites de borde de grano. Puede provocar la pérdida de propiedades mecánicas en aleaciones pasivas como los aceros inoxidable debido a la desintegración de los bordes de grano por la formación de carburos de cromo que impiden que se forme una capa pasiva estable. Esto provoca la pérdida de coherencia entre granos y un empeoramiento de significativo de sus características mecánicas iniciales.

Presente en medios con sulfuros, álcalis caliente o sensibilización (referido a aceros inoxidable, es el rango de temperaturas crítico que provoca la precipitación de carburos en procesos de calentamiento o enfriamiento que pueden ocurrir a nivel industrial) [11, 12, 14].

### 2.3.5. Corrosión por erosión.

Este tipo de corrosión es resultado del movimiento relativo entre el fluido y la superficie del metal. Este proceso implica un aumento de la velocidad de deterioro sobre un metal debido a la combinación del efecto mecánico de desgaste junto a la corrosión. Esta intensidad del ataque aumenta con la velocidad del fluido hasta alcanzar un valor máximo (Ver Figura 2.6).

Como medidas de prevención, se podría seleccionar las siguientes medidas:

- Aleaciones resistentes de elevada dureza.
- Utilizar métodos de protección catódica.
- Disminuir la velocidad del flujo.
- Utilizar recubrimientos [11, 12, 14].

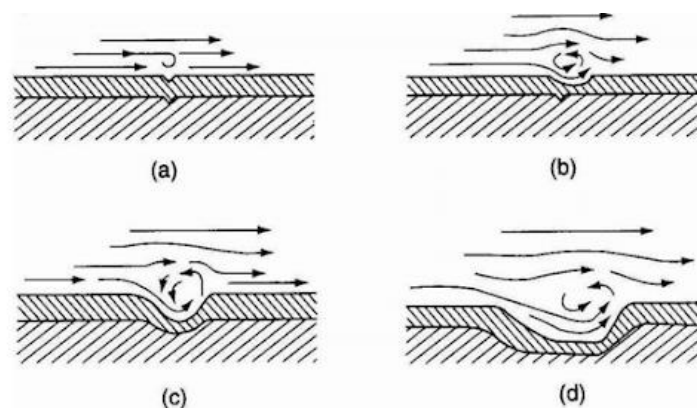


Figura 2.6. Corrosión generada por erosión de un fluido.

### 2.3.6. Corrosión bajo tensión.

Es la fractura que se produce entre un material como consecuencia de la acción conjunta de un medio corrosivo y esfuerzo mecánico. La tensión puede ser debida a la acción de una carga o a la existencia de tensiones residuales no eliminadas en el proceso de fabricación. El resultado es que el metal se fractura repentinamente y sin deformación previa (rotura frágil) después de un cierto tiempo de servicio [11,12].

En la Figura 2.7, podemos observar los diferentes tipos de corrosión descritos anteriormente.



Figura 2.7. Resumen de los tipos de corrosión explicadas anteriormente [15].

## 2.4. Pasivación.

Se entiende por “*pasividad*” la propiedad que presentan determinados metales y aleaciones de permanecer prácticamente inertes en determinados medios que se comportan como medios activos y por tanto, en los que deberían disolverse con velocidades altas a través de mecanismo de corrosión electroquímica gracias a la formación de capas pasivas sobre su superficie..

Esto ocurre cuando el metal se expone al oxígeno del aire, o a soluciones oxidantes.

Cuando un metal experimenta corrosión, las zonas anódicas del metal se disuelven, mientras que, en las zonas catódicas, tiene lugar una reducción provocada por una intensa corrosión anódica.

Este proceso de corrosión puede frenarse, bien por proceso catódico o por polarización de la reacción anódica. El pasivado consiste en un bloqueo intenso del proceso anódico, produciéndose una especie de barrera que aísla la superficie metálica del ambiente corrosivo. La formación de capas pasivas estables es el principal mecanismo de protección frente a la corrosión del titanio y sus aleaciones. En contacto con el medio agresivo se forma una capa de óxido de titanio de forma espontánea que evita el contacto metal-medio y consigue reducir la velocidad de corrosión [11,14].

### 2.4.1. Curvas de polarización anódica.

Con la ayuda de las curvas de polarización anódica podemos caracterizar los procesos de corrosión localizada en las muestras o averiguar la susceptibilidad de las

mismas ante los procesos de corrosión localizada y conocer su capacidad para formar capas pasivas estables sobre su superficie.

En la Figura 2.8, se muestran las diferentes formas que puede tomar una curva de polarización anódica con cada una de las zonas determinantes.

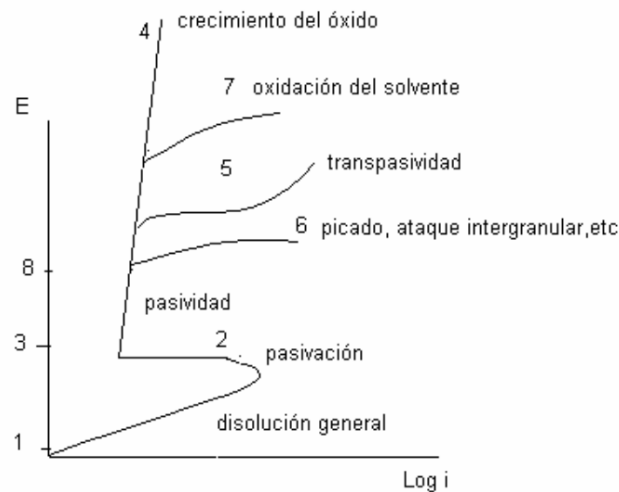


Figura 2.8. Curva de polarización anódica [14].

En la imagen anterior vemos, que, si la sobretensión es pequeña, se suele observar una relación lineal entre la sobretensión y el logaritmo de la corriente. Además, podemos distinguir varias zonas en dicha imagen:

- En la zona 1-2, se dice que el material se disuelve en forma activa.
- En la zona 2-3, aparece una zona de pasividad sobre el material (se forma una película muy delgada de óxido que dificulta su disolución).
- En la zona 3-4, si dicha película pasivante es aisladora, al aumentar el potencial, el óxido pasivante irá aumentando su espesor sin que se note un aumento importante de la corriente.
- En la zona 5 del diagrama, cuando la película pasivante está formada por elementos que pueden oxidarse, se produce un aumento de corriente debido a la disolución del metal. Este fenómeno se conoce con el nombre de “transpasividad”.
- En la zona 6, cuando tenemos presentes ciertos iones agresivos cloruros, nitratos, bromuros, etc. La película pasivante puede perder estabilidad y se produce un fenómeno de corrosión localizada denominado picaduras.
- Por último, y para acabar, la zona 7 de la curva, donde si el óxido pasivante es buen conductor de electrones, la solución comenzará a descomponerse y se notará aumento en la corriente de corrosión.

Si el potencial se puede mantener entre los valores 3 y 8, la corrosión será despreciable y se dice que hay protección anódica gracias a la formación de una capa pasiva estable sobre la superficie metálica. [14].





### 3. FABRICACIÓN ADITIVA (Additive Manufacturing/AM).

#### 3.1. Introducción.

La fabricación aditiva (AM) es una nueva técnica de fabricación que se utiliza para producir componentes sólidos mediante la consolidación de capas parciales o fundidas de polvo, de alambre o cintas.

Otros procesos de fabricación requieren un análisis cuidadoso y detallado de la geometría de la pieza, con el fin de determinar aspectos tales como el orden en el que se pueden fabricar las diferentes características, herramientas y procesos que se deben utilizar y el tipo de accesorios adicionales que pueden ser necesarios para completar la pieza. En cambio, mediante AM, sólo necesitamos algunos detalles dimensionales básicos y documentación sobre cómo funciona el equipo de AM y los materiales que se utilizan.

Si partimos de una geometría de un modelo 3D realizado por CAD, el modelo del componente final se construye mediante capas de perfiles en 2D mediante fusión local del material en forma de polvo. Cada capa es una sección transversal delgada de la pieza y tiene que tener un grosor finito, por lo que cuanto más delgada sea cada capa, la pieza resultante será una aproximación de los datos originales. En la práctica, esto no es tan simple como se presenta, la tecnología AM simplifica el proceso de producir objetos 3D complejos a partir de modelos de 3D.

Este proceso ha recibido muchos nombres diferentes; denominado prototipos de creación rápida (RP), herramientas rápidas (RT), fabricación rápida (RM), fabricación de forma libre (FFF), etc. [7, 10].

En la Figura 3.1 , se muestran las diferentes técnicas que engloban la manufactura aditiva.



Figura 3.1. Esquema de los procesos de fabricación aditiva [17]

Este tipo de tecnologías se están introduciendo de una manera creciente en sectores tales como el biomédico, sector aeronáutico, automoción, matricería, etc. Dicha técnica permite la fabricación de piezas de gran tamaño, geometrías complejas y de gran precisión dimensional. El proceso de AM tiene algunas ventajas notables como son: reducción del coste del ciclo de producción, alta tasa de aprovechamiento del material y ofrece una excelente flexibilidad.

Esta técnica presenta un gran potencial para la fabricación de grandes componentes metálicos con formas complejas, propiedades mecánicas comparables o incluso superiores a los materiales obtenidos por forja. [17].

### 3.2. Ventajas y desventajas de las tecnologías de AM.

La fabricación aditiva presenta numerosas ventajas sobre las técnicas de fabricación tradicionales. A continuación, profundizaremos un poco más sobre las principales ventajas que aporta esta nueva técnica de fabricación. Además, estas técnicas de AM se distinguen principalmente de las técnicas convencionales por dos características:

- La complejidad geométrica de la pieza a fabricar. Se pueden reproducir fácilmente geometrías esbeltas, vaciados interiores, canales internos, espesores variables, formas irregulares, etc.
- La personalización del diseño de la pieza a fabricar. Podemos obtener productos exactamente iguales o distintos sin influir en el proceso y sin costes adicionales [21].

Estas dos principales características pueden convertirse en grandes ventajas en distintos sectores industriales:

- Productos aligerados: Se pueden fabricar productos diseñados para una determinada función y con condiciones a medida, por ejemplo, razones de peso, costes, etc.
- Productos multimaterial: Es posible fabricar un producto aportando varios materiales en un mismo sólido, de este modo, la técnica supera una de las limitaciones actuales en la relación peso/resistencia mecánica, aportando funcionalidades nuevas o abaratando costes del producto.
- Productos ergonómicos: El diseño de los componentes puede alcanzar una mejor interacción con el usuario adaptándose a las particularidades antropométricas exactas de cada individuo sin afectar a los costes de fabricación.
- Mecanismos integrados en una misma pieza: Es posible fabricar un mecanismo totalmente embebido en la pieza en la que debe trabajar, sin necesidad de montajes y ajustes posteriores, como podría ser un eje y un cojinete, un rodamiento, un muelle y su soporte.

Desde el punto de vista de la producción de componentes para el sector industrial, destacamos las siguientes ventajas:

- Reducción del tiempo de producción de nuevos diseños: Cuando se emplea la fabricación aditiva como técnica de fabricación del producto final, y no sólo en el proceso de prototipado, muchas de las fases actuales de lanzamiento y validación pueden reducirse.
- Series cortas de producción: El tamaño del lote de producción puede ser mínimo, sin influir apenas en los costes de fabricación. Esto es posible a la falta de necesidad de utillaje, lo que supone una notable ventaja respecto de los métodos convencionales de fabricación.
- Reducción de errores de montaje y sus costes asociados.
- Reducción de costes de inversión en utillaje: No es necesaria la utilización de utillaje en el proceso de fabricación aditiva, lo que supone una gran flexibilidad y una reducción de la eliminación de los costes asociados al mismo.
- Procesos híbridos: siempre es posible combinar distintos procesos de fabricación aditiva con procesos convencionales lo que puede resultar interesante. Por ejemplo, puede resultar muy conveniente combinar la tecnología de fabricación aditiva con el mecanizado por arranque de material para mejorar la calidad superficial de las piezas fabricadas por tecnologías de fabricación aditiva.
- Optimización en la utilización del material: La generación de residuos de material es mínima.

No obstante, las tecnologías de fabricación aditiva tienen algunos inconvenientes que deben ser tenidos en cuenta de cara a la elección de la tecnología más adecuada a las necesidades y los requerimientos del producto a fabricar.

- La fabricación en capas produce lo que se conoce con el nombre de efecto escalera. Este fenómeno, entre otras cosas, hace que el trazado de geometrías curvas se complique y que el acabado superficial tenga una rugosidad elevada.
- La operación de fabricación, como tal, en algunas tecnologías puede resultar lenta; por lo que es conveniente para series de producción pequeñas. En el momento en el que la serie de producción alcanza un tamaño determinado, es conveniente utilizar alguna tecnología convencional por cuestiones de tiempo.
- Los materiales utilizados en algunas de las tecnologías pueden no ser los idóneos para el producto que se busca fabricar.
- La deposición en capas produce materiales anisotrópicos. Dado que muchos de los componentes industriales sufren esfuerzos que producen tensiones en el material, y se dimensionan para utilizar la mínima cantidad de material, es posible que el comportamiento ante esfuerzos que reciban los componentes en servicio sea inadecuado.

Las tolerancias obtenidas en la mayor parte de los métodos de fabricación aditiva son todavía mayores que en otros métodos de fabricación como los basados en arranque de material. [21].

### 3.3. Clasificación de los procesos de fabricación aditiva (AM).

Con esta novedosa tecnología de fabricación podemos llegar a satisfacer los requerimientos técnicos y económicos que el mercado demanda actualmente. Pero para entender las ventajas que este tipo de tecnologías puede aportar, es necesario contextualizarlas frente a los actuales métodos de fabricación. [21].

La selección del proceso de AM más adecuado para una aplicación en particular puede ser difícil. La amplia gama de tecnologías y materiales disponibles conduce a que, a menudo, varios de ellos pueden ser viables. Sin embargo, cada uno ofrece ciertas variaciones en la precisión dimensional, en el acabado superficial y en los requisitos post procesamiento.

Existe una gran variedad de tecnologías como se ha comentado anteriormente, las cuales pueden ser clasificadas atendiendo a muchos y muy variados criterios. Las principales características que diferencian las variadas tecnologías de fabricación aditiva son:

- Materiales que se emplean en la fabricación.
- Cómo se crean las diferentes capas.
- Cómo se unen unas capas con otras.

Atendiendo a estos criterios, existen diferentes clasificaciones en función del material de partida, como vemos en la Tabla 3.1.

ESTADO DEL MATERIAL	HERRAMIENTAS	PROCESOS	DESIGNACIÓN
<b>Líquido</b>	Radiación láser	Solidificación	Fotopolimerización con láser (SLA)
			Fotopolimerización por proyección por máscara (DLP)
			Impresión láser UV de sólidos
	Lámpara de luz UV		Fotopolimerización
	Impresión por inyección (Polyjet)		
<b>Sólido</b>	Cabezal extrusión	Fundido/solidificado	Modelado por deposición fundida (FDM)
	Cabezal Inyección		Material Jetting-Polyjet
	Laminación	Laminación	Fabricación por laminación (SDL)
<b>Polvo</b>	Aglutinante	Unión	Impresión 3D (3DP)
	Láser	Sinterizado	Sinterizado por láser (SLS-DMLS)

Tabla 3.1. Clasificación de los procesos AM en función del estado del material [22]

Además, podemos clasificar también en función del proceso de obtención del modelo (Ver Tabla 3.2).

TIPO	TECNOLOGÍAS	MATERIALES
<b>Foto-Polimerizado</b>	Estereolitografía (SLA)	Fotopolímeros
	Fotopolimerización por proyección por máscara (DLP)	Ceras, fotopolímeros o metales
<b>Impresión</b>	Inyección de material (Material jetting)	Ceras, fotopolímeros o metales
	Inyección de aglutinante (Blinder jetting)	Cualquier material en polvo (Usualmente metales y cerámicos, aunque también maderas)
<b>Fusión en lecho de polvo</b>	Sinterizado Selectivo por láser (SLS-DMLS)	Materiales en forma de polvo, principalmente metales y aleaciones, materiales compuestos, cerámicos, termoplásticos y elastómeros termoplásticos.
	Fundido selectivo por láser (SLM)	
	Fusión por haz de electrones (EBM)	
<b>Laminación</b>	Laminated Object manufacturing (LOM)	Láminas de termoplásticos, papel/cartón, fibra de carbono y otros materiales compuestos o metales (chapas)
	Selective Deposition Lamination (SDL)	
<b>Depositado mediante energía dirigida</b>	Laser cladding	Materiales en polvo o compactados, principalmente metales y aleaciones.
	Fusión de iones (IFF)	

Tabla 3.2. Clasificación según el proceso de obtención del modelo final. [22].

Otra clasificación de las tecnologías de AM que resulta muy interesante es en función de la naturaleza del material final, es decir, si se trata de polímeros, materiales metálicos o cerámicos, clasificación muy ligada a los diferentes sectores industriales.

NATURALEZA DEL MATERIAL	NOMBRE
<b>Polímeros</b>	Estereolitografía (SLA)
	Modelado por deposición Fundida (FDM)

	Laminated Object Manufacturing (LOM)
	Binder jetting
	Material jetting
<b>Metales</b>	Selective Laser Melting (SLM)
	Electro-Beam Melting (EBM)
	Laser Metal Deposition (LMD)
<b>Cerámicos</b>	Sinterizado selectivo por láser (SLS)
	Impresión tridimensional (3DP)
	Modelado por deposición fundida (FDM)
	Estereolitografía (SLA)

Tabla 3.3. Clasificación según el material de partida. [22].

En nuestro caso, estudiaremos la técnicas de fabricación de materiales metálicos basados en fusión en lecho de polvo o también conocido como “*Powder Bed Fusion*”, ya que las muestras de estudio de este TFM se han realizado en Ti6Al4V mediante la técnica SLM y EBM [10,23].

### 3.4. Fusión de lecho de polvo (*Powder Bed Fusion*, PBF).

La técnica PBF consiste en la fusión de capas delgadas de polvos muy finos que se esparcen y se empaqueten en una plataforma.

La mayoría de las tecnologías de fusión en lecho de polvo, emplean mecanismos para añadir polvo a medida que se construye el objeto, lo que da como resultado que el componente final quede encapsulado en el polvo metálico. Las principales variaciones en las tecnologías de fusión en lecho de polvo metálico provienen del uso de diferentes fuentes de energía utilizadas en la fusión, ya sean láseres o haces de electrones [23].

Los polvos de cada capa se funden con un haz de energía, que puede ser:

- Haz de electrones si es fusión selectiva por haz (electro beam melting, EBM).
- Láser si es fusión selectiva por láser (Sinterizado selectivo por láser (SLS o DMLS, fusión por chorro múltiple o Multi-Jet Fusión (MJF). [10, 23].

El proceso en sí consiste en que numerosas capas de polvos se depositan con un rastrillo sobre las capas anteriores y adhieren a través de fusión utilizando el haz de energía hasta construir la pieza final 3D. El proceso podría describirse como se observa en la Figura 3.2.

1. Como primer paso, el modelo CAD 3D es diseñado por un software de precisión que exportaremos en extensión “.stl ” para llevar y cargar dicho archivo el software de preparación de archivos de la máquina AM.

2. Una vez realizado esto, llega la parte más importante del proceso, la asignación de los parámetros de fabricación, calcular los soportes físicos de ser necesarios y generar los controles de motor necesarios para producir la pieza fabricada según el modelo 3D.
3. A continuación, se distribuye uniformemente una fina capa de polvo metálico fino sobre una placa de sustrato metálico fijada a una mesa de indexación que se desplaza en el eje vertical Z, este depósito de polvo no consolidado es lo que se conoce como lecho de polvo.
4. El proceso SLM se lleva a cabo dentro de una cámara de construcción en la que se mantiene una atmósfera inerte dentro de ella mediante un flujo continuo de gas argón o nitrógeno; esto es para mantener los niveles de oxígeno por debajo de 500 ppm (límite aproximado requerido para evitar la oxidación del metal); mientras que el proceso de EBM se lleva a cabo en un ambiente en vacío. El polvo también se puede precalentar para ayudar en la fusión deseada, para lo cual EBM utiliza un haz de electrones de baja potencia mientras que SLM normalmente precalienta la base desde el sustrato.
5. En estos procesos, el lecho de polvo es escaneado por un rayo enfocado de alta potencia o haz de electrones, dependiendo de la tecnología. Estos haces de energía controlados se rigen por una sección transversal calculada a partir del modelo CAD.

A modo de conclusión, las diferencias básicas entre estos dos procesos son; la naturaleza del haz de energía que se utiliza para fundir el polvo, que en una es un rayo de electrones para EBM y para la otra es un rayo láser para SLM, y la naturaleza de la cámara de fabricación, siendo una atmósfera inerte por la presencia de nitrógeno o argón par SLM y cámara de vacío para EBM.

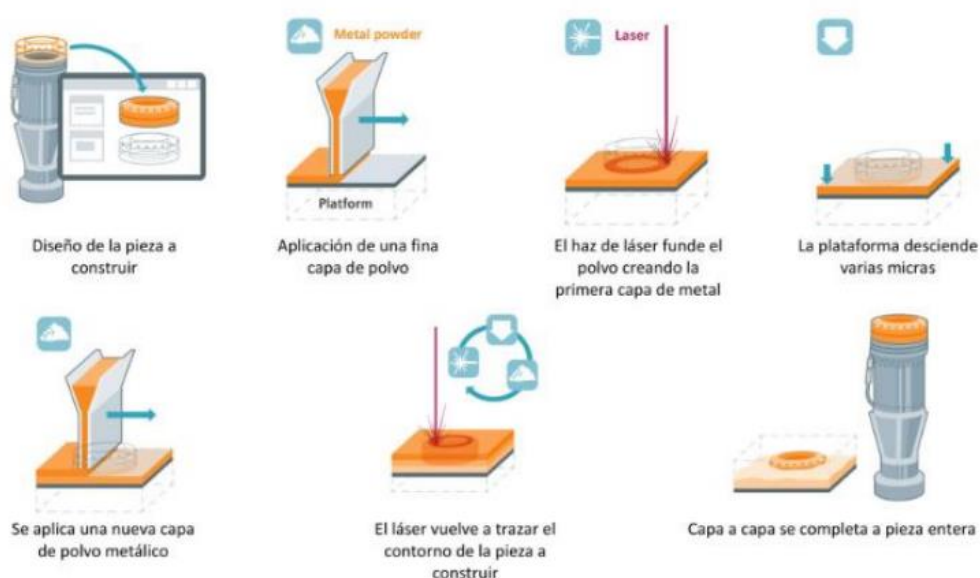


Figura 3.2. Proceso descriptivo para elaborar una pieza metálica mediante tecnología AM para el proceso SLM [10].

También hay diferencias microestructurales, por ejemplo en el caso del titanio y sus aleaciones, aunque no casi siempre, en la técnica PBF, el material solidifica con altas velocidades de enfriamiento (alrededor de 106K/s), lo que resulta en la formación de una microestructura metaestable de martensita hexagonal  $\alpha'$  con texturización  $\beta$  previa pronunciada en la dirección de construcción.

En esta dirección de construcción, la fase  $\beta$  muestra un crecimiento columnar con textura muy pronunciada  $\langle 100 \rangle$ , la textura de  $\alpha'$  en forma de agujas era bastante débil. En las condiciones actuales, la descomposición in situ no produjo un equilibrio entre fases utilizando este tipo de técnica. [49].

A continuación, se describirán dos de las técnicas más utilizadas en PBF, la técnica SLM y EBM. Las muestras que se analizarán más adelante y que pretenderemos caracterizar, estarán fabricadas mediante estas dos técnicas de ahí que se estudien con mayor profundidad

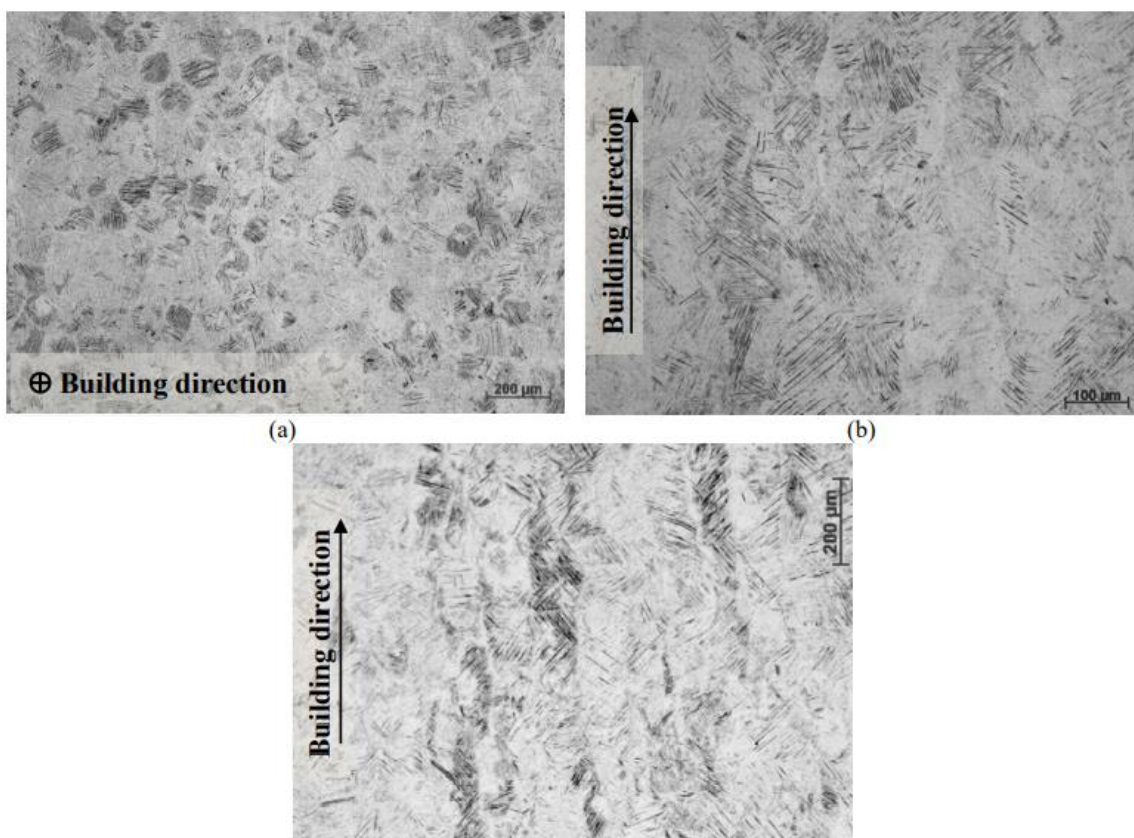


Figura 3.3. Microestructura típica de los procesos LBP en la dirección de construcción(b,c) y en el plano vertical de construcción(a) [49].

### 3.4.1. Electro-Beam Selective Melting (EBM).

La tecnología EBM se desarrolló a partir de 1995 en Suecia por *Arcam AB* y estuvo disponible a partir del año 2002.

La técnica EBM permite una libertad geométrica sin precedentes, que no se puede lograr al mecanizar o fundir. Es particularmente apropiado para fabricar piezas huecas y geometrías porosas complicadas. La flexibilidad del diseño permite optimizar la



relación resistencia/peso, limitar el costo de fabricación y producir conjuntos de piezas múltiples, piezas cerradas y piezas entrelazadas. [10]

La máquina EBM fabrica cada capa sobre un lecho de polvo, donde las capas de polvo de igual espesor se extienden por un cepillo o repartidor de polvo. El cañón de haz de electrones funde las áreas específicas que son iguales a la sección de los componentes en cada segmento.

La máquina EBM muestra los principios de funcionamiento de una máquina estándar de fusión por haz de electrones que funciona en un entorno de vacío. También, se aconseja un proceso de dos etapas para evitar la carga de partículas de polvo durante el acoplamiento con el haz de electrones. Estas etapas son las siguientes:

- En una primera fase, las partículas de polvo cercanas a la zona de fusión son más propensas a recibir tratamientos térmicos que las más alejadas.
- En la segunda etapa, se aumenta la densidad de potencia del láser y se produce una fusión rápida.

Para el titanio, la temperatura del material ya fundido se mantiene en el rango de temperaturas entre 560-740 °C durante el procesamiento. Algunas ventajas del proceso de EBM frente a otras técnicas pueden ser las siguientes:

- El haz de electrones se puede enfocar con mayor precisión que una onda electromagnética de luz.
- La eficiencia en la generación de haces de electrones es alta.
- La eficiencia del acoplamiento del haz de electrones en la pieza de trabajo o en los materiales en polvo es alta.
- La potencia y la ubicación del foco del haz de electrones se pueden controlar sin inercia (sin tener presente un mecanismo de movimiento).
- El ambiente de vacío necesario para el uso de un haz de electrones asegura que el proceso es limpio y no se requiere una atmósfera de gas inerte. [23].

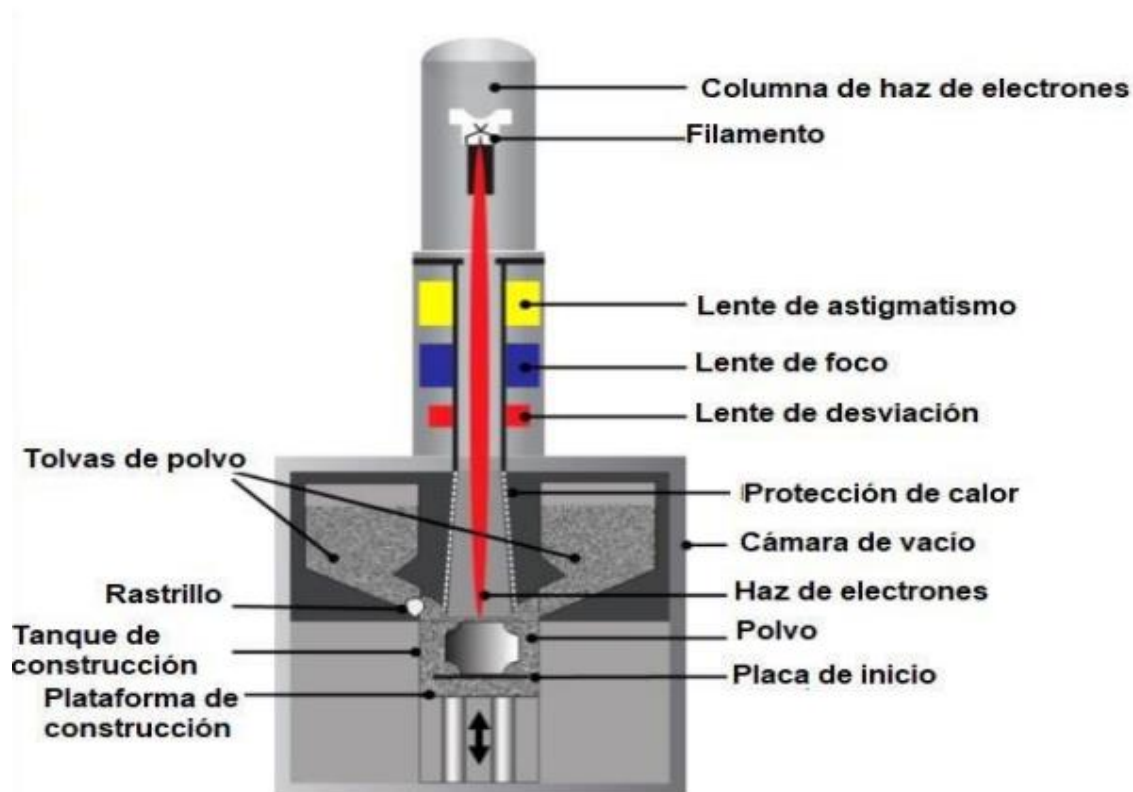


Figura 3.4. Esquema de un sistema EBM [10].

### 3.4.1.1. Proceso de manufactura aditiva mediante EBM.

El principio de solidificación de EBM se considera análogo a la soldadura, mientras que el principio de funcionamiento de una máquina EBM es similar al de un microscopio electrónico de barrido (SEM). En EBM, el filamento de tungsteno incandescente dentro de la pistola de haz de electrones emite una nube de electrones que se aceleran y se dirigen al lecho de polvo a una velocidad cercana a la mitad de la velocidad de la luz. El diámetro del haz de electrones se ensancha sensiblemente al aumentar la potencia del haz (más de 1 kW). Tras la colisión, los electrones de alta velocidad transfieren su energía cinética a las partículas metálicas que se convierte en energía térmica que funde el polvo metálico.

La conversión es eficiente, lo que reduce el consumo de energía y los costes de mantenimiento en comparación con SLM. El procesamiento EBM requiere que el polvo sea conductor de la electricidad, limitando la aplicabilidad de EBM sólo a metales y aleaciones metálicas.

La rápida velocidad de escaneo, junto con una alta profundidad de penetración del haz de electrones, da como resultado velocidades de construcción rápidas, hasta 60 cm<sup>3</sup>/h.

El proceso debe realizarse en vacío para evitar colisiones entre electrones y moléculas de aire o gas. Durante el proceso de fusión, se inyecta una baja presión de gas inerte en la cámara de vacío para evitar la acumulación de cargas eléctricas en el polvo. Trabajar en atmósfera de vacío ofrece dos ventajas:

- En primer lugar, el proceso tiene una alta eficiencia energética, que significa que EBM es 10 veces más eficiente que SLM;
- En segundo lugar, la atmósfera de vacío permite manipular polvos metálicos reactivos, cuyo tratamiento es difícil mediante técnicas convencionales debido a su alta afinidad por el oxígeno.

Al final del proceso de construcción, la pieza permanece dentro de la cámara llena de helio para enfriarse in situ hasta temperatura ambiente. Cuando la pieza terminada se retira de la cámara de construcción, se encuentra rodeada y cubierta con polvo aglomerado, que se denomina “polvo separable”.

En EBM hay muchos parámetros de escaneo y estrategias que pueden variarse para producir piezas completamente densas y para implementar cambios deseados en las microestructuras de la capa de polvo [10,18].

#### 3.4.1.2. Descripción del proceso.

El procesamiento de cada capa polvo implica tres operaciones básicas, similares a las de la técnica SLM, pero con la única gran diferencia del modo de fusión. (Ver Figura 3.4).

1. Esparcimiento de la capa de polvo: La primera capa de polvo se aplica sobre una placa de construcción que se precalienta a una temperatura más alta que la temperatura de construcción. Posteriormente, el polvo se precalienta y se funde selectivamente punto por punto por el haz de electrones que se mueve según el diseño predefinido. Después de la consolidación, la plataforma se mueve hacia abajo a lo largo del eje Z y se extiende otra capa que volverá a ser fundida. El grosor de la capa de polvo suele estar en el rango de 50-150  $\mu\text{m}$ .
2. Pre calentamiento: Como bien hemos dicho, el haz de electrones escanea repetidamente la capa de polvo a baja potencia y alta velocidad de escaneo. Como consecuencia del pre calentamiento, el polvo se sinteriza para mantener las partículas de polvo en su lugar durante la etapa de fusión. Durante el proceso de construcción, el paso de pre calentamiento repetido para cada capa de polvo mantiene la temperatura dentro de la cámara de construcción. Como beneficio, la sinterización parcial aumenta la resistencia estructural del lecho de polvo y, por lo tanto, reduce la necesidad de soportes para estructuras sobresalientes.
3. Fusión: Después del pre calentamiento, la velocidad de escaneo se reduce para fundir selectivamente el polvo y construir gradualmente un material sólido. La estrategia de fusión es diferente entre áreas internas y contornos. Por lo general, las áreas internas se procesan mediante sombreado y la dirección del haz se invierte de una línea a otra y luego se gira 90° de una capa a otra. Se deben controlar varios parámetros para optimizar el paso de fusión, como son:

la potencia del haz, la velocidad de escaneo, el desplazamiento del foco del haz, la distancia entre cordones, etc [10,32,26].

### 3.4.3. Selective Laser Melting (SLM).

La técnica de fusión directa de metal por láser (SLM) se engloba dentro de los procesos de fusión en lecho de polvo metálico.

Tanto el sinterizado láser directo sobre metal (DMLS) como la fusión selectiva por láser (SLM) generan objetos de forma similar al sinterizado selectivo por láser (SLS). La principal diferencia es que en las impresoras 3D se utilizan exclusivamente para la producción de piezas metálicas.

La técnica DMLS no funde el polvo, sino que lo calienta hasta un punto en el que los componentes pueden fusionarse a nivel molecular. La técnica SLM utiliza el láser para lograr una fusión completa del polvo metálico hasta formar una pieza homogénea. Este proceso da lugar a una pieza con una sola temperatura de fusión.

La principal diferencia entre DMLS y SLM es que la primera de ellas, genera piezas de aleaciones metálicas; mientras que la segunda, forma materiales de un solo elemento, como el titanio. A diferencia del sinterizado selectivo por láser (SLS), los procesos de DMLS y SLM requieren un soporte estructural para limitar la posibilidad de que se produzca cualquier distorsión.

Además, las piezas creadas con estos tipos de impresoras 3D corren el riesgo de deformarse debido a las tensiones residuales producidas durante la impresión, a causa de las temperaturas altas de fusión. Por ello, las piezas producidas suelen tratarse térmicamente después de la impresión, mientras aún están adheridas a la placa de construcción, para aliviar tensiones en ellas tras el proceso de fabricación.

La técnica DMLS es ventajosa en comparación con otros métodos para la fabricación de piezas con geometrías complejas y estructura interna sofisticada. Una de las principales características es que es una técnica capaz de producir objetos con superficies de trabajo funcionales durante el proceso de fabricación. De esta forma es posible generar una cierta textura o suavidad particular; crear algunas estructuras periódicas o inducir un cierto grado de porosidad.

#### 3.4.3.1. Descripción del proceso.

El SLM es un tipo de proceso de AM donde el polvo de metal es fusionado/solidificado mediante una fuente térmica para inducir la fusión entre las partículas de polvo metálico capa a capa para formar objetos sólidos en 3D en la plataforma de construcción. (Ver Figura 3.5).

1. **Diseño del objeto:** Este proceso comienza diseñando las piezas en 3D mediante un software de CAD. Este archivo (generalmente extensión. stl) es enviado a un software especial que divide el modelo en 3D en secciones transversales 2D (capas) y se carga en la máquina DMLS [23].

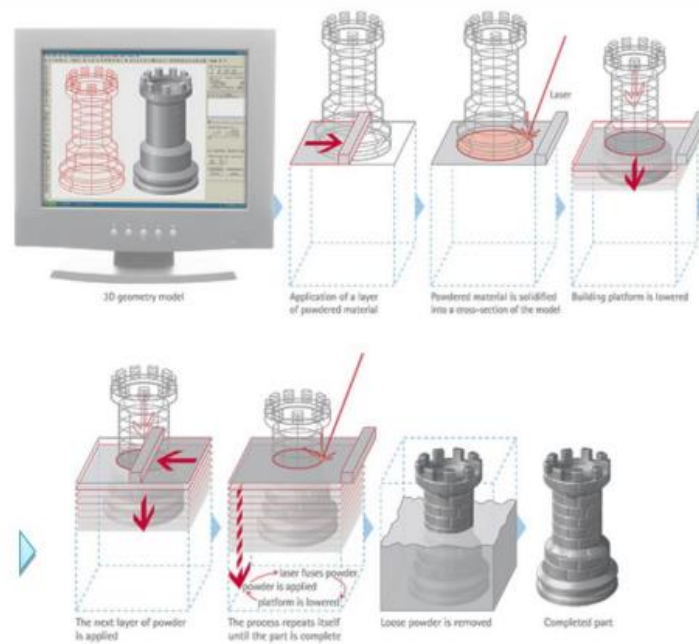


Figura 3.5. Descripción general del proceso de DMLS. [23].

- 2. Reparto del material (en forma de polvo metálico):** El polvo del metal repartido sobre la bandeja de fabricación por un elemento coater o repartidor de polvo, formando una capa de espesor de en torno a las 30 micras. El polvo metálico debe ser esférico para asegurar una buena fluidez y que pueda ser repartido correctamente. El polvo esférico, normalmente utilizado es producido por atomización por gas y en un rango de tamaño comprendido entre 15 y 45 micras. La distribución del tamaño de partícula (tipo gaussiana) permite formar una capa de polvo más compacta. [24].

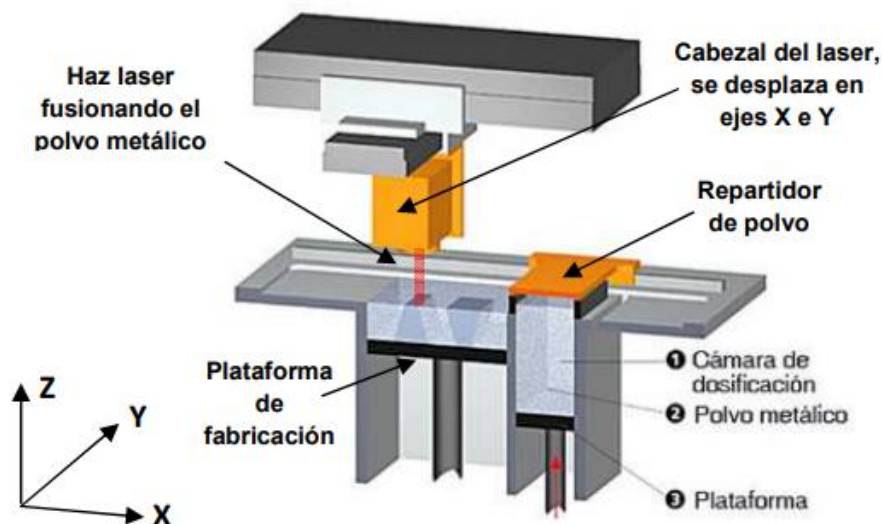


Figura 3.6. Esquema del proceso de fabricación DMLS con los principales elementos: repartidor polvo, cabezal láser, plataforma fabricación, etc.

En nuestro caso en el que se trabajará con aleación de titanio podemos decir que actualmente se comercializan tres tipos de polvo de Ti6Al4V. TC4 de acuerdo a la norma GB/T 3620.1-2017, Ti6Al4V grado 5 y Ti6Al4V grado 23 de acuerdo a la norma ASTM B348-13. Los tres tipos se diferencian en la distribución del tamaño de partícula, el cual limita el espesor mínimo de capa impresa. (Ver Figura 3.7).

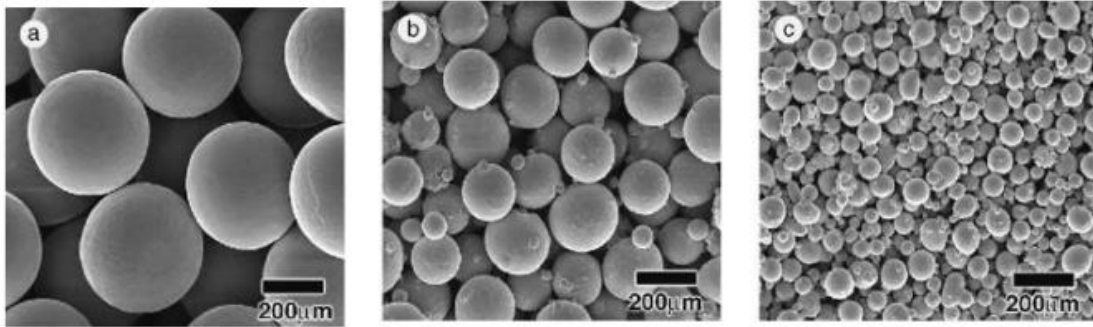


Figura 3.7. Imágenes de diferentes tamaños de polvos de Ti obtenidos mediante atomización por gas. [25].

**3. Fusión por láser de la capa de polvo:** El haz láser funde selectivamente el polvo de la capa siguiendo el contorno de la pieza para cada capa. El cabezal del láser, a cierta altura fija, se desplaza siguiendo los ejes X e Y en un plano paralelo horizontal a la bandeja de fabricación.

Mediante el posicionamiento del cabezal láser y un juego de espejos, el haz sigue las trayectorias necesarias para fundir el polvo metálico, correspondientes a la sección de la pieza en cada capa. Una vez, se ha procesado una capa, la plataforma de fabricación desciende 30  $\mu\text{m}$  en Z y se reparte una nueva capa de polvo metálico para volver a fundir.

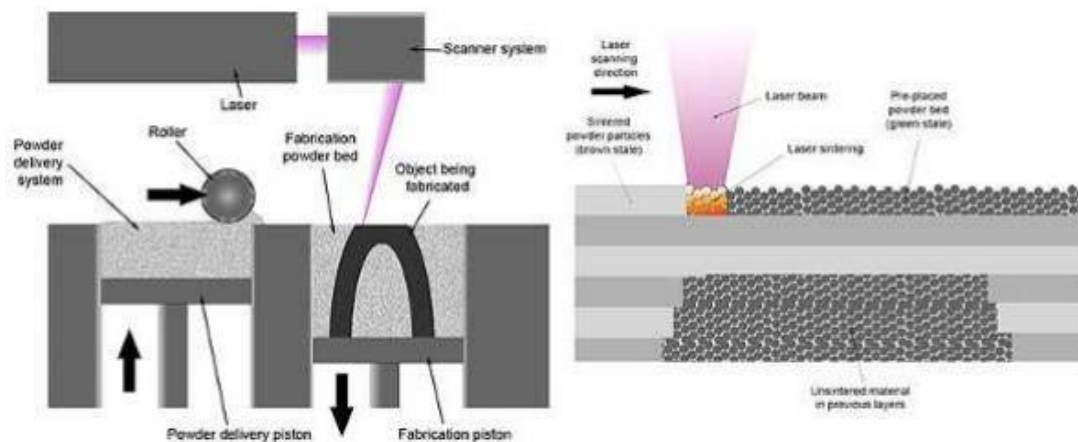


Figura 3.8. Esquema del proceso de fabricación SLM. Izquierda, el depósito sube para suministrar el polvo metálico, el rodillo reparte una fina capa de polvo sobre la bandeja de fabricación, que es procesada por láser. A la derecha, detalle de la fusión del polvo metálico por el láser en cada capa.

**Universidad de Valladolid**

Se ha comentado que el tamaño de polvo ideal suele estar comprendido en el rango de procesos 15-45  $\mu\text{m}$  y que el espesor de la capa utilizado es de 30  $\mu\text{m}$ . Para conseguir un espesor de 30  $\mu\text{m}$  de material procesado, es necesario repartir una capa de polvo metálico de al menos 2 o 3 veces el espesor de la capa a fundir. Esto se debe a que la densidad aparente del material en formato polvo metálico es del 50-55% aproximadamente de la densidad del material procesado.

Al fundirse, el material en polvo se rellenan los huecos generados entre el contacto de las partículas de polvo (esferas) y la sección procesada se encoge (Ver Figura 3.9). Por tanto, el coater o repartido de polvo reparte una capa de 30  $\mu\text{m}$ , pero tras el procesamiento de la capa, la plataforma de fabricación desciende siempre el valor de 30  $\mu\text{m}$  y el polvo sobrante queda almacenado al lado de la plataforma. [24,25].

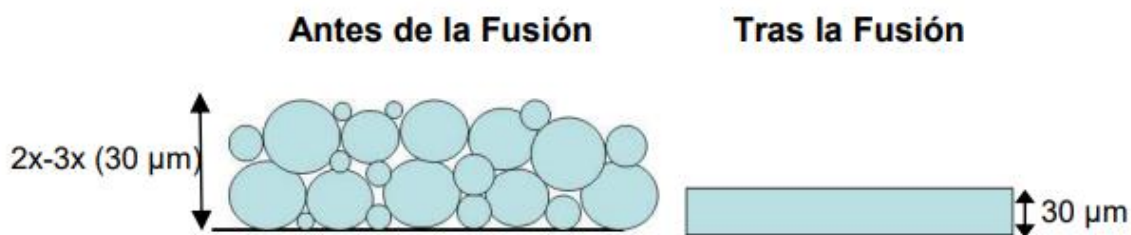


Figura 3.9. Espesor de la capa de polvo metálico antes de la fusión por láser, donde existen huecos entre las partículas esféricas [25]

A parte de estas tres etapas básicas que describen el proceso SLM, hay muchos materiales metálicos aptos para este proceso pero que son susceptibles a la oxidación. Por este motivo, el proceso SLM se lleva a cabo en cámaras cerradas y habitualmente en atmósferas protectoras (no oxidantes). Las capacidades actuales de la tecnología DMLS se resumen en la siguiente tabla:

<b>Materiales</b>	<b>Materiales metálicos (Aceros inoxidables, aceros herramienta, aleaciones base Ni)</b>
<b>Densidad</b>	>99%
<b>Tolerancias dimensionales</b>	+/- 0,05-0,1 mm
<b>Espesor de pared</b>	>200 $\mu\text{m}$
<b>Acabado superficial</b>	Rz 20-100 $\mu\text{m}$
<b>Limitaciones geométricas</b>	Ángulos inferiores a 45° con soportes
<b>Tamaño de la pieza</b>	Limitado por plataforma (L<250 mm)

Tabla 3.4. Algunas capacidades de la técnica DMLS [18].

Las piezas fabricadas a partir de esta técnica, exhiben una fuerte direccionalidad, es decir, el crecimiento de granos columnares en el plano perpendicular a la dirección de fabricación, haciendo que el material resultante tenga propiedades anisotrópicas.

Además, las piezas van a tener presentes tensiones residuales que se deben eliminar mediante un tratamiento térmico posterior a la fabricación. Este tratamiento va a ajustar la microestructura y reducir las tensiones internas, en comparación con las muestras “as-built”, bruto de procesado. [50].

#### 3.4.3.1.1. Fabricación del polvo metálico de la aleación Ti6Al4V.

De la misma manera que en el mercado general, en la impresión 3D la aleación Ti6Al4V es la aleación de titanio más importante debido a que posee alta resistencia, baja densidad, excelente resistencia a la corrosión y elevada biocompatibilidad. Este conjunto de propiedades hacen que sea utilizada en diferentes industrias como la automovilística, aeroespacial, médica/biomédica, química o militar, entre otras.

Las tecnologías en base polvo metálico son las más comunes y dicho polvo tiene una gran influencia en el proceso, no sólo en cuanto a impacto económico y ambiental, sino también en el procedimiento y resultado final de la pieza. Los procesos convencionales de producción de polvo de titanio que están establecidos y utilizados comercialmente son el proceso de plasma rotatorio (PREP Plasma Rotating Electrode Process), la atomización por gas (GA Gas Atomization), la atomización por plasma (PA Plasma Atomization), y la esferoidización por plasma (IPS Induction Plasma Spheroidization).

En este trabajo estudiaremos dos técnicas a partir de las que se han obtenido los polvos para fabricar las muestras de Ti6Al4V utilizadas en los procesos de SLM Y EBM: atomización por plasma y atomización por gas.

- La atomización por plasma se emplea en la producción de polvo de materiales reactivos (Ti6Al4V). La técnica consiste en la alimentación de alambres de la aleación en la tolva del atomizador. Estos se funden mediante un soldador de plasma y a medida que el metal fundido cae se solidifica creando partículas esféricas.

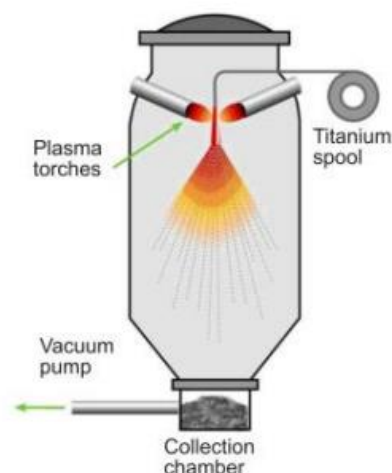


Figura 3.10. Proceso de obtención de polvo de Ti6Al4V mediante atomización por plasma.



- La atomización por gas es la técnica más empleada. Se funde el metal en un crisol en atmosfera inerte (Ar o N) y mediante una boquilla calentada se cuele por la parte inferior del crisol, tras salir de la boquilla, se proyecta argón a alta presión sobre el flujo de metal que dispersa el metal en forma de gotas. La corriente de gas solidifica el material fundido dando lugar a partículas esféricas que se depositan y recogen en el fondo de la cámara. Las presiones de atomización están en el rango de  $14 \cdot 10^5$  -  $42 \cdot 10^5$  Pascales a velocidades en el rango comprendido entre 50 m/s-150 m/s. (Ver Figura 3.7).

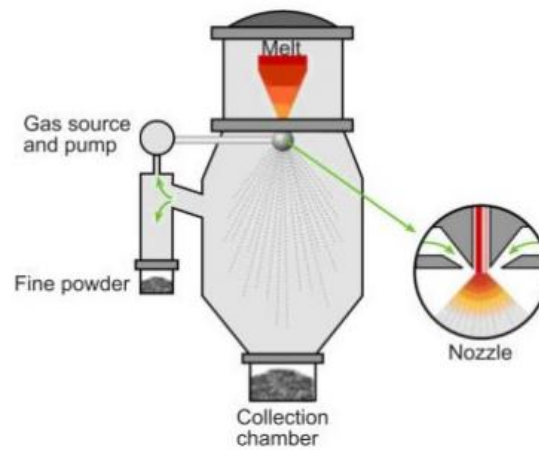


Figura 3.1.1. Proceso de obtención de polvo de Ti6Al4V mediante atomización por gas [37].

La selección adecuada de la técnica de fabricación de polvo metálico, en este caso de polvo de Ti6Al4V, es muy importante ya que otorga el tamaño de partícula y las características morfológicas del polvo metálico, las cuales condicionan las propiedades de la pieza o elemento final. En atomización por gas, podemos producir polvo esférico con tamaños entre 0 y 500  $\mu\text{m}$ .

La utilización de atomización por gas para obtener el polvo metálico de la aleación Ti6Al4V, da lugar a polvos finos y generalmente esféricos con superficies muy lisas debido a las altas presiones que se consiguen y a las pequeñas distancias de rociado. Como medio general de atomización se suele utilizar nitrógeno, argón o aire.

A parte de estas propiedades, para los procesos de lecho de polvo PBF, entra en acción el reciclado de polvo. Estas tecnologías funcionan solidificando una región en una superficie de polvo, esto provoca que se genere polvo sobrante que es susceptible de ser utilizado. Aunque se trata de una reutilización limitada a causa de que parte del polvo reutilizado puede estar térmicamente afectado y puede desgastar la superficie de la partícula durante el proceso y originar deformación al arrastrar el polvo para depositar una nueva capa [10,37].

### 3.5. Principales parámetros de fabricación de las técnicas AM.

Es bastante obvio que los parámetros de la fabricación aditiva junto con el material utilizado, la geometría de la pieza y la estrategia de fundido utilizada van a influir significativamente en los procesos térmicos de fusión, y por lo tanto, en la microestructura y propiedades mecánicas del producto final. La falta de homogeneidad de la estructura y las diferencias en cuanto a las propiedades resultantes como consecuencia de las diferentes disipaciones de calor durante el enfriamiento de la capa pueden mitigarse mediante los tratamientos térmicos de los productos acabados.

Entre los parámetros que afectan a la microestructura y propiedades cabe destacar el tamaño del polvo metálico, el espesor de capa, el diámetro y potencia del láser, la velocidad de avance, la distancia entre líneas del recorrido del mismo, la temperatura de la cámara de fabricación y el recorrido de avance del haz en relación a la geometría. Estos parámetros afectan a la velocidad de calentamiento y enfriamiento localizado, y por tanto, a la microestructura, anisotropía de la misma, tensiones residuales y los defectos que se puedan producir [18].

La densidad de energía volumétrica se considera un factor clave que afecta a la calidad de las piezas fabricadas por SLM y EBM. La densidad de energía volumétrica del proceso “VED” ( $J/mm^3$ ) se define como el promedio aplicado de energía por volumen de material durante la impresión de una capa, como podemos ver la Ecuación 1.

$$VED = \frac{P}{v \cdot h \cdot t}$$

Donde “P” es la potencia del láser (W), “v” es la velocidad de escaneo (mm/s), “h” es la distancia entre cordones (mm), “t” es el espesor de la capa (mm).

La optimización de esta variable, que depende de varios parámetros de proceso, es importante para obtener piezas libres de defectos (poros, faltas de fusión, grietas), con una alta densidad y óptima calidad.

A continuación, se describen a continuación los principales parámetros y su influencia en el proceso y en las muestras finales [18,44] ( Ver Figura 3.12).

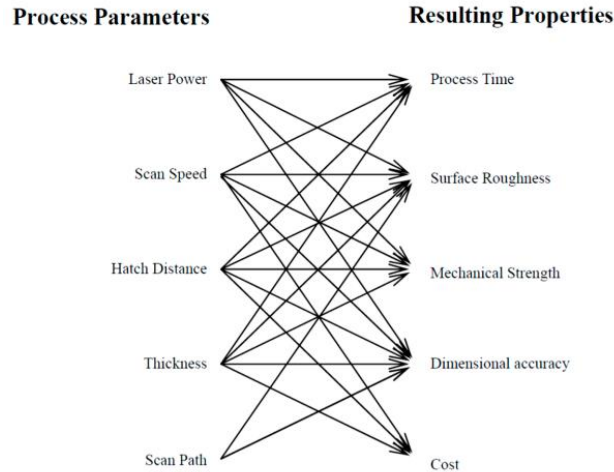


Figura 3.12. Influencia de los parámetros de la técnica SLM para la obtención de muestras. [43].

### 3.5.1. Parámetros de fabricación en AM.

#### 3.5.1.1. Influencia de la velocidad del láser.

Una reducción de la velocidad de impresión va a tener como resultado un incremento de la densidad de energía. Cuando se trabaja a velocidades de impresión bajas, el charco/baño de fusión es alargado y menos estable debido a la hidrodinámica del charco. Una velocidad de impresión baja, da como resultado granos que están mejor alineados con la dirección de la pieza obteniendo una microestructura más gruesa debido a la mayor entrada de energía a las zonas oscuras que se ven en las micrografías de la Figura 3.13.

Otra característica importante es que una superficie irregular parece compensar los mecanismos de formación de los poros y por lo tanto, reduce el número de poros, y por tanto, la densidad relativa aumenta. La dureza va a ser mayor cuando menor velocidad de impresión tengamos.

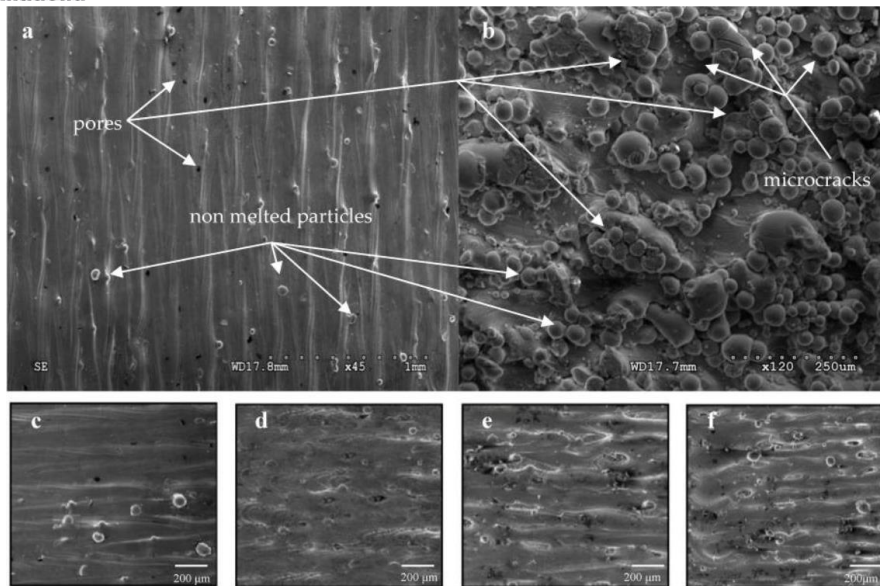


Figura 3.13. Micrografías SEM de una pieza de Ti6Al4V; a) Dirección vertical de fabricación; b) Superficie lateral; c) Dirección vertical con una velocidad de láser de 300 mm/s; d) Velocidad de láser de 500 mm/s; e) Velocidad de láser de 1100 mm/s; f) Velocidad de 1300mm/s. [26].

En la Figura 3.13, vemos las superficies superior y lateral de la muestra producida en el proceso SLM, correspondientes al proceso descrito en la Figura 3.13 a).

En las imágenes podemos apreciar la distancia aproximada entre dos pasadas contiguas en las que se movió el láser aproximadamente  $100\ \mu\text{m}$ , correspondientes a la distancia entre cordones adyacentes o pasadas.

Además, en la Figura 3.13 a), c), d), e), se revela la presencia de poros y partículas de polvo sueltas. Estas imágenes corresponden a la superficie vertical de la probeta, apreciando granos de polvo fuertemente desarrollados y casi completamente cubiertos, formando una capa de aproximadamente  $100\ \mu\text{m}$ .

Estos granos de polvo no fundidos o fundidos parcialmente, están unidos de forma suelta a una capa solidificada inferior. (Ver Figura 3.13 b)). Los granos no fundidos tienen diferentes diámetros y heterogeneidad dimensional. La presencia de tantas partículas de polvo sin fundir o mal fundidas se debió al hecho de que el polvo utilizado para producir la muestra no era homogéneo.

También se pueden apreciar diferentes calidades de superficie como resultado de tener una velocidad de deposición variable. Para las muestras sinterizadas a  $300\ \text{mm/s}$  y  $500\ \text{mm/s}$  (Ver Figura 3.13 c y d), la superficie presenta menor rugosidad y está libre de defectos visibles en la superficie de las muestras fundidas. Sin embargo, para velocidades de  $1100\ \text{mm/s}$ - $1300\ \text{mm/s}$ , las superficies presentan defectos visibles (Ver Figura 3.13 e y f)[26].

Un problema importante de las altas velocidades de escaneo es también que las altas fuerzas de cizallamiento pueden expulsar piezas de metal fundido del baño de fusión, provocando así la formación de poros internos y una reducción en la densidad final del producto.

En definitiva, las velocidades de escaneo más altas, generan una densidad de energía más baja y sólo una fusión parcial del polvo. Por otra parte, esta menor

fusión hace que la viscosidad del material fundido sea alta, lo que provoca el efecto bolo y una mayor rugosidad.

La rugosidad de la superficie de las muestras depende de las características del polvo utilizado, la morfología y el tamaño de las partículas, pero también de los parámetros de potencia y velocidad del láser. Las partículas de polvo más pequeñas necesitan menor potencia del láser para fundirlas en comparación con partículas de polvo más grandes, debido al área superficial más pequeña de las primeras.

La rugosidad superficial de las muestras afectará a la resistencia a la fatiga y a la corrosión de los componentes. Se considera que la rugosidad de una superficie va en detrimento de las propiedades de fatiga del componente porque puede servir como sitio de concentración de tensiones e iniciación de grietas por fatiga.

Sin embargo, una superficie rugosa puede ser beneficiosa para aplicaciones biomédicas, como facilitar la formación de la estructura ósea en la superficie. La superficie de muestras complejas es un ancla específica para proteínas y promueve la adhesión celular, además de facilitar la osteointegración.

Como resultado, podemos analizar la rugosidad de las superficie longitudinal y transversal de la muestra y establecer una relación con la densidad de energía del equipo (VED). En la Tabla 3.5, podemos ver los valores de rugosidad y rugosidad máxima de las superficies longitudinales y trasversales de una muestra es función de la velocidad de sinterización del láser y del estado de la muestra.

La reducción de la velocidad de escaneado y por consiguiente, el aumento de la densidad de energía (E) hace que se reduzca la rugosidad superficial en ambas superficies, mientras que, una disminución de la densidad de energía debido al aumento de la velocidad de escaneado hace que aumente la rugosidad superficial.

Velocidad de escaneado (mm/s)	Ra( $\mu\text{m}$ )	R.máx ( $\mu\text{m}$ )	R.min ( $\mu\text{m}$ )
300	5,31	12,86	11,32
500	3,76	10,23	10,11
700	4,06	10,56	10,07
900	5,49	13,17	12,81
1100	6,55	15,32	13,36
1300	10,22	19,21	15,41

Tabla 3.5. Parámetros rugosidad en función de la velocidad de deposición del láser y del tratamiento térmico de la muestra. [26].

El aumento de la rugosidad superficial de las muestras a las densidades de energía más altas resulta de la intensificación de los procesos de aglomeración

de partículas en las superficies de las muestras analizadas, como podemos apreciar en la Figura 3.13.

También vemos que, la velocidad de escaneo en el rango de 500 a 900 mm/s conduce a la generación de pasadas estables con una superficie bastante clara y un ancho constante. Además, la superficie de las muestras es lisa y el número de poros resultantes del sobrecalentamiento local es menor.

Si esa velocidad de escaneo aumenta a 1100 mm/s, se va a reducir la densidad de escaneo a 52 J/mm<sup>3</sup>. En estas condiciones, es difícil alcanzar un punto de fusión que permita que las partículas se fundan por completo, mientras que la cantidad de fase líquida es insuficiente para formar una capa continua y estable, provocando una superficie rugosa y con discontinuidades visibles.

Para las muestras sinterizadas a 1300 mm/s, el efecto de formación de bolas o poros es visible (Ver Figura 3.13 f) debido a las velocidades del láser tan altas que hacen que el tiempo de interacción del rayo láser con el polvo sea muy breve. Con una velocidad tan alta, es imposible mantener la continuidad de las pasadas [ [26].

### 3.5.1.2. Influencia de la densidad de energía.

A parte de conocer la densidad de energía volumétrica (VED) referida a la totalidad de la muestra en sus tres dimensiones según los ejes cartesianos, también se utilizan otros dos parámetros de medida de la densidad de energía: densidad de energía superficial (SED), referido a la superficie de una capa de deposición; y densidad de energía lineal (LED), densidad de energía de una pasada del láser en una única dirección.

Como la técnica de fabricación aditiva SLM se trata de una técnica de fabricación capa a capa hasta conseguir el modelo final en tres dimensiones, en cada capa, podemos conocer la densidad de energía de toda la superficie de la muestra (en 2 dimensiones) y poder ajustarlo a las necesidades del proceso. Por tanto, para la densidad de energía superficial (SED), basta con conocer la potencia del láser, su velocidad y la distancia entre pasadas ("Hatch"), y quedaría definido de la siguiente manera:

$$SED = \frac{P}{v \cdot h} ; LED = \frac{P}{v}$$

Ocurre lo mismo con la densidad de energía lineal (LED), cuya fórmula se reduce única y exclusivamente a conocer la densidad de energía del proceso en cada pasada del láser. Este parámetro no suele ser de gran utilidad, ya que se prefiere trabajar con la densidad de energía superficial (SED).

Al utilizar bajas velocidades de escaneado en las muestras podemos inducir una alta tensión superficial dentro de la zona fundida como consecuencia de las altas temperaturas alcanzadas. Esto significa que la densidad de energía no siempre nos va a garantizar un aumento de la densidad relativa de la muestra. Por otro lado, valores de densidad de energía demasiado bajos no son adecuados para asegurar la adherencia entre capas o cordones sucesivos, debido a que la profundidad de penetración no es suficiente. A continuación, se muestran algunos

ejemplos de valores de densidad de energía volumétrica (VED) y su influencia en otros parámetros, como puede ser la porosidad, la rugosidad, etc.

Con una densidad de energía baja del láser (44-63 J/mm<sup>3</sup>), la porosidad oscila entre el 13% y un 9% aproximadamente. Los poros están distribuidos de manera irregular, tienen formas irregulares y están interconectados. La porosidad se caracteriza por grandes vacíos llenos de partículas sueltas por falta de fusión. Una posible explicación de esto es que, con una densidad de energía tan baja del láser, el tamaño del baño de fusión es demasiado pequeño y las partículas de polvo no están suficiente unidas entre las capas.

El aumento de la densidad de energía del láser en el rango de 81 -113 J/mm<sup>3</sup>, reduce la porosidad, que varía de 1,40% a 0,77%. El aumento de la densidad de energía de láser genera una temperatura relativamente alta, lo que facilita el flujo de líquido de fusión, haciendo que la densidad del material aumente después de la solidificación.

A densidades de energía mayores, los poros son más pequeños y cada vez más esféricos como resultado de la contracción de la solidificación y las burbujas de gas atrapadas por el polvo fundido.

Un incremento del rango de densidad por encima de 188 J/mm<sup>3</sup> incrementa la porosidad y puede llegar a cambiar la microestructura del material. (Ver Figura 3.15).

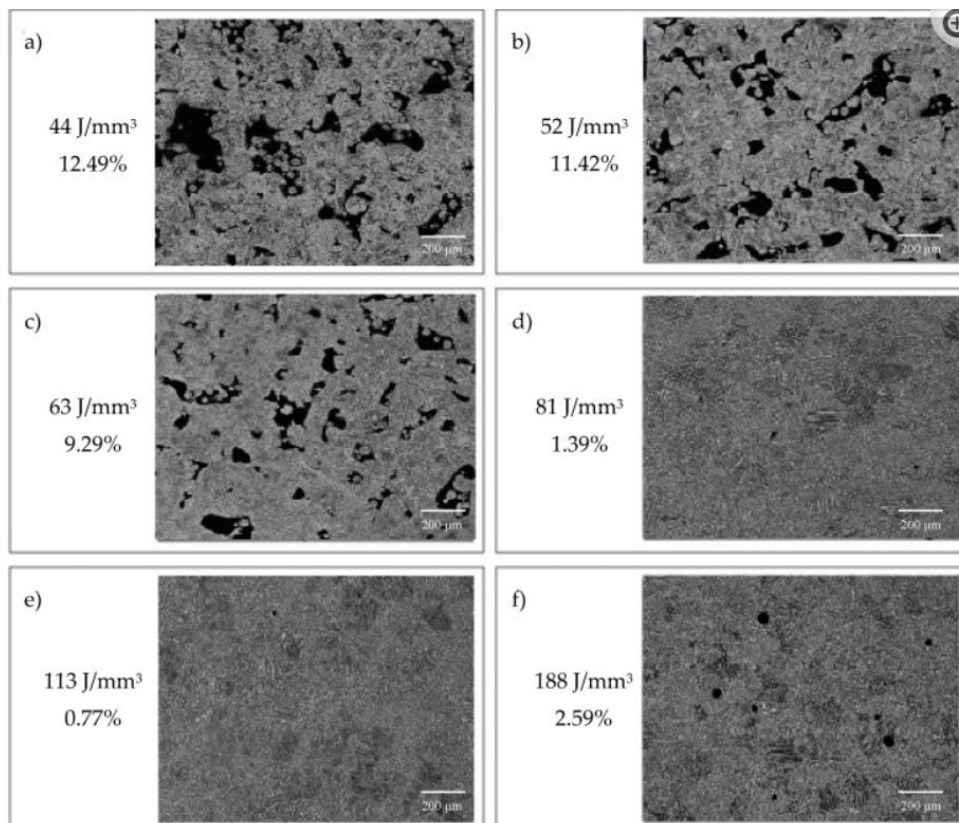


Figura 3.14. Influencia de la densidad de energía en la porosidad y su microestructura [26].

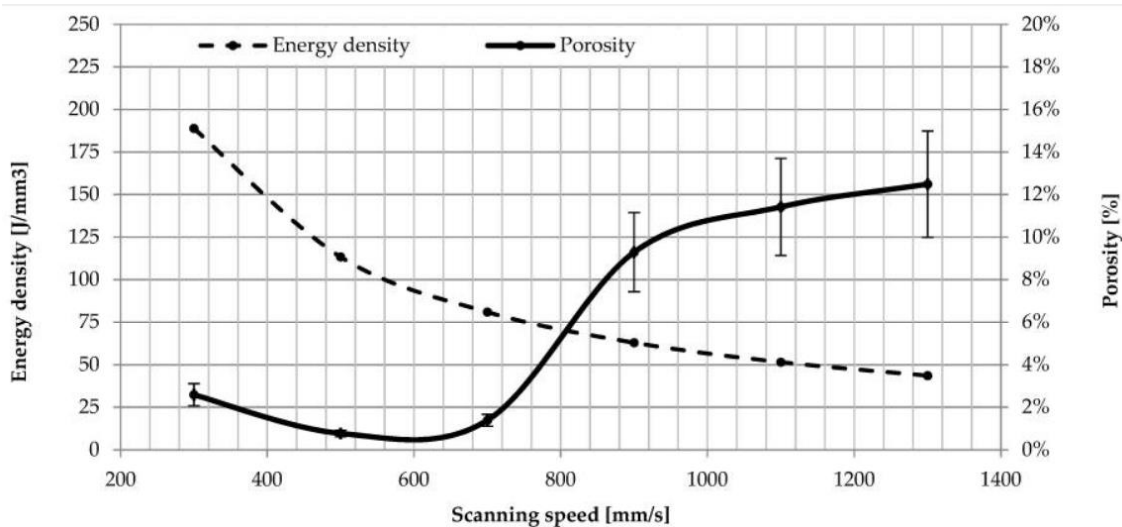


Figura 3.15. Relación entre la densidad de energía, porosidad de la muestra y velocidad de escaneo [26].

La Figura 3.15 muestra que con potencias de láser de 170 W a bajas velocidades de escaneo entre 300-700 mm/s, la porosidad del material cambia de 3% a 1,4 %. Para velocidades del láser por encima de 900 mm/s se observa un aumento de la porosidad del 10% incrementándose hasta un 13% con velocidades cercanas a los 1300 mm/s aproximadamente.

Además, para esta potencia del láser de 170 W, se logró una densidad de la muestra superior al 95 % para tres velocidades 500, 700, 900 mm/s, siendo la mayor densidad de la muestra (99,23% aproximadamente) con una velocidad de 500 mm/s y una potencia del láser de 170 W [26].

Por otro lado, el tamaño de grano de la martensita  $\alpha'$  y las láminas  $\alpha+\beta$  aumenta con el aumento de la densidad de energía de entrada. Dado que las técnicas de AM son procesos de deposición capa a capa, una parte inferior y adyacente se derretirá al depositar una nueva capa. Los múltiples ciclos térmicos darán como resultado un engrosamiento de los granos en las zonas superpuestas.

Debido a que la aleación de Ti6Al4V tiene una conductividad térmica muy baja a temperatura ambiente (7 W/mK), el calor se acumulará con un mayor número de capas, lo que conducirá a una temperatura más alta y a una velocidad de enfriamiento más lenta en la zona superior de las muestras.

En el proceso SLM y EBM, la sensibilidad del grosor del listón  $\alpha$  a la temperatura de construcción se puede ver en la Figura 3.16.

El aumento de la temperatura de precalentamiento afectará a la temperatura de construcción, donde este aumento provoca que el grosor de los listones  $\alpha$  aumente. El efecto de engrosamiento, a su vez, puede subdividirse en dos subapartados:

- Entre temperaturas entre 600 y 700 °C, el efecto de engrosamiento de  $\alpha$  no es significativo y es casi independiente del tiempo.
- A partir de temperaturas entre 700 y 800 °C, el engrosamiento de  $\alpha$  hace que aumenta los grosores de los listones de  $\alpha$ , siendo en este rango de temperaturas que hace que el aumento de la temperatura sea proporcional al aumento del tamaño del listón  $\alpha$ . [10].



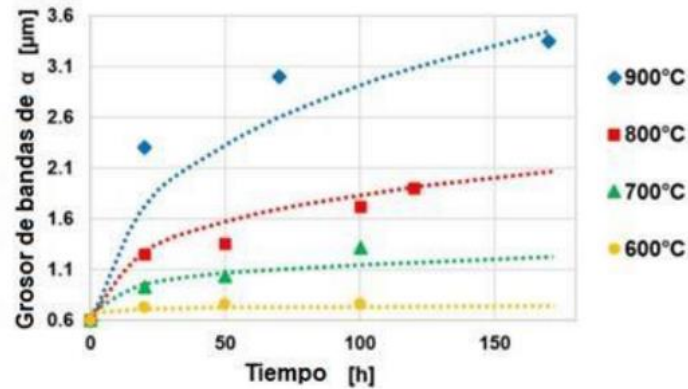


Figura 3.16. Valores del espesor de los listones de  $\alpha$  en función del tiempo de envejecimiento y la temperatura. [10].

### 3.5.1.3. Influencia de la dirección de fabricación.

Otra característica que juega un papel importante es la dirección de escaneado, que podemos configurar en función de las características del material a granal y de las propiedades mecánicas y microestructurales que se quieran conseguir.

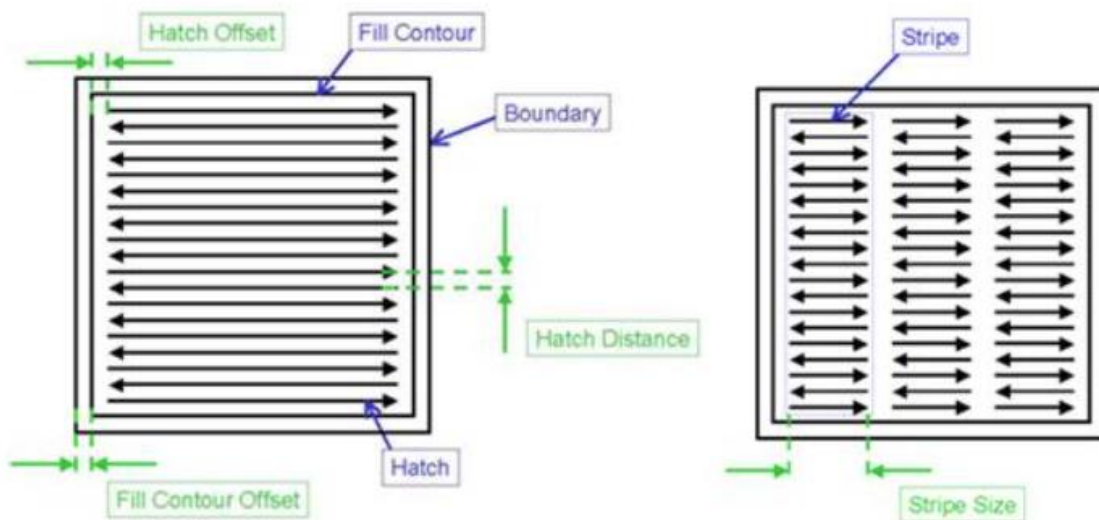


Figura 3.17. Parámetros principales de la dirección de escaneado.

Las posibles configuraciones de las direcciones de escaneado son numerosas. En la Figura 3.17, se observan las principales características o parámetros que se tienen que tener en cuenta para elegir una buena dirección de escaneado. De la Figura 3.18 del exterior hacia el interior, vemos que tenemos un contorno exterior de límite de la pieza "Boundary", y pasadas paralelas al contorno de la pieza "Fill Contour". Estas pasadas paralelas al contorno de la pieza pueden variar, yendo desde 1 única pasada de contorno hasta un número determinado "n" de pasadas.

A continuación, en el interior de la pieza definiremos la estrategia de escaneado "Skin Hatch", que consta de la distancia de separación entre cordones ("hatch"), de la dirección escogida para el láser y del "Stripe" que son acortamientos del

escaneado para hacerles de una longitud menor. Este último parámetro es interesante cuando tenemos superficies complejas con taladros desiguales, con cierta geometría o siguiendo un patrón complejo.

En la Figura 3.18, se muestran ejemplos de diferentes patrones y direcciones de escaneado diferentes. Todas ellas con la dirección de construcción en el eje Z. Las dos primeras se tratan de estrategias de escaneado en una dirección (en este caso eje X) cuya diferencia es que una la capa es unidireccional sólo de ida y la otra, cada capa se deposita siguiendo un movimiento continuo de ida y vuelta. La última de ellas, bidireccional (direcciones eje X e Y) en la que cada capa de deposición se va a construir según una dirección x-y alternadas 90° [10,33].

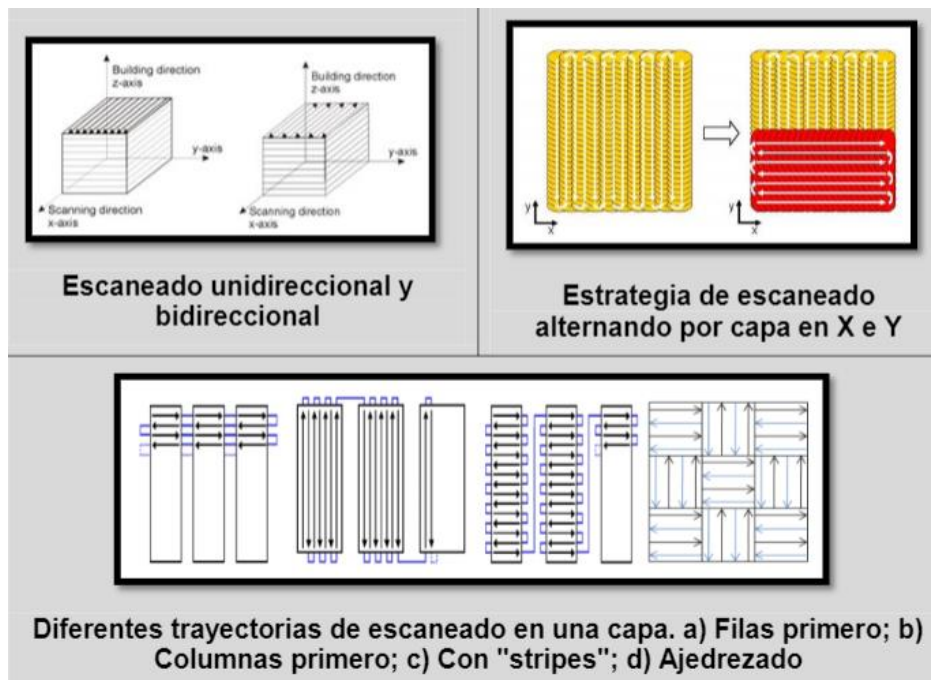


Figura 3.18. Principales direcciones de escaneado utilizadas en las técnicas SLM y EBM. De izquierda a derecha. a) Dirección de escaneado unidireccional; b) Dirección de escaneado unidireccional y cruzada; c) Trayectorias diferentes de fabricación [33].

Se han observado efectos microestructurales distintos en función de la dirección de escaneado elegida.

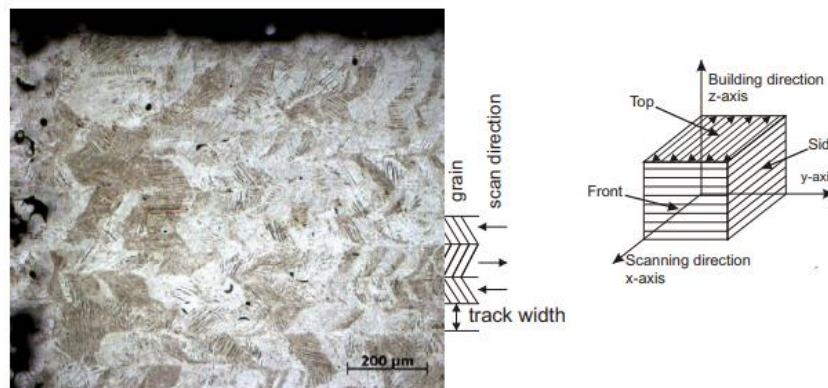


Figura 3.19. Vista del plano general XY con una dirección de escaneado unidireccional en zig-zag [33].

El ancho de las pistas individuales es igual a la distancia definida entre capas. En la Figura 3.19, vemos el ancho de las diferentes pistas de escaneado y la espina de pescado causada por la alternancia de la dirección de escaneado.



Figura 3.20. Granos columnares vistos en el plano general XZ según la dirección de escaneado unidireccional en zig-zag [33].

También se pueden observar granos alargados (crecimiento epitaxial) con un tamaño mayor que el espesor de capa que se configuró en los parámetros inicialmente (Ver Figura 3.20). Esto es así debido que tenemos una mayor entrada de calor que origina un ancho mayor que el de la pista de escaneado, lo que dio lugar a granos más gruesos e inclinados hacia la derecha “//” cuando el láser se mueve de izquierda a derecha, y hacia la izquierda “\\” cuando el láser se mueve de derecha a izquierda. Esta condición hace que la conducción de calor de la zona de fusión determine la orientación de los granos columnares.

En conclusión, la estrategia de escaneado influye en la conducción de calor local y en la orientación de la microestructura resultante, por lo que será un parámetro importante a tener en cuenta [29,33].

#### 3.5.1.4. Influencia de la anchura del cordón de deposición.

El proceso SLM une el material mediante capas, por lo que, si la energía de salida no se ajusta a las propiedades del polvo y a otros parámetros relevantes del proceso, el ancho de la piscina es demasiado pequeño para que las pasadas de escaneado se superpongan. Esta es la principal razón por la que las partículas de polvo no fundidas permanecen en la muestra. Este fenómeno se denomina falta de fusión.

Por lo general, su aparición se encuentra entre las dos pistas de escaneado y entre las capas depositadas. La presencia de defectos acumulativos entre capas y la tensión resultante del proceso de sinterización, puede dar lugar a la propagación de defectos, afectando así al deterioro de las propiedades finales del producto [26].

También podemos encontrar relación entre la anchura de los cordones de deposición y los poros generados durante el proceso. Cuando tenemos una densidad de energía alta y una anchura del cordón de deposición pequeña, vamos a provocar que en el plano de la superficie de la muestra se creen poros debido al solapamiento de cordones, y dará lugar a la aparición de poros orientados según la dirección de escaneado [33].

### 3.5.2. Influencia de los parámetros del láser.

#### 3.5.2.1. Influencia de la potencia del láser

La potencia del láser y la velocidad de escaneo correctamente seleccionadas aseguran unos cordones o pasadas en excelentes condiciones, dando lugar a estructuras de densidad completa.

Además, las velocidades de escaneo que son demasiado altas junto con una potencia láser constante, causan discontinuidades en las rutas de escaneo. Con potencias de láser más bajas y velocidades de deposición altas, se generará una estructura porosa con una morfología abierta, formándose una cantidad significativa de poros en la superficie de la muestra [26].

También cabe la posibilidad de que según aumenta la potencia del láser, la dureza de la muestra también va a aumentar. El aumento de la dureza sugiere también la captación de oxígeno. Además, la dureza depende fuertemente de las impurezas (solución sólida) y de la formación de precipitados [42]

También se sabe que al aumentar la densidad de energía también aumenta la potencia del láser, haciendo que la piscina del baño de fusión y la profundidad aumenten. A continuación, en la Tabla 3.6, se muestra el efecto de utilizar dos potencias distintas del láser y el efecto producido en la microestructura y en las propiedades del material [26].

Para una potencia de 400 W se mostró un aumento de aproximadamente un 45 % en el espesor de la capa de fundido en comparación con la potencia de 250 W. Además, el tamaño de grano fundido por láser a alta potencia fue ligeramente mayor que en el sustrato a 250 W. Este tamaño de grano es resultado de los numerosos ciclos de recalentamiento producido por las numerosas pasadas del láser y que hacen que el tamaño de grano crezca [27,28].

Potencia del láser (W)	Dureza (HV)	Espesor fundido ( $\mu\text{m}$ )	Tamaño de grano ( $\mu\text{m}$ )
250	358 $\pm$ 21	779 $\pm$ 29	172 $\pm$ 55
400	429 $\pm$ 17	1199 $\pm$ 12	175 $\pm$ 36

Tabla 3.6. Dureza y características microestructurales de muestras aleación Ti6Al4V. [27].

#### 3.5.2.2. Otros parámetros de láser.

En SLM, la energía necesaria para calentar y fundir el metal en polvo se suministra exponiendo el material a la radiación láser. Un láser genera una radiación electromagnética brillante monocromática coherente con una baja divergencia, y por tanto, particularmente adecuado para transferir una gran cantidad de energía a un lugar específico en la superficie de algún material. La densidad de energía o la intensidad de la radiación láser depende de la potencia del láser (W) y del tamaño del punto del láser ( $\mu\text{m}$ ).

Otro parámetro importante, es el modo de trabajo del láser. Un láser puede funcionar en modo continuo, en modo pulsado o en ambos. Además, genera un haz que tiene una potencia de salida con poca o ninguna fluctuación en el tiempo en modo continuo.

- En modo pulsado, las salidas de potencia del láser son más altas, pero durante duraciones más cortas, siendo los parámetros utilizados la potencia pico del láser, el ancho de pulso y la frecuencia de pulso. Esta técnica es muy utilizada en procesos sustractivos como la Erosión Láser Selectiva debido a la mayor potencia máxima alcanzable.
- En el modo continuo, es el más común y el utilizado en la técnica SLM.

A continuación, en la Tabla 3.7, se muestran los principales parámetros de control de láser para la técnica SLM [32].

Parámetros	Símbolos	Unidad	Descripción
<b>Power</b>	P	W	Energía aplicada por unidad de tiempo del láser.
<b>Wave length</b>	$\lambda_{\text{wave}}$	nm	Determina la absorción del material y el mínimo tamaño de foco del láser
<b>Diámetro del láser</b>	$d_{\text{spot}}$	$\mu\text{m}$	Determina la intensidad $\text{J}/\text{m}^2\text{s}$ de la energía del láser por unidad de tiempo y área.
<b>Intensidad de distribución</b>	$I(x,y)$	$\text{J}/\text{m}^2\text{s}$	Es la intensidad de radiación en los puntos específicos del contacto láser- superficie y la distribución de temperatura alrededor de la piscina fundida
<b>modo</b>	CW/ pulsado	-	Modo de trabajo del láser
<b>Calidad de láser</b>	$M^2$	-	Medida del centrado del láser

Tabla 3.7. Parámetros de control más destacados del láser [48].

### 3.6. Diferencias entre la técnica SLM y EBM.

En la tecnología EBM, la relación entre la microestructura y las propiedades mecánicas está determinada principalmente por las condiciones de fabricación. Esta técnica permite, a diferencia de otras como la técnica SLM, microestructuras más homogéneas tipo  $\alpha+\beta$  que no requieren un tratamiento térmico para obtener una ductilidad razonable y un bajo nivel residual. La alta temperatura de la cámara de fabricación en el proceso de EBM (650-700°C en un ambiente en vacío) evita la presencia de fase martensítica, además las bajas velocidades de enfriamiento desde la temperatura de cámara a temperatura ambiente, alivia la mayor parte de la tensión residual generada durante el proceso de AM [36]. Por el contrario, en las piezas

Universidad de Valladolid

fabricadas por SLM suele ser necesarios los tratamientos térmicos aplicados a las muestras de Ti6Al4V con el propósito de aliviar las tensiones residuales y lograr una microestructura de equilibrio, eliminando la microestructura martensítica  $\alpha'$  metaestable y obteniendo una microestructura exclusivamente compuesta de las fases  $\alpha+\beta$ .

La resistencia a la tracción y la microdureza de la técnica EBM es más baja en comparación con la técnica SLM debido principalmente, a la diferencia en la microestructura de las piezas producidas por los dos procesos. La evolución microestructural es principalmente una función de la velocidad de enfriamiento [41].

A continuación, en la Tabla 3.8 se comparan las dos técnicas de fabricación que abarcan este proyecto y las principales ventajas y desventajas de cada una de ellas [10].

<b>Técnica EBM</b>	
<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<b>EBM permite una libertad geométrica extrema</b>	EBM funciona sólo en polvos conductores (polvos metálicos)
<b>Se pueden producir piezas a medida a partir de imágenes tomográficas</b>	Procesar al vacío es tecnológicamente complicado
<b>Productos huecos y con porosidad controlada se producen fácilmente</b>	Las propiedades mecánicas dependen en gran medida de los parámetros de procesamiento
<b>El tiempo y coste de comercialización son más cortos que para las técnicas de fabricación convencionales</b>	Desmontar las piezas terminadas de la plataforma de construcción es laborioso.
<b>La generación y conversión de energía son más eficientes que en SLM</b>	Eliminar el polvo parcialmente sinterizado de las piezas acabadas requiere mucho tiempo y energía.
<b>Se pueden diseñar nuevas aleaciones y estructuras debido a velocidades de enfriamiento extremadamente rápidas</b>	Es posible que se requiera un acabado de la superficie para reducir la rugosidad de la superficie
<b>Las tensiones residuales en las piezas EBM son menores que en las de la técnica SLM</b>	
<b>Las propiedades mecánicas de las piezas acabadas son comparables a las de las piezas forjadas y fundidas.</b>	
<b>Técnica SLM</b>	
<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<b>Libertad de diseño(complejidad)</b>	Costoso (no apto para producción en masa)

<b>Implantes específicos para el paciente de alta precisión</b>	Restricciones dimensionales
<b>Reducir el tiempo de comercialización</b>	Tasas de construcción de piezas más lentas
<b>Requisitos mínimos de post-procesamiento y montaje</b>	Difícil de eliminar las partículas de polvo sin fundir de las piezas fabricadas
<b>Mejor calidad de productos terminados y rendimiento de carga mecánica comparable de las piezas fabricadas con piezas de procesos tradicionales</b>	Los rayos del láser de alta potencia evaporan polvos de bajas temperaturas

Tabla 3.8. Principales ventajas y desventajas de las técnicas SLM y EBM.

### 3.7. Ti6Al4V en AM (Additive Manufacturing).

La respuesta biológica de la aleación Ti6Al4V fabricada mediante las técnicas de manufactura aditiva está relacionada con la densidad de energía y con su estado superficial, parámetro controlado principalmente por la rugosidad. Por otra parte, el tamaño de grano y la microestructura del material afectará el rendimiento frente a la corrosión del implante.

Se ha encontrado que la apariencia de la superficie está influenciada por el tamaño del polvo utilizado. Tradicionalmente, el valor de la rugosidad de la superficie de un implante de titanio se puede modificar mediante tratamientos u operaciones de acabado, tales como arenado, grabado ácido o pulverización de plasma.

El grado de osteointegración se basa en factores dependientes del material, como la superficie topográfica. La pieza SLM o EBM tal como se fabrica puede tener una superficie rugosa con un valor de Ra de varias micras, que se considera adecuado debido a una elevada área de contacto hueso-implante y una alta resistencia de la interfase.

Los resultados de las muestras de EBM y SLM son diferentes en cuanto a morfología bruta y textura superficial debido a las diferencias en las condiciones de procesamiento.

Para muestras porosas de Ti6Al4V fabricadas mediante SLM o EBM, si se evalúan las propiedades biológicas de ambas técnicas, se obtienen en la mayoría de casos, un rápido crecimiento de tejido óseo desde los márgenes exteriores hacia el interior de la pieza. Además, el crecimiento óseo es independiente de las modificaciones superficiales que se realicen.

Este buen resultado es debido al diseño especial de las características superficiales de la estructura porosa, al tamaño de poro escogido y a la red de distribución de la malla porosa.

En piezas no porosas, si estas técnicas de impresión 3D se comparan con la aleación Ti6Al4V fabricada por forjado, las propiedades excelentes que presenta esta aleación

de biocompatibilidad y osteointegración en la comparación de ambos ensayos son prácticamente iguales.

Por último, un aspecto que difiere y que puede afectar son los estados superficiales tales como la rugosidad. Para las técnicas SLM y EBM, se han estudiado como varios rangos de rugosidad y como afectan a la osteointegración, y han llegado a la conclusión de que valores de rugosidad comprendidos entre  $24,9 \mu\text{m}$  y  $56,9 \mu\text{m}$  tienen un efecto positivo en los valores de osteointegración [41].

El recocido también permite aumentar la resistencia a la corrosión a la vez que mejorar la biocompatibilidad de las aleaciones de titanio al formar una capa superficial continua de óxidos. Otra posibilidad es modificar la morfología de la superficie de los implantes. Por ejemplo, el granallado permite modificar la morfología de las superficies para rugosidades o alisados según requisitos individuales.

A pesar de sus numerosas ventajas, esta nueva técnica de producción tiene que hacer frente todavía a algunos retos. Durante el proceso de fusión de cada capa, con el láser se producen calentamientos, fusiones y solidificaciones muy localizadas y con profundidades algo mayores que el espesor de cada capa. Este proceso da origen a microestructuras muy diferentes a las obtenidas por los procedimientos tradicionales de fabricación, así como, defectos típicos del material y tensiones residuales que deben ser eliminadas.

Dadas estas especiales características, es importante conocer las microestructuras producidas y su dependencia de los parámetros de fabricación y los posibles tratamientos térmicos y/o mecánicos posteriores que podemos realizar para mejorar su comportamiento.

### 3.7.1. Efectos de las propiedades principales en muestras de Ti6Al4V fabricadas por AM.

#### 3.7.1.1. Porosidad.

En teoría, las técnicas de AM pueden producir una estructura completamente densa, pero parámetros operacionales podrían dar como resultado una porosidad indeseada. Por otra parte, en ocasiones, se buscan estructuras porosas controladas para adaptar las propiedades mecánicas de las piezas fabricadas a las del tejido óseo. En el caso de Ti6Al4V, se han empleado muestras porosas para evitar el problema de “apantallamiento de tensiones” (reducción de la densidad ósea por reabsorción del cuerpo como resultado de la disminución de la tensión típica del hueso mediante un implante de mayor módulo de elasticidad) los implantes son los que soportan carga y el hueso deja de cumplir su función con lo que se reabsorbe. Sin embargo, los poros no controlados en Ti6Al4V fabricados por AM deterioran las propiedades del material. La forma y orientación de los poros influyen fuertemente en la ductilidad y es probable, que los poros se conviertan en sitios de nucleación de microgrietas [10].

En los productos manufacturados con AM prevalecen dos tipos de poros: poros de gas y poros por falta de fusión. Los poros provocados por el gas, suelen tener una forma esférica/elíptica con un diámetro comprendido entre  $1\text{-}100 \mu\text{m}$  distribuidos aleatoriamente en el material, Figura 3.21. Esta forma redonda de estos poros indica que se formaron debido al atrapamiento de gas en el baño fundido que no escapó



durante la solidificación. Por lo general, reducir la velocidad de escaneo y aumentar la potencia del haz reduce la formación de poros de gas al menos hasta cierto punto.

A diferencia de los poros de gas, los poros por falta de fusión (Ver Figura 3.21) tienden a ser más grandes y muestran una forma de cuña irregular o una forma de listón con puntas afiladas en dos extremos. Estos poros se distribuyen generalmente en la interfaz de dos capas adyacentes, dejando grietas planas de interfaz delgada. Los poros por falta de fusión se producen principalmente debido a la desviación de las condiciones óptimas de fusión, como la energía insuficiente que intenta fusionar una cantidad excesiva de polvos, lo que resulta en fusión inadecuada y unión débil entre capas [10].

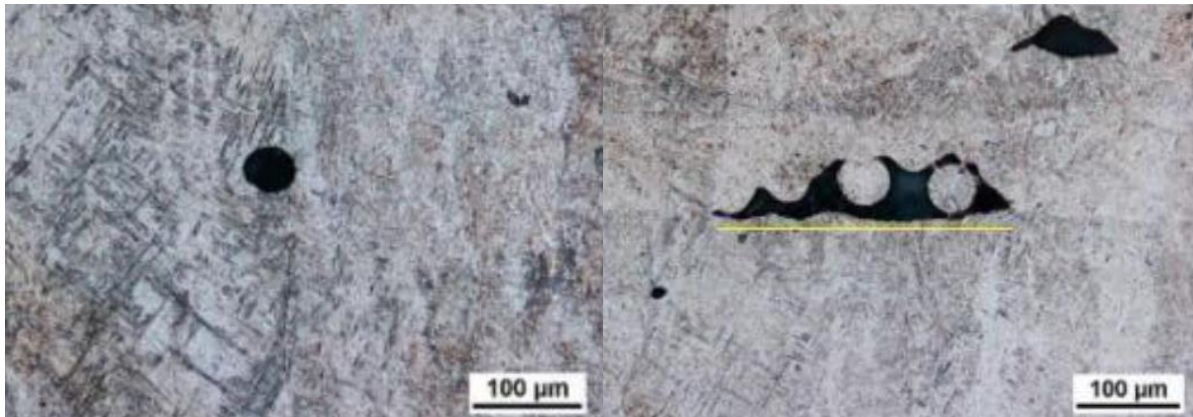


Figura 3.21. Efectos de la porosidad en una muestra de Ti6Al4V fabricada por EBM. A la izquierda, poros producidos por gas; a la derecha, poros producidos por falta de fusión [32].

### 3.7.1.2. Tensiones residuales.

Los procesos de AM, en particular los procesos basados en láser, son propensos a generar una cantidad significativa de esfuerzos residuales inducidos debido a los elevados gradientes de temperatura que se generan durante el proceso. Los esfuerzos residuales finales aumentan con el aumento del número de capas, y el valor máximo siempre se produce cerca de la última capa depositada.

El perfil de esfuerzos residuales se compone de una gran cantidad de esfuerzos a tracción en la región superior de la pieza, y posteriormente, esfuerzos a compresión debido los procesos combinados de calentamiento y enfriamiento del propio proceso.

Con la adición de nuevas capas sobre las previas, los esfuerzos de tracción se convierten en esfuerzos de compresión debido a los ciclos térmicos por la deposición de cada nueva capa. La estrategia y largo de deposición también tienen una gran influencia en los niveles de esfuerzos residuales.

Estos esfuerzos son mayores a lo largo de la dirección de escaneo que en la dirección perpendicular debido al mayor gradiente térmico a lo largo de la dirección de escaneo, creando una distribución anisotrópica de esfuerzos en la pieza final.

Estas tensiones residuales pueden contribuir a la formación de grietas y deformaciones en la pieza final, siendo los tratamientos térmicos de recocido posteriores una forma de aliviar dichas tensiones residuales [10].

Los componentes de Ti6Al4V construidos con AM muestran una anisotropía significativa en las propiedades de tracción en diferentes orientaciones. Las piezas traccionadas con orientaciones longitudinales (perpendicular a la dirección de construcción) generalmente tienen un UTS e YS de 20-30 MPa más bajos que las muestras horizontales (paralelo a la dirección de construcción), pero el alargamiento aumenta en aproximadamente un 2%.

Las propiedades en direcciones longitudinal y horizontal están asociadas con la microestructura anisotrópica: los granos  $\beta$  columnar alargados y la presencia en el límite de grano de fase  $\alpha$ . Los granos  $\beta$  crecen longitudinalmente a lo largo de la dirección de construcción con una longitud de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ , mientras que se forma una capa delgada de fase  $\alpha$ , delineando los granos  $\beta$ . La presencia de esta fase  $\alpha$  en el límite de grano destruye la integridad de la microestructura y se comporta como un conector de banda débil.

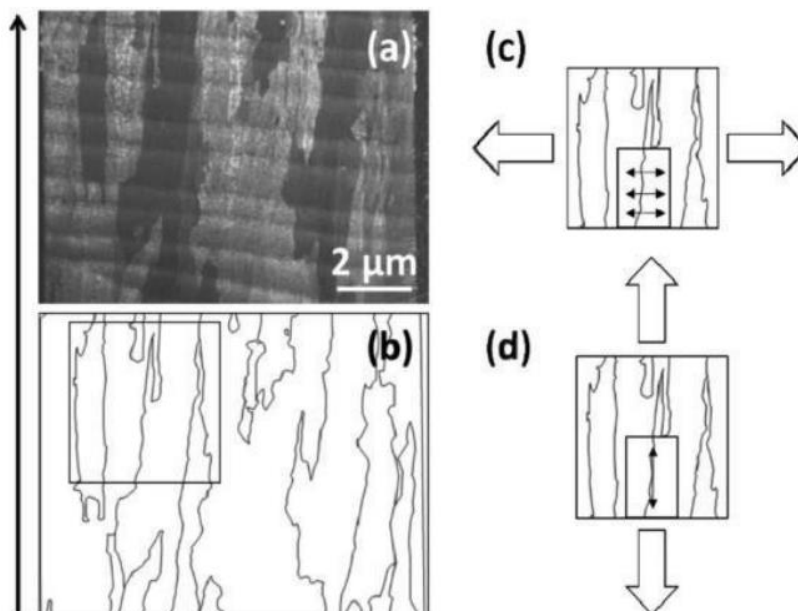


Figura 3.22. Comportamiento anisotrópico de piezas de Ti6Al4V producidas por AM sujetos a esfuerzos aplicados a lo largo de (a) direcciones horizontales y (b) direcciones longitudinales [10].

En la Figura 3.22, se muestra el comportamiento anisotrópico de los componentes de Ti6Al4V producidos por AM cuando se exponen a esfuerzos en la dirección horizontal, las cargas de tracción se ejercen sobre los ejes cortos de los granos  $\beta$  y el límite del grano  $\alpha$  actúa como separador de los granos  $\beta$  adyacentes. Por el contrario, los ejes largos de los granos  $\beta$  y todo el límite del grano  $\alpha$  están sujetos a los esfuerzos de tracción verticales cuando el esfuerzo se hace en dirección longitudinal.

Por lo tanto, la microestructura anisotrópica predispone a las probetas horizontales mucho más fácilmente al fallo en comparación con las probetas longitudinales. En consecuencia, las muestras longitudinales tienden a tener un valor de alargamiento más alto [10]

### 3.7.2. Propiedades mecánicas de las aleaciones de titanio procesadas por SLM y EBM.

En general, la resistencia estática depende de la densidad de las piezas procesadas, así como de la microestructura formada. En comparación con las piezas que se fabrican a través de procesos convencionales, la microestructura de las piezas fabricadas por BPF es más fina, obteniéndose una resistencia estática más alta.

Respecto a la dependencia del límite elástico con el tamaño de grano promedio, se encuentra que dichas muestras siguen la relación de *Hall-Petch*, para microestructuras laminares de fase  $\alpha+\beta$ .

Como bien sabemos, la microestructura de las piezas fabricadas por las técnicas AM es anisotrópica con respecto a la dirección de fabricación. Como consecuencia, las propiedades de tracción también son anisotrópicas y pueden depender de la orientación.

En general, si observamos cualquier estudio de comparación entre las propiedades mecánicas de la aleación de Ti6Al4V procesadas por AM y las convencionales fabricadas por fundición o pulvimetalurgia, las primeras de todas muestran una mayor resistencia a tracción.

Las aleaciones  $\alpha+\beta$  procesadas convencionalmente, exhiben valores de alargamiento considerablemente más bajos en comparación con el Ti comercialmente puro, de estructura  $\alpha$ , debido al bloqueo del mecanismo de deformación por maclado.

En la Tabla 3.9, proporciona una visión general de algunas de las características microestructurales comúnmente observadas en el procesamiento por AM de las aleaciones de titanio y su relación con las propiedades mecánicas del material.

La tecnología EBM muestra altos valores de alargamiento en el estado bruto de fabricación, ya que las temperaturas de precalentamiento típicas están aplicando un tratamiento térmico de revenido in situ al material. Sin embargo, la tecnología SLM produce una resistencia muy alta en combinación con un pequeño alargamiento en comparación con los estándares en el estado de fabricación.

Por otra parte, la aplicación de tratamientos térmicos adecuados puede transformar la microestructura y conducir a una mayor ductilidad, si es necesario.

Se sabe que el oxígeno es un factor principal para aumentar la resistencia y reducir la ductilidad. Además, el modo de fallo frágil del Ti6Al4V bruto de fabricación, se atribuye a la combinación de la martensita  $\alpha'$  y junto con la porosidad remanente y tensiones residuales. [29].

Microestructura	Mejora	Degrada
$\alpha$ equiaxiada	Resistencia, ductilidad, resistencia a la iniciación de la fatiga, resistencia a la fatiga a bajos ciclos	Tenacidad a fractura, resistencia al crecimiento de grietas por fatiga, resistencia a la fatiga con entalla
$\alpha$ alargada	Tenacidad a fractura, resistencia al crecimiento de grietas por fatiga, resistencia a la fatiga con entalla	Ductilidad, resistencia a la iniciación de la fatiga, resistencia a la fatiga a bajos ciclos
$\alpha$ Widmanstätten/placas $\alpha$	Tenacidad a fractura, resistencia al crecimiento de grietas por fatiga, resistencia a la fatiga con entalla, fluencia	Ductilidad, resistencia a la iniciación de la fatiga, resistencia a la fatiga a bajos ciclos, resistencia
Colonias $\alpha$	Tenacidad a fractura, resistencia al crecimiento de grietas por fatiga, resistencia a la fatiga con entalla	Ductilidad, resistencia a la iniciación de la fatiga, resistencia a la fatiga a bajos ciclos, resistencia
$\alpha$ en borde de grano	Tenacidad a fractura, resistencia al crecimiento de grietas por fatiga, resistencia a la fatiga con entalla	Ductilidad, resistencia a la iniciación de la fatiga, resistencia a la fatiga a bajos ciclos
Forma de grano alargada	Propiedades de fractura, resistencia al crecimiento de grietas por fatiga, resistencia a la fatiga con entalla	Resistencia a la iniciación de la fatiga
Granos $\beta$ gruesos	Tenacidad a fractura, fluencia	Resistencia, ductilidad, resistencia a la iniciación de la fatiga, resistencia a la fatiga a bajos ciclos

Tabla 3.9. Características microestructurales seleccionadas y su efecto en las propiedades de las aleaciones del titanio.

### 3.7.2.1. Propiedades mecánicas de las aleaciones procesadas por la técnica SLM.

La aleación Ti6Al4V es una aleación  $\alpha+\beta$  ya que ambas fases microestructurales coexisten a temperatura ambiente. Las aleaciones  $\alpha+\beta$  son interesantes porque combinan la resistencia de las aleaciones  $\alpha$  con la ductilidad de las aleaciones  $\beta$ . Además, sus microestructuras y propiedades pueden variar ampliamente mediante tratamientos térmicos y procesos termo-mecánicos apropiados [36].

Basado en las especificaciones de la normativa ASTM F1472 para las aleaciones de Ti6Al4V fabricadas para aplicaciones en el sector médico, los valores de límite elástico del material (YS) y resistencia a la tracción (UTS), no deberán estar por debajo de 868 y 930 MPa respectivamente, al igual que el alargamiento, que tampoco deberá estar por debajo del 10%.

Muchos estudios han demostrado que la microestructura  $\alpha'$  provoca una baja ductilidad, determinada por una alta resistencia a la tracción. Después del tratamiento térmico, la estructura martensítica fina se puede transformar en una mezcla de  $\alpha+\beta$  completamente laminares y conduce a la disolución del patrón de la estructura.

La descomposición de la martensita da como resultado cambios en la resistencia y la plasticidad. El tamaño de los granos  $\alpha$  es mucho más grueso (ancho de listón  $\alpha'=0,593 \pm \mu\text{m}$ ) y eso hace que disminuya la resistencia y aumente la plasticidad.

El alargamiento, la resistencia a la tracción y el módulo de Young para las muestras de Ti6Al4V fabricadas mediante SLM se muestran en la Figura 3.23. Para las muestras de titanio aleadas vemos unos valores más altos que los valores

requeridos después del tratamiento térmico de las muestras. Esto es así, debido a la microestructura martensítica obtenida por SLM con cambios en la densidad de energía y velocidad del láser.

Una vez realizado el tratamiento térmico a 850 °C para aliviar tensiones (normalmente conocido como recocido o envejecimiento), estos valores de resistencia a la tracción (UTS) y el límite elástico (YS) disminuyeron. Además, la ductilidad de las muestras aumenta entre valores promedio de 4 - 5,5 % al 12,6 - 16%.

Esto se debe a los cambios en la microestructura y la descomposición de la martensita  $\alpha'$ , que se transforma a una temperatura de más de 800°C en una  $\alpha$  más plástica y el tamaño de la malla aumenta gracias a una velocidad de enfriamiento relativamente lenta. Tanto para las muestras construidas como para las tratadas térmicamente, la resistencia más alta se caracteriza por velocidades de láser en torno a 500 mm/s, que como comentábamos anteriormente se correlaciona con la porosidad más baja.

La resistencia a la tracción más baja fue demostrada por las muestras con la porosidad más alta y velocidades de 1300 mm/s. [26].

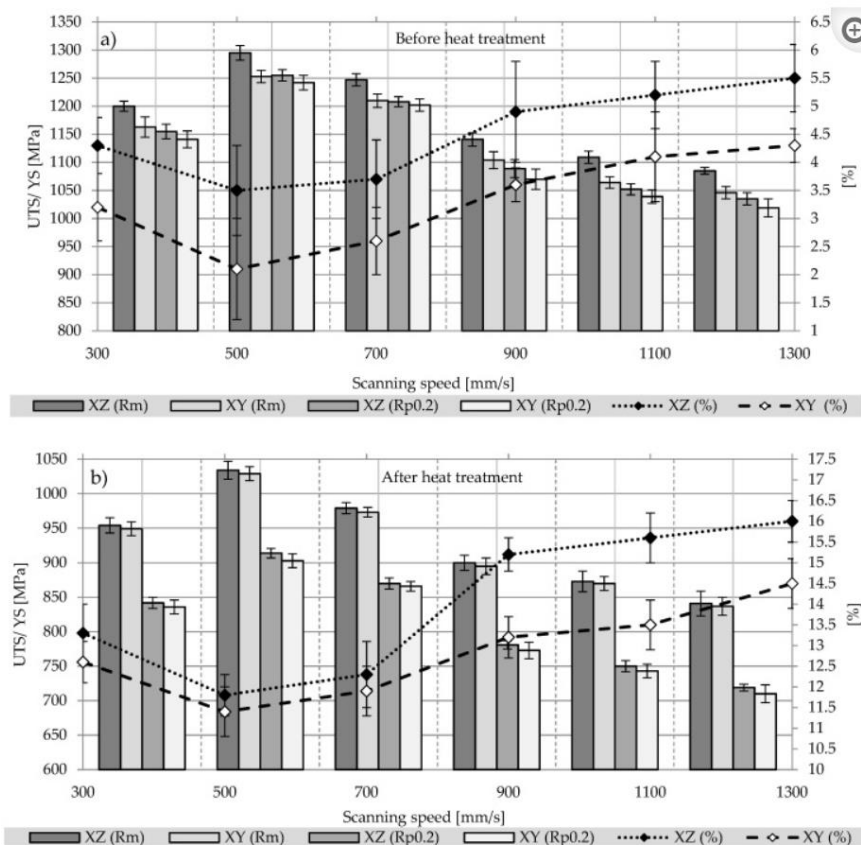


Figura 3.23. Propiedades mecánicas de las muestras de Ti6Al4V antes y después del tratamiento térmico para aliviar tensiones residuales [26].

Además, podemos tener diferentes propiedades mecánicas en función de la orientación de la pieza. En función de la estrategia de escaneado y de los parámetros escogidos que dan lugar a una microestructura después de haberle realizado un

tratamiento térmico, podemos tener en una dirección (ZX) mayor resistencia a la tracción y mayor límite elástico.

Ambos materiales, tal como están fabricados y tratados térmicamente, se caracterizan por la anisotropía, las muestras construidas en dirección Z (vertical) tienen UTS, YS y alargamiento a la rotura más altos en comparación con la dirección X (horizontal).

La explicación de este fenómeno está relacionada con la microestructura y también con los granos columnares que se forman en una dirección en función de la estrategia de escaneado. Los límites de los granos columnares en las muestras construidas en dirección vertical están dispuestos paralelos a la dirección de tracción, mientras que en las muestras construidas en el plano XY estos límites son perpendiculares. Junto con esto, podemos entender el menor alargamiento obtenido en la dirección horizontal [26].

Al realizar el ensayo de tracción para caracterizar las aleaciones de Ti6Al4V, hay que tener en cuenta la dirección de la fuerza según la colocación de los granos columnares.

En las muestras en la dirección XZ, la dirección de la fuerza de tracción fue perpendicular a los granos  $\beta$ , mientras que en las muestras en dirección ZX, la dirección de la fuerza era paralela. En las muestras verticales, los granos se extendieron axialmente, lo que tuvo un efecto positivo sobre las propiedades mecánicas de resistencia de toda la muestra.

La reducción de la densidad de energía al reducir la potencia del rayo láser y al aumentar la velocidad de escaneo, resulta en defectos entre capas sucesivas de material. Estas muestras altamente porosas incluso después del tratamiento térmico de recocido a 850°C, cuando la fuerza se aplica paralelamente a las capas experimentan una reducción de las propiedades mecánicas, y en consecuencia, el material era menos susceptible a la iniciación y propagación de las grietas.

En la Figura 3.24, vemos que, al aumentar el grado de porosidad de las muestras en las condiciones “*bruto de fabricación*” como en las condiciones de recocido, las propiedades mecánicas disminuyen a causa de la iniciación y propagación de las grietas con mayor facilidad.

Una vez que las muestras se han recocido a 850°C y se ha pasado de una microestructura martensítica acicular  $\alpha'$  a una microestructura  $\alpha+\beta$ , las propiedades mecánicas cambian de acuerdo a este cambio microestructural, pero siguen manteniendo los valores de resistencia a la tracción por encima de los valores exigidos por la normativa ASTM F1142 [35].

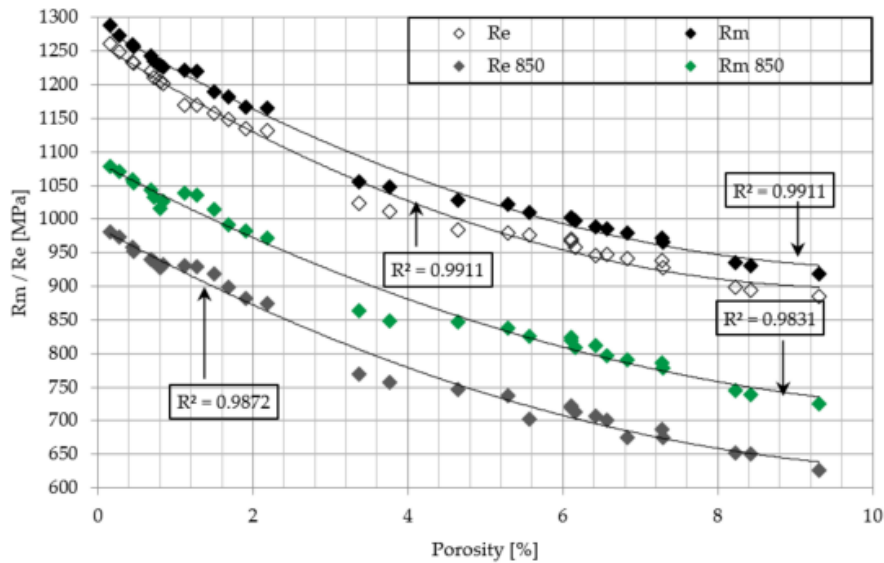


Figura 3.24. Valores máximos y mínimos de las propiedades mecánicas de la resistencia a la tracción en función del grado de porosidad de las muestras de Ti6Al4V con y sin tratamiento térmico de recocido a 850°C [35]

Si hacemos una comparación entre las condiciones de una muestra fabricada por SLM en bruto de fabricación, con otras muestras con diferentes tratamientos térmicos (Ver Figura 3.25), podemos observar que esta microestructura bruta de fabricación produce mayores resistencias a la tracción y a la fluencia que las muestras con tratamiento térmico de recocido y tratamiento térmico de envejecimiento.

También podemos ver el efecto que tienen la orientación de los granos columnares de fase  $\beta$  y las propiedades anisotrópicas de este material, atribuido principalmente a la dirección alargada (verticalmente) a través de las capas de construcción.

El tratamiento térmico de alivio de tensiones mejora la ductilidad, pero disminuye la resistencia.

Después del HIP, la resistencia de la muestra disminuye, sin embargo, la estabilidad plástica de los especímenes está a un nivel relativamente bueno. Esto es debido a que si dicho tratamiento térmico se ha realizado en unas buenas condiciones de presión, se produce un cierre de poros hasta su desaparición gradual y esto hace que la densidad de la muestra aumente. Además, una vez realizado el HIP, la microestructura es relativamente más gruesa, lo que resulta en una disminución en cuanto a nivel de resistencia y aumento de plasticidad.[50].

Heating method	Sample Direction	YS/MPa	UTS/MPa	TE/%
SLM	Horizontal	1039.9	1201.2	9.5
	Veridical	1049.9	1194.8	10.2
	Diagonal	1070.4	1222.4	9.9
800°C/2h/FC	Horizontal	944.6	1036.3	14.9
	Veridical	964.9	1035.7	14.6
	Diagonal	967.3	1052.5	14.3
SLM+SR*+HIP*	Horizontal	866.8	961.1	16.1
	Veridical	851.4	950.4	15.3
	Diagonal	869.2	976	15.7
SLM+HIP	Horizontal	859.8	968.7	16.7
	Veridical	864.3	968.3	17.4
	Diagonal	870.4	979.7	15.8

SR: stress relief; HIP: hot isostatic pressing; UTS: Ultimate tensile strength; YS: yield strength; TE: total elongation.

Figura 3.25. Comparación de las propiedades mecánicas para la técnica SLM con diferentes tratamientos térmicos [50].

### 3.7.2.2. Propiedades mecánicas de las aleaciones procesadas por la técnica EBM.

Las propiedades mecánicas de las muestras obtenidas por EBM están relacionados con la microestructura desarrollada. Las microestructuras obtenidas generalmente por EBM se componen de granos columnares  $\beta$  orientados paralelamente a la dirección de construcción. (Ver Figura 3.26 a). La microestructura resultante es una microestructura laminar tipo Widmanstätten, además, podemos observar las láminas de fase  $\alpha$  en los límites de grano  $\beta$ , en función del espesor de esta capa se observan propiedades mecánicas diferentes.

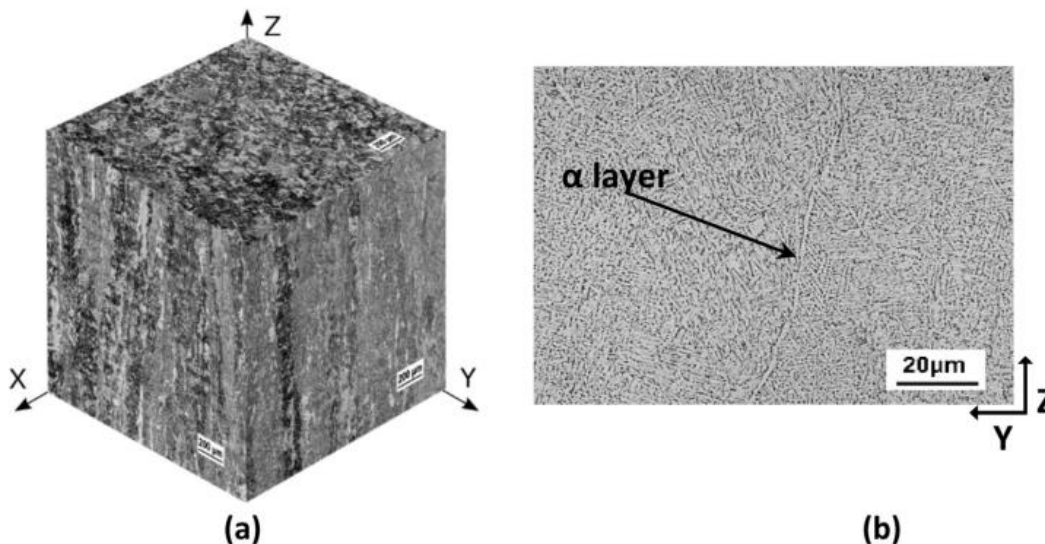


Figura 3.26. Microestructura de una muestra fabricada mediante EBM: a) Corte de una sección en los planos generales de la máquina; b) Plano YZ paralelo a la dirección construcción con una microestructura laminar tipo Widmanstätten.



Para un valor de referencia del espesor del listón  $\alpha$  de 1.4 micras, las propiedades de tracción y microdureza para la condición de fabricación empleada toman los valores mostrados en la Tabla 3.10.

<b>Espesor de las láminas fase <math>\alpha</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>1,4</b>
<b>Resistencia a la tracción (UTS)(MPa)</b>	1073 $\pm$ 45
<b>Módulo Elástico Material (YS)(MPa)</b>	1001 $\pm$ 42
<b>% Alargamiento</b>	11 $\pm$ 1
<b>Dureza (HV)</b>	366 $\pm$ 5

Tabla 3.10. Valores de las propiedades mecánicas de las muestras “as-built” para la técnica EBM

### 3.7.3. Dureza de las muestras de Ti6Al4V mediante EBM/SLM.

Para unas muestras de titanio fabricadas mediante SLM y las mismas muestras después de hacerle un tratamiento térmico de recocido por debajo de la temperatura  $\beta$ -transus, los resultados de dureza en las muestras son los que se pueden apreciar en la Figura 3.27.

Las medidas muestran que el incremento de la potencia del láser produce un aumento en la dureza de las condiciones de las probetas “bruto de fabricación” como “recocidas”.

En la dirección perpendicular de deposición de las muestras, el valor de la dureza es algo mayor que la dureza de la sección paralela de la muestra. Después del tratamiento térmico de recocido, la dureza del material disminuye. Esta reducción puede ser debido a la desaparición de la microestructura martensítica una vez que se le ha hecho el recocido a la muestra [43].

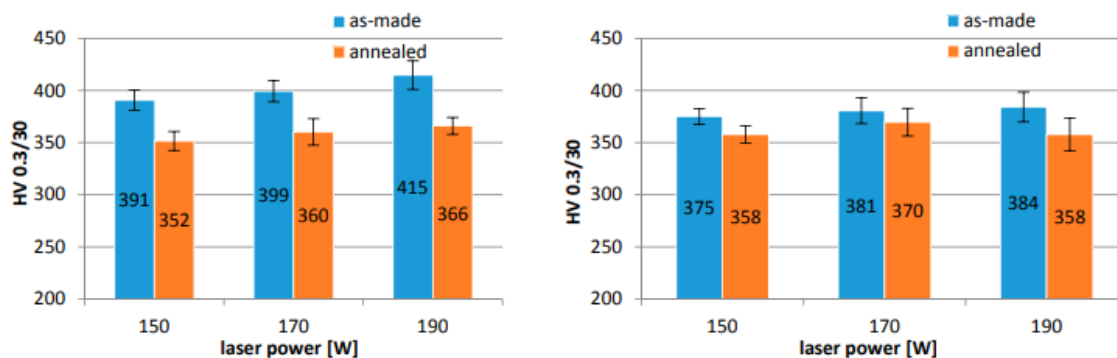


Figura 3.27. Resultados de dureza para unas muestras de Ti6Al4V antes y después del recocido. A la izquierda, en la sección perpendicular a la deposición (Plano XZ); a la derecha en la sección paralela a la deposición (Plano YZ) [43].

### 3.7.4. Resistencia a la fatiga.

Idéntico a las propiedades mecánicas, la resistencia a fatiga de los materiales metálicos depende principalmente de su microestructura. Sin embargo, las propiedades tales como la rugosidad superficial y los defectos internos del material procesado influyen en el rendimiento a fatiga de las piezas obtenidas por AM. El proceso de fabricación por capas conduce típicamente a una mayor rugosidad superficial que causa una mayor concentración de tensiones y el fallo prematuro de las piezas bajo cargas de fatiga en la condición "bruto de fabricación".

Además, las aleaciones de Ti6Al4V fabricadas con las técnicas SLM y EBM tratamiento térmico, pueden tener una baja resistencia mecánica a la fatiga debido a la porosidad, las impurezas o a las tensiones residuales asociadas a dicho proceso [42].

Las tensiones residuales pueden vincularse a la morfología de la capa procesada y a la falta de homogeneidad de las capas de polvo sucesivas que conducen a diferentes tensiones durante el enfriamiento. La tensión durante el enfriamiento se puede describir como una superposición de deformación elástica, térmica y plástica. Así como componentes de deformación por fluencia.

El baño de fusión y la zona afectada por el calor tienen una forma alargada en la dirección de exploración. Cuando el rayo láser abandona la zona irradiada, la pista se solidifica y se enfría. Como resultado, tenemos varias capas de material enfriadas a diferentes velocidades, por lo tanto, la contracción también ocurre a diferentes velocidades. Durante la fusión por láser, aparecen altas tensiones de compresión y tracción en el frente de la piscina fundida y como resultado, aparecen deformaciones en el material circundante. Después del tratamiento térmico de alivio de tensión a 650°C durante 3 horas, la tensión residual se reduce a unos 30 MPa [49].

En comparación, las muestras del mismo material construidas por SLM frente a EBM en estado "bruto de fabricación" tienen mayor resistencia a la fatiga, pero menor tenacidad. La superior resistencia a fatiga del Ti6Al4V fabricado por SLM debería ser el resultado de la presencia de martensita  $\alpha'$  fina, que contiene una alta densidad de dislocaciones. Junto con el impedimento adicional del movimiento de dislocación causado por la estructura fina, el efecto de fortalecimiento de la dislocación se mejora sacrificando deformación plástica. Después del recocido de la microestructura SLM inicial se traduce en un aumento de la tenacidad a la fatiga debido a la descomposición de la martensita  $\alpha'$  y la eliminación de esfuerzos residuales [10].

Si a estas muestras se las somete a un tratamiento térmico post fabricación, como puede ser un HIP, la eliminación de las tensiones residuales y la densificación del material dan como resultado propiedades de fatiga mejoradas y valores comparables a los materiales de fundición y forja.

### 3.7.5. Características Microestructurales de las técnicas SLM y EBM.

Las microestructuras típicas de las dos técnicas de procesamiento por fabricación aditiva que se analizan en este estudio sobre la aleación de Ti6Al4V se muestran en la Figura 3.28. donde además se comparan con una microestructura de aleación de Ti6Al4V forjada y una microestructura de Ti6Al4V moldeada para entender mejor las diferencias.

La microestructura de las muestras de aleación de titanio fabricada con tecnología SLM y EBM, difieren de la microestructura de la aleación forjada debido a las diferentes velocidades de enfriamiento que se generan en estos procesos. El Ti6Al4V obtenido por tecnología SLM tiene una estructura martensítica de grano fino  $\alpha'$  acicular, y en el Ti6Al4V obtenido por EBM, se observa un estructura dúplex en las que la fase  $\beta$  se corresponde con las láminas de color negro, mientras que la matriz  $\alpha$  tienen una tonalidad más clara, formando una microestructura de fase  $\alpha + \beta$ . Por el contrario, para las técnicas SLM, vemos que tenemos una microestructura martensítica  $\alpha'$  en forma de agujas.

Para la aleación de Ti6Al4V deformada plásticamente, tenemos una microestructura típica del titanio que consiste en fases  $\alpha + \beta$  formada por granos equiaxiales mientras que en la muestra moldeada las fases son más gruesas. A continuación, se van a estudiar más en profundidad las microestructuras generadas mediante las técnicas de EBM y DMLS y los cambios surgidos al realizar diferentes tratamientos térmicos. [39].

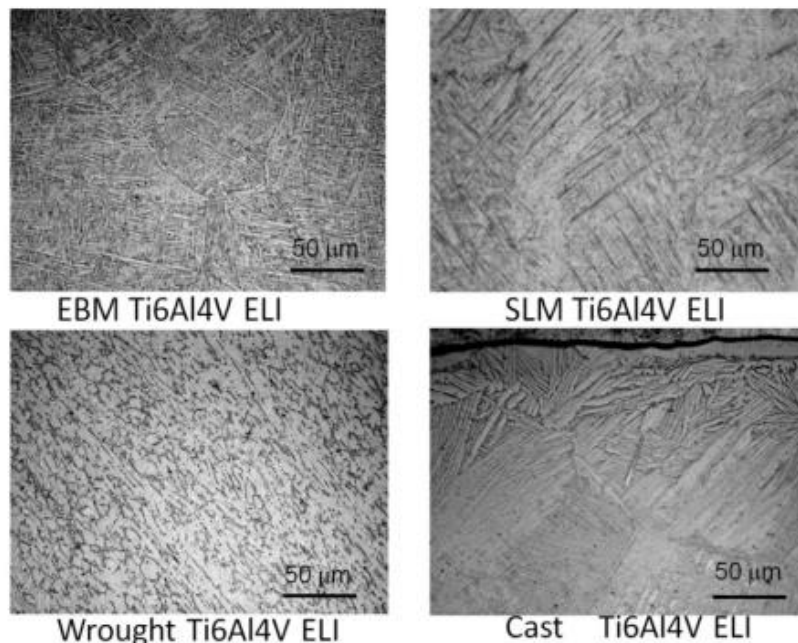


Figura 3.28. Microestructuras resultantes de las técnicas EBM, DMLS y el forjado para la aleación de Ti6Al4V [39].

Un rasgo característico de los materiales sinterizados por láser son los granos previos columnares  $\beta$ . En teoría, el crecimiento de un grano de fase  $\beta$  es opuesto al gradiente máximo de temperatura en el frente de solidificación.

Tras la solidificación de la piscina fundida, la masa fundida se transformará primero en dendritas de la fase  $\beta$  (primaria) y, posteriormente, cuando la temperatura se acerque a la temperatura solidus se generan los granos de fase  $\beta$ , y a continuación se forman las fases  $\alpha/\alpha'$  dentro de los granos de  $\beta$  cuando la temperatura desciende por debajo de  $\beta$ -transus.

El tamaño, la forma y la distribución de estos granos  $\beta$  afectarán a la morfología de las fases  $\alpha/\alpha'$ , así como el comportamiento del material.

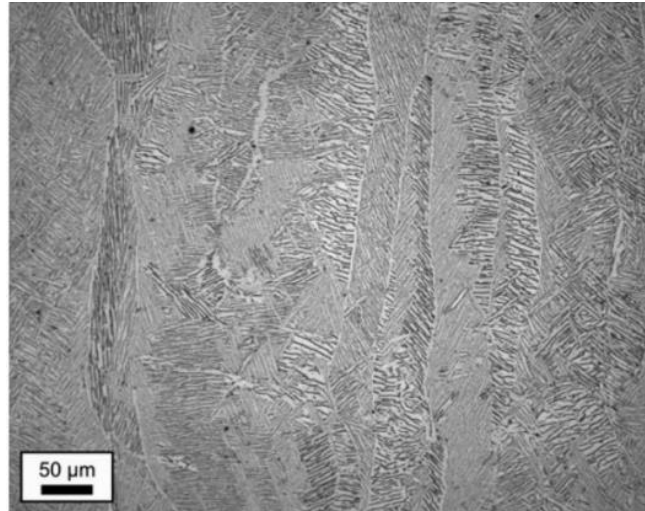


Figura 3.29. Microestructura de una pieza de Ti6Al4V construida por EBM de la vista perpendicular a la dirección de construcción [10].

Los granos columnares pueden observarse revelados en el plano XZ de un corte realizado a una muestra (Ver Figura 3.29), dispuestas paralelas a la dirección de construcción. (Ver Figura 3.30a) y b)) perpendiculares a la dirección de crecimiento.

Además, podemos estimar el contenido o la concentración relativa entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$  en las regiones fundidas y los resultados se muestran en la Figura 3.30. En ella se aprecia que la concentración de  $\alpha$  es significativamente más alto en las regiones fundidas con láser. Además, las muestras procesadas con una potencia de láser de 400W y por tanto, con mayor densidad de energía, presentan una mayor concentración de  $\alpha$ .

El aumento/disminución observada en las concentraciones de las fases  $\alpha$  y las fases  $\beta$ , y la formación de  $\alpha$  acicular puede ser directamente correlacionado con las tasas o velocidades de enfriamiento. [26,27]

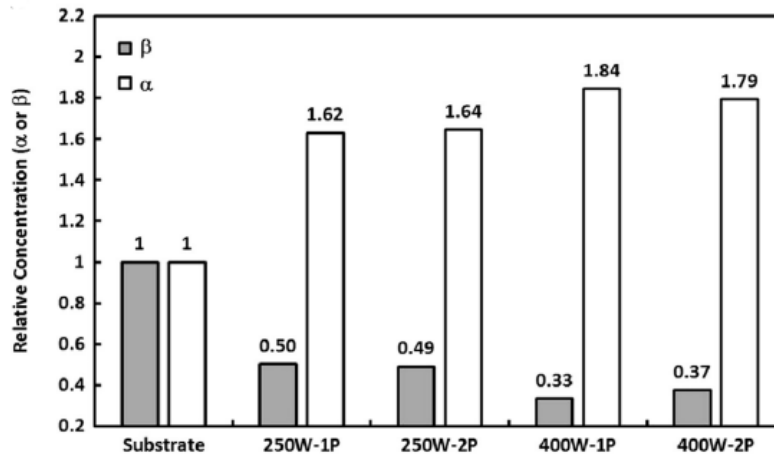


Figura 3.30. Concentración relativa de  $\alpha$  y  $\beta$  estimada mediante análisis difracción rayos X. [27].

### 3.7.5.1. Características microestructurales de las aleaciones procesadas por la técnica EBM.

Como bien sabemos, la microestructura del Ti6Al4V procesado por EBM consiste en granos  $\beta$  gruesos transformados en una morfología  $\alpha$  laminar fina con una pequeña fracción volumétrica de  $\beta$  retenida. La tecnología EBM permite el precalentamiento de la capa de polvo a altas temperaturas, lo que afectará tanto a las velocidades de enfriamiento como a la microestructura resultante evitando la formación de fase martensítica.

Las características microestructurales de la técnica EBM pueden variar en función de diferentes tratamientos en la microestructura del Ti6Al4V y su impacto en las propiedades mecánicas.

El proceso de fabricación de piezas mediante EBM consiste en un precalentamiento a una temperatura de 650°C que se mantiene a lo largo del ciclo en la cámara de fabricación, y existen cambios térmicos relevantes que determinan el estado de fabricación de la microestructura en el proceso. Las tres etapas que se mencionan a continuación, son las etapas principales que determinan la microestructura resultante del proceso EBM. (Ver Figura 3.31).

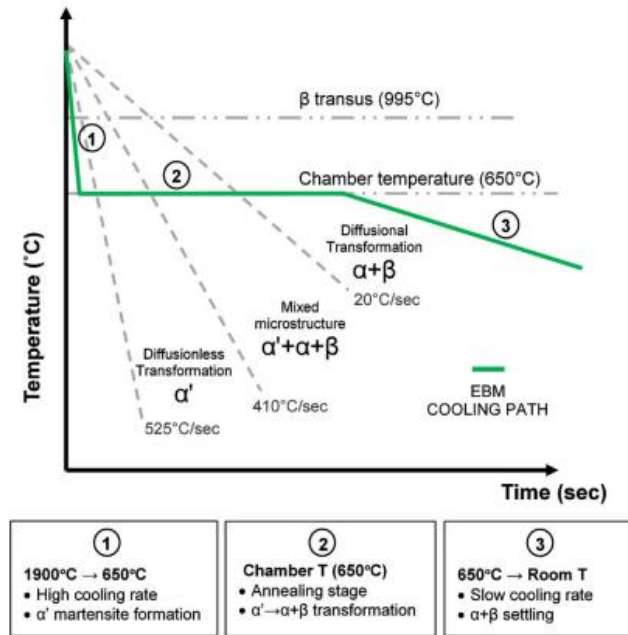


Figura 3.31. Etapas del diagrama de enfriamiento de la aleación de Ti6Al4V para la técnica de EBM.

1. El primer paso es un enfriamiento rápido desde el estado fundido hasta la temperatura de la capa, seguida de una etapa casi isotérmica en el nivel local de temperatura hasta completar la construcción de la muestra, y por último, terminando con un enfriamiento lento a temperatura ambiente, considerado como el parámetro más importante a controlar para obtener la microestructura adecuada, ya que se trabajan desde temperaturas cercanas desde los 1900°C a la temperatura de cámara de unos 650°C para asegurar una correcta formación de los granos  $\beta$ , que ocurren a temperaturas superiores a 870°C. En la primera etapa, ocurre una transformación sin difusión porque la velocidad de enfriamiento **es más alta que la velocidad de enfriamiento de transformación martensítica crítica** y por tanto se forma la fase martensita  $\alpha'$ .
2. La segunda etapa consiste en una permanencia en la cámara de fabricación a temperatura constante hasta terminar todas las capas que componen la construcción, generalmente a 650-750°C. En este periodo, la martensita  $\alpha'$  se transforma en una estructura  $\alpha+\beta$ . Esto se considera un estado cuasi-estacionario, donde la temperatura varía gradualmente debido a la transferencia de calor entre las piscinas de fusión de la capa anterior y el resto de las capas. La alta temperatura de la cámara (650-750) °C y los procesos de recalentamiento y redifusión transforman la fase martensítica  $\alpha'$  en la microestructura  $\alpha+\beta$  más estable.
3. La tercera etapa, comprende un enfriamiento lento desde la temperatura de construcción hasta la temperatura ambiente [42].

Como resultado de estas tres etapas, podemos observar para la técnica EBM, dos microestructuras formadas por una colonia de fase  $\alpha+\beta$ , y una microestructura de

tejido de canasta (también conocida como microestructura Widmanstätten). Además, como sabemos, si tenemos diferentes microestructuras, tendremos diferentes valores de dureza asociados a cada una de ellos. Se sabe que la microestructura la microestructura acicular  $\alpha'$  provoca un valor de dureza más alto en comparación con la microestructura  $\alpha/\beta$ . Además, este valor de dureza disminuye con el aumento del espesor de la muestra. Esto se debe a la velocidad de enfriamiento rápido junto con la temperatura de construcción de la técnica EBM, lo que favorece la formación de martensita  $\alpha'$  englobada en forma de aguja fina en la microestructura de fase  $\alpha/\beta$ . [46].

### 3.7.6. Tratamientos térmicos post-fabricación.

El titanio y sus aleaciones se tratan térmicamente por diferentes motivos: para reducir las tensiones residuales, para obtener una combinación óptima de ductilidad, maquinabilidad y estabilidad dimensional (mediante un recocido), para aumentar la resistencia mecánica (mediante un tratamiento de solución y envejecimiento) y para optimizar otras propiedades específicas, como la tenacidad a la fractura, la resistencia a fatiga, y a las altas temperaturas de resistencia a la fluencia.

La recuperación, recristalización y crecimiento de grano es un fenómeno importante que suele ocurrir durante el proceso termo-mecánico del titanio. Estos procesos cambian las microestructuras al calentar los metales trabajados en fríos o deformados sin cambio en la composición química.

A continuación, se muestra un resumen de los tratamientos térmicos y la microestructura resultante, que se puede observar en la Tabla 3.11.

Heat treatment	Holding temperature	Cooling rate	Microstructure
As built	-	-	Fine acicular $\alpha'$ martensite
RA	950 °C	Furnace cooled	Plate-like $\alpha$ - $\beta$ , small amount of equiaxed $\alpha$
HIP	915 °C	11 °C/min	Plate-like $\alpha$ - $\beta$ , small amount of equiaxed $\alpha$
DA	960 °C and 700 °C	Air cooled and furnace cooled	Equiaxed and acicular $\alpha$ with intergranular $\beta$ .
BA	1030 °C and 630 °C	Both air cooled	Widmanstätten $\alpha$ + $\beta$ colony microstructure.

Tabla 3.11. Resumen de los tratamientos térmicos y microestructuras alcanzadas [45].

Los resultados en cuanto a propiedades mecánicas de estos tratamientos térmicos se muestran en la Tabla 3.12.

Process and heat-treatment	UTS [MPa]	% elongation at break	K <sub>IC</sub> [MPa√m]
DMLS as-built	1155	4.1	37
Wrought Mill-annealed	930-970	17-19	44-66
DMLS Stress relief	1230	7.0	-
DMLS Recrystallisation anneal	914	10.3	86 <sup>T</sup>
DMLS Duplex anneal	871	11.5	-
DMLS Beta anneal	1008	8.4	-
Wrought Beta anneal	875-915	-	88-110
DMLS HIPed	960	8.5	58
P/M HIPed	937	17	85

Tabla 3.12. Resultados en cuanto a propiedades mecánicas en función de los tratamientos térmicos.[45].

Las propiedades mecánicas están relacionadas con los cambios microestructurales. La resistencia a la tenacidad muestra valores más bajos en estado bruto de fabricación debido a que tenemos la microestructura martensítica y un alto UTS. También vemos que las muestras con un tratamiento térmico HIP presentan unos resultados bajos en cuanto a resistencia a la tenacidad, y esto puede ser debido, a tener un tamaño de grano más grande que en el resto de recocidos. [45].

### 3.7.6.2. Tratamiento térmico de recocido.

El objetivo de este tratamiento es la reordenación de imperfecciones y dislocaciones puntuales sin la migración hacia los límites de borde de grano. A medida que aumenta la temperatura de recocido, las imperfecciones puntuales o dislocaciones que pueden encontrarse en determinados ángulos en los bordes de grano, se recuecen de diferentes maneras.

Normalmente, para mejorar el alargamiento a esfuerzos de tracción hasta el fallo de las piezas, se aplica un tratamiento térmico para conseguir unas propiedades mecánicas diferentes a las que teníamos según “bruto de fabricación” y reducir las tensiones residuales generadas en los procesos de SLM.

Al aumentar aún más la temperatura de recocido, también comienzan los procesos de recuperación. Una dislocación en el plano del borde de grano también puede eliminarse.

Para finalizar, el objetivo principal del recocido es eliminar las tensiones residuales, aumentar la ductilidad y reducir la dureza de la aleación.

Podemos realizar diferentes tratamientos térmicos variando el rango de temperatura desde 700°C (condición de alivio de tensiones) hasta 1010 °C (tratada por solución). Mientras que la microestructura de alivio de tensiones muestra un cambio pequeño en el tamaño del grano, las fases martensíticas se disuelven completamente durante el tratamiento de solución en la microestructura de equilibrio ( $\alpha+\beta$ ) en combinación con un engrosamiento del grano. A continuación, se describe el tratamiento térmico de recocido a diferentes temperaturas y el efecto que tiene sobre la microestructura

1. Para un recocido a 650°C durante 2 horas, el principal objetivo es eliminar las tensiones residuales del material que podemos observar en la Figura 3.23. El uso de este tratamiento térmico resulta en la descomposición de



una pequeña cantidad de la fase martensítica  $\alpha'$  en la fase de equilibrio  $\alpha+\beta$ , así como la nucleación y el aumento lento de la fase  $\alpha$  en los límites de las agujas martensíticas.

Sin embargo, la microestructura no ha cambiado significativamente en comparación con la microestructura “*bruto de fabricación*”, y la estructura de grano columnar se ha conservado. Esto es debido a que la fuerza impulsora es insuficiente para cambiar la microestructura, al trabajar a una temperatura alejada de la temperatura  $\beta$ -transus, la microestructura sigue teniendo forma de aguja (Ver Figura 3.33 a).

2. Para un recocido a 750°C durante 2 horas y enfriadas en el horno, se produce una descomposición de la martensita fina  $\alpha' \rightarrow$  en una fase  $\alpha+\beta$ , en la que la fase  $\alpha$  adopta morfología de agujas finas. (Ver Figura 3.33 b). La microestructura analizada consiste en una pequeña cantidad de martensita  $\alpha'$  incrustada en las fases  $\alpha+\beta$  más estables. El límite superior de descomposición de la martensita en la aleación Ti6Al4V es de 800°C, lo que significa que por encima de esta temperatura la martensita se descompone en las fases  $\alpha+\beta$ .
3. El calentamiento de las muestras a 850°C durante 2 horas influye en los cambios microestructurales de la fase  $\alpha'$  completamente descompuesta en la mezcla de las fases  $\alpha+\beta$ . El grosor del grano  $\alpha$  aumentó hasta el valor medio de 1,5  $\mu\text{m}$ . Además, este tratamiento no cambia la morfología de los granos  $\beta$  primarios. La razón de esto es la coexistencia de las fases  $\alpha+\beta$ , que inhiben mutuamente su crecimiento posterior. (Ver Figura 3.33 c). Por lo que se puede suponer que las muestras recocidas a esta temperatura presentaron la mejor relación entre resistencia y elongación, llegando a valores aproximados de 910 MPa y 800 MPa de resistencia a la tracción y módulo de Young respectivamente.
4. El aumento de temperatura hasta 950°C resulta en la reducción de la inhibición del efecto de los límites de grano: la microestructura se transforma, y hubo un aumento del tamaño de grano, debido a que se trata de una temperatura cercana al límite de la temperatura  $\beta$ -transus. Esto se tradujo en una disminución de las propiedades mecánicas. El ancho promedio de los granos de la placa  $\alpha$  después del recocido fue de aproximadamente 2,3  $\mu\text{m}$ . Esto se debe al aumento en la fuerza impulsora de nucleación de finos precipitados de fase  $\alpha$  en los límites de placas martensíticas, además de  $\alpha \rightarrow \beta$  y la unión de los granos  $\beta$  adyacentes bajo la influencia de altas temperaturas. En la microestructura laminar, el tamaño de la colonia  $\alpha$  y las placas  $\alpha$  y  $\beta$  están empaquetadas con una orientación clara y tienen una fuerte influencia en el tamaño y longitud, determinando la ductilidad de la aleación Ti6Al4V. (Ver Figura 3.33 d). [35].

Para unas muestras de titanio fabricadas mediante SLM con una estructura martensítica  $\alpha'$  en estado bruto de fabricación después del recocido a  $950^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas (Ver Figura 3.32), presentan una microestructura laminar  $\alpha$  fina tipo Windmanstätten más fase  $\beta$  retenida, debido a la descomposición de la microestructura martensítica similar a una aguja o una mezcla de esta microestructura y fase  $\alpha'$  (Ver Figura 3.3), exhibiendo unas propiedades de resistencia a la tracción y al rendimiento superiores a las de la aleación de titanio forjada, con una ductilidad y tenacidades mayores que las de una microestructura martensítica. [43,45].

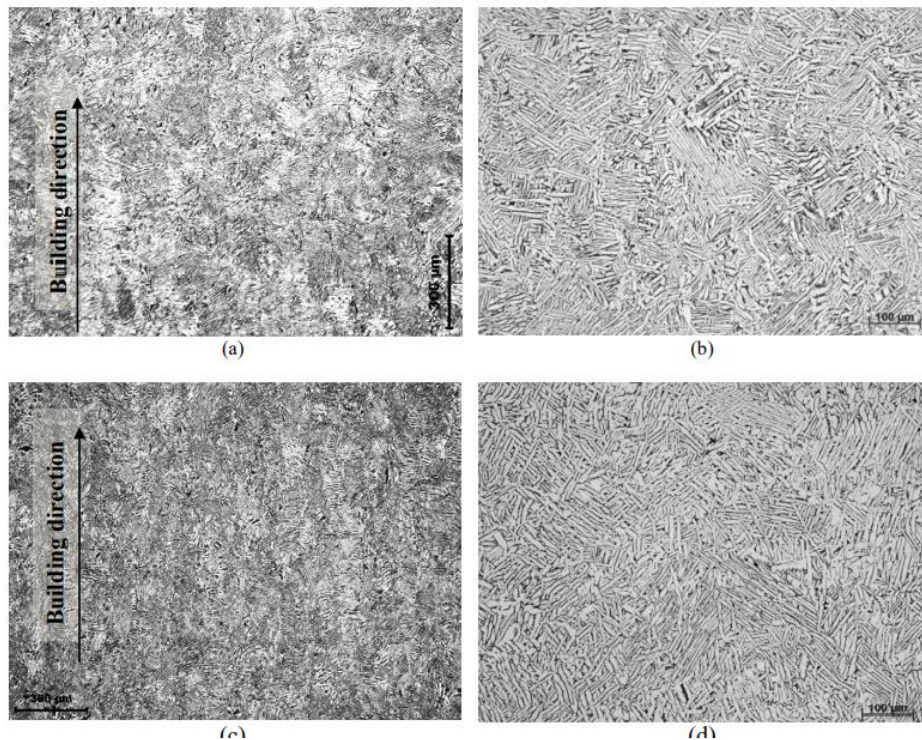


Figura 3.32. Microestructura para una muestra en la dirección horizontal de construcción (a,b) y vertical (c,d), después de someterlas a un recocido a  $950^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas [49].

En la Figura 3.33, se muestran las imágenes de la microestructura resultante  $\alpha+\beta$  tras haberle realizado un tratamiento térmico de recocido a diferentes temperaturas.

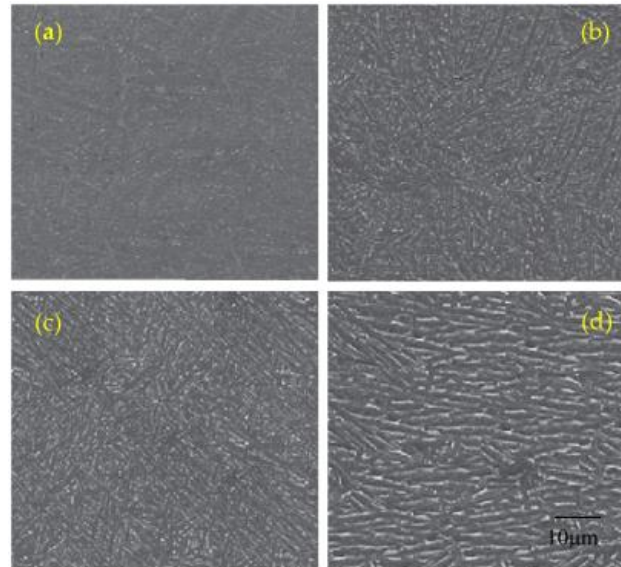


Figura 3.33. Micrografías SEM de la microestructura de la aleación Ti6Al4V al que se le ha realizado un tratamiento térmico de recocido: a) 650°C; b) 750°C; c) 850°C; d) 950°C [35]

Otra característica importante del tratamiento térmico de recocido es el tiempo de duración de dicho tratamiento. Sabemos que las aleaciones con una microestructura laminar, el espesor de las láminas de la fase  $\alpha$  tienen el efecto significativo sobre las propiedades mecánicas, ya que esto provoca que el grosor de las láminas de fase  $\alpha$  aumente relacionado con la temperatura de envejecimiento.

Esto podemos apreciarlo en la Figura 3.34, donde que podemos ver las diferentes microestructuras de unas muestras fabricadas mediante la técnica EBM y que han sido tratadas térmicamente por recocido a diferentes temperaturas y duración con el objetivo de ver el engrosamiento de las láminas de fase  $\alpha$  y cómo afectan sus propiedades mecánicas.

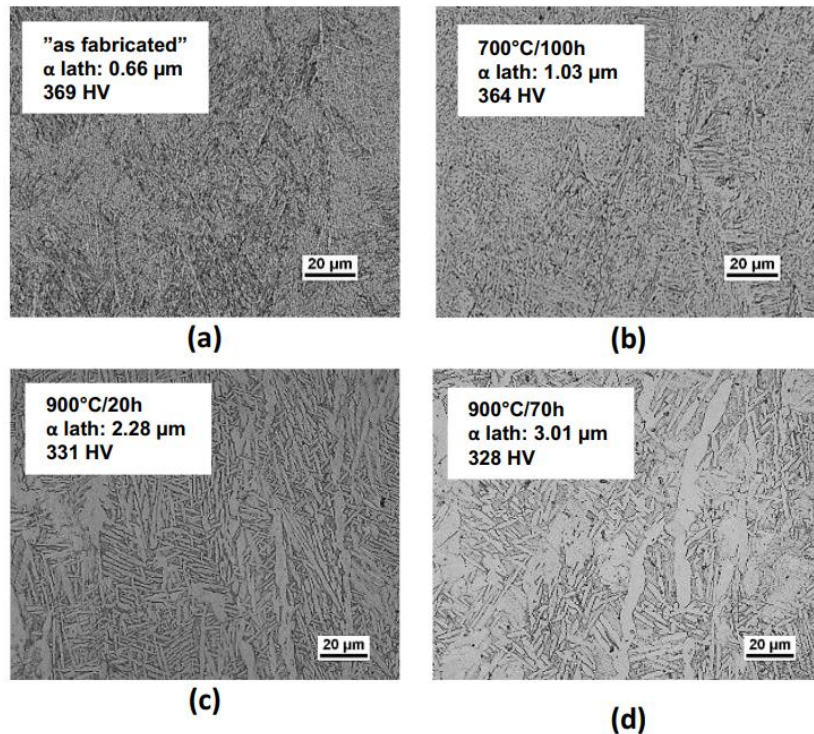


Figura 3.34. Microestructuras resultantes de realizar un tratamiento térmico de recocido a diferentes temperaturas y diferente tiempo de duración. a) "as built"; b) recocido a 700°C durante 100 horas; c) recocido a 900°C durante 20 horas; d) recocido a 900°C durante 70 horas [32].

Podemos ver que, al aumentar la temperatura del tratamiento, también aumentamos el engrosamiento del listón de fase  $\alpha$ . A altas temperaturas también podemos notar el cambio en la dureza de las muestras, la dureza disminuye al aumentar el espesor de la fase  $\alpha$ .

### 3.7.6.2.1. Crecimiento de grano.

El crecimiento de grano es el aumento del tamaño medio de grano después de la recristalización. La distribución del tamaño de grano no cambia durante el crecimiento normal del grano. Pero, durante la recristalización secundaria, el tamaño de grano puede cambiar, es decir, algunos granos grandes pueden estar junto con los granos finos.

En las aleaciones de Ti6Al4V, la fase  $\beta$  sufre una mayor deformación que la fase  $\alpha$  durante la laminación a temperatura ambiente. Esto es debido a que la fase  $\beta$  es más blanda que la fase  $\alpha$ . Al recalentar la aleación de Ti6Al4V deformado justo por encima de  $\beta$ -transus, la fase  $\beta$  actúa como un sitio potencial de nucleación y crece consumiendo la fase  $\alpha$ .

La microestructura que combina la mayor resistencia estática no es necesariamente la que proporciona la mayor tenacidad a la fractura, la mejor resistencia a fatiga o la mayor resistencia al crecimiento de grietas.

Por lo general, cuando el Ti6Al4V forjado se trata térmicamente en el rango de temperaturas  $\alpha$ - $\beta$ , y posteriormente es enfriado, se forma una microestructura equiaxial que es categorizada por la presencia de  $\alpha$  primaria globular (equiaxial) en la matriz  $\beta$  transformada. **De manera similar, una estructura  $\beta$  se logra enfriando**

### desde arriba de $\beta$ -transus para obtener una microestructura acicular o en forma de aguja.

Las ventajas de las microestructuras equiaxiales frente a las microestructuras aciculares de aleación de titanio incluyen una mayor ductibilidad y formabilidad, mayor fuerza, y mejores propiedades de fatiga de ciclo bajo para una microestructura equiaxial, así como propiedades superiores de fluencia y crecimiento de grietas y valores más altos de tenacidad a la fractura para una estructura de grano equiaxial[44].

#### 3.7.6.3. Tratamiento térmico HIP.

En muchas otras ocasiones, la microestructura martensítica típica del Ti6Al4V obliga a aplicar un tratamiento térmico para mejorar las propiedades mecánicas. Después del proceso de SLM, el material a pesar de poseer una resistencia mecánica alta con una dureza elevada es relativamente frágil, no siendo útil en aplicaciones exigentes como, por ejemplo, componentes del sector aeronáutico. Por tanto, se tiende a someter las piezas generadas mediante SLM a un tratamiento termo-mecánico consistente en aplicar temperatura y presión isostática de forma simultánea, *HIP*, con el objetivo de conseguir una modificación microestructural y además, reducir la porosidad remanente del proceso SLM. Es un proceso para densificar polvos o piezas fundidas y sinterizadas en un horno a alta presión (100-200 MPa) y a temperaturas de 900 a 1250 °C durante 4 horas (Ver Figura 3.35). La presión del gas actúa uniformemente en todas las direcciones para proporcionar propiedades isotrópicas y una densificación del 100%. Dicho tratamiento, además de modificar la microestructura y eliminar la anisotropía y tensiones residuales, produce una fuerte reducción de dimensiones de los poros de gases y defectos. [18,29]

Las muestras de Ti6Al4V fabricadas con SLM y tratadas posteriormente con HIP, presentan un comportamiento a fatiga cíclica mejor que las muestras obtenidas por SLM sin tratamiento. Estas muestras presentan una resistencia de casi el 70 % de la resistencia de muestras fabricadas mediante forjado, además de que podemos alterar el flujo plástico de comportamiento aumentando la tensión de falla del 5% a más del 15% [28].

El tratamiento térmico de HIP a 915°C con una tasa de enfriamiento de 11°C/min, muestra una morfología similar a la microestructura según el estado de fabricación; sin embargo, consiste en una estructura de grano más grande y con menos  $\alpha$  equiaxial, lo que puede atribuirse a una velocidad de enfriamiento más rápida.

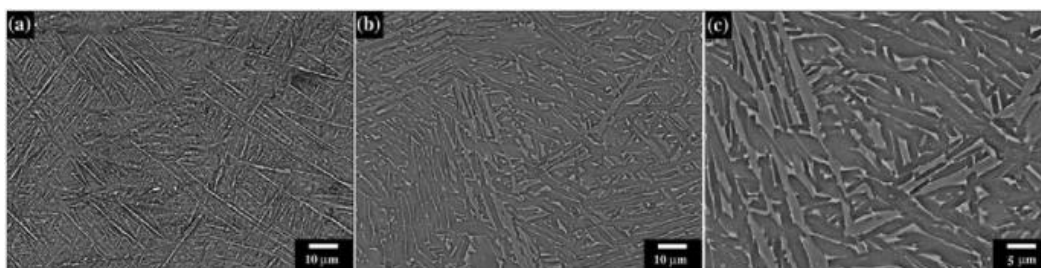


Figura 3.35. a) Microestructura martensítica del Ti6Al4V en estado as built; b) y c) después del HIP a 920°C-103Mpa.

### 3.7.6.4. Tratamiento térmico de solución más envejecimiento.

Como bien sabemos, las propiedades mecánicas de las aleaciones de titanio  $\alpha+\beta$  se pueden mejorar aplicando un tratamiento térmico de envejecimiento, mediante el cual endurecemos la muestra, es decir, aumentamos sus propiedades mecánicas.

Las aleaciones de titanio tienen dos mecanismos de endurecimiento dominantes: endurecimiento por solución sólida y endurecimiento por precipitación. El tipo de tratamiento térmico dicta cuál de estos dos se convierte en mecanismo de endurecimiento dominante. Un enfriamiento lento de la fase  $\beta$ , la fase  $\alpha$  se endurece por solución sólida endurecimiento a través de la dispersión de los elementos Al y O en la fase  $\alpha$ . Por otro lado, el envejecimiento a largo plazo alrededor de  $500^{\circ}\text{C}$  da como resultado el endurecimiento por precipitación de  $\text{Ti}_3\text{Al}$ .

A modo de ejemplo mostramos un estudio realizado sobre una aleación de Ti6Al4V fabricada por EBM, a la que se han aplicado dos tratamientos térmicos de disolución y envejecimiento comparando el efecto de la velocidad de enfriamiento después de la solución de  $925^{\circ}\text{C}$  durante una hora, seguido de un envejecimiento a  $450^{\circ}\text{C}$  durante 4 horas. La disolución se llevó a cabo a  $925^{\circ}\text{C}$  con el fin de mantener la estructura columnar de la condición de fabricación. Las microestructuras resultantes y las propiedades mecánicas de los estudios de solubilización+ envejecimiento se muestran en la Figura 3.36.

	Thermal cycle	500x	Properties
925°C/1h + water-cooling + 450°C/4h			<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\alpha</math> lath thickness: 1.1 <math>\mu\text{m}</math></li> <li>• UTS=1214 MPa</li> <li>• YS=998 MPa</li> <li>• el=4.1%</li> <li>• 401 HV</li> </ul>
925°C/1h + air-cooling + 450°C/4h			<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\alpha</math> lath thickness: 0.9 <math>\mu\text{m}</math></li> <li>• UTS=1090 MPa</li> <li>• YS=929 MPa</li> <li>• el=15.5%</li> <li>• 358 HV</li> </ul>

Figura 3.36. Tratamiento térmico de solubilización + envejecimiento aplicado a muestra de Ti6Al4V fabricadas por EBM, con el objetivo de estudiar el medio de enfriamiento y la velocidad de enfriamiento [36].

En dicha figura, observamos que la resistencia para las muestras enfriadas con agua tras el solubilizado en comparación con las muestras enfriadas por aire cambia como consecuencia del cambio de espesor de fase en función de la temperatura. Lo mismo ocurre con la variación significativa en el alargamiento atribuido principalmente a la distribución heterogénea de porosidad. Se demostró que el enfriamiento por agua es una forma de aumentar las propiedades mecánicas, pero disminuye la plasticidad.

En cuanto a microestructuras, el enfriamiento por agua de esta condición da como resultado la formación de agujas de martensita  $\alpha'$ , visibles en la microestructura de la Figura 3.36. La fase  $\alpha'$  es responsable de la mayor fuerza y ductilidad reducida de la condición enfriada por agua y envejecimiento posterior. A continuación, el recocido a 450°C durante 4 horas no es capaz de descomponer la martensita debido a la lenta cinética de transformación lo que hace que se conserve una alta dureza. [36].

### 3.7.7. Tratamientos superficiales aplicados a las muestras.

Para reducir la influencia de los aspectos desfavorables desde el punto de vista de fatiga, de la mejora de la interfase implante-hueso, favoreciendo la correcta osteointegración se pueden llevar a cabo tratamientos superficiales.

En concreto el titanio y su aleación más utilizada, Ti6Al4V, poseen óptimas propiedades mecánicas, a la vez que están caracterizadas por una fina capa de óxido natural, que limita la liberación de iones y la reactividad de la superficie. Esto resulta en una superficie prácticamente bioinerte y biocompatible, es decir, que no interacciona negativamente con los tejidos orgánicos.

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

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

Por este motivo, se están integrando y analizando diversos métodos para volver la superficie bioactiva, sin recurrir al empleo de recubrimientos bioactivos. Entre ellos, destacan el ataque ácido y los tratamientos termoquímicos. El objetivo es modificar químicamente la superficie y obtener una superficie rugosa, que se adhiera al tejido vivo[52].

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

- Abrasivo.
- Adhesivo.
- Por fatiga [53].

En función de las características de la interfase (rugosidad y composición) el comportamiento ante cada una de las situaciones será diferente. Para contrarrestar

comportamientos nefastos, también es necesario la modificación química de la superficie.

Existen diversos métodos para lograr estos objetivos. Una primera clasificación general se muestra en la Tabla 3.13.

TRATAMIENTOS DE MODIFICACIÓN SUPERFICIAL					
Mecánicos	Químicos	Al vacío	Por recubrimientos	Bioquímicos	Termoquímicos
<b>Desbaste, Pulido, Mecanizado, Granallado</b>	Limpieza con disolvente, Ataque ácido, Ataque alcalino, Pasivado, Anodizado, Electropulido	Descarga lumínica, Descarga eléctrica, Implantación iónica	Proyección por plasma, sol-gel, ablación por láser	Adsorción fisicoquímica, Inclusión en materiales portadores	Oxidación, Nitruración, Carbonización

Tabla 3.13. Clasificación de los distintos recubrimientos superficiales según el medio de su naturaleza [53].

### 3.7.8. Resistencia frente a la corrosión.

La aleación Ti6Al4V se ha estudiado frente a la corrosión en ambientes salinos, neutros y ácidos y los resultados han sido positivos. Por otra parte, la resistencia frente a la corrosión de la aleación Ti6Al4V está relacionado con su microestructura.

Como comentábamos en apartados anteriores, la microestructura de la aleación Ti6Al4V es diferente según el método de fabricación. Para técnicas de fabricación aditiva (SLM, DMLS, EBM), la microestructura resultante contiene una gran cantidad de martensita  $\alpha$  acicular como resultado de la transformación de la fase  $\beta$  producido por las altas velocidades de enfriamiento. Además, la técnica SLM de construcción capa a capa provoca un gradiente de temperatura mucho mayor durante el proceso de fabricación, y por tanto, la velocidad de enfriamiento cambia si lo comparamos con los procesos tradicionales de forjado. Por todo ello resulta interesante conocer la respuesta frente a la corrosión de estas aleaciones obtenidas por fabricación aditiva.

En general, todas las muestras de aleación base titanio generan películas de pasivación en la superficie que actúan como capas protectoras para evitar una mayor corrosión, esto es lo que podemos apreciar si se realiza un ensayo a circuito abierto (OCP) para las muestras en el que se observa un potencial estable durante la inmersión. Además, podemos conocer la intensidad de corrosión y el potencial de corrosión al realizar un ensayo de polarización anódica, así como la capacidad de la aleación de



Ti6Al4V para formar una película de pasivación estable en la superficie de la muestra con una intensidad de corrosión baja.

Por último, los diagramas de Tafel nos permiten obtener datos cuantitativos de la densidad de corriente ( $A/\text{área}$ ) y del potencial de corrosión (V). Un valor relativamente menor de densidad de corriente nos indica una baja velocidad de corrosión debido a la naturaleza pasiva de la capa superficial mientras que el potencial de corrosión está relacionado con la tendencia termodinámica del proceso. Cuanto mayor sea el potencial de corrosión y menor sea la densidad de corriente tendremos una mejor resistencia frente a la corrosión de la aleación.

Por último, también se pueden realizar ensayos de impedancia electroquímica (EIS) para analizar el estado general de la resistencia a la corrosión, estas se van a caracterizar mediante los diagramas de Nyquist y Bode, que nos indicarán la resistencia frente a la corrosión medidas en un amplio rango de frecuencias. Por último, se realizará un ajuste a un modelo de circuito que contiene resistencias y capacitancias para obtener datos cuantitativos.

Más adelante, se explicará con más detalle algunos de los resultados obtenidos de las muestras de Ti6Al4V fabricadas por SLM frente a la corrosión. [30,31,38].

Por ejemplo, se ha estudiado el efecto que tiene la potencia del láser, y por tanto, la densidad de energía del mismo en los efectos de la corrosión de las muestra de titanio. En la Figura 3.37 podemos apreciar la velocidad de corrosión de unas muestras expuestas 144 horas en una disolución acuosa, y como afecta la potencia del láser en la velocidad de corrosión antes y después del tratamiento térmico de recocido. Cuanto mayor sea la potencia del láser, menor será la velocidad de corrosión, y además se observa que el tratamiento de recocido no supone una mejora en el comportamiento corrosivo, ambos factores serán tenidos en cuenta para las muestras de titanio fabricadas por SLM en este trabajo [43]

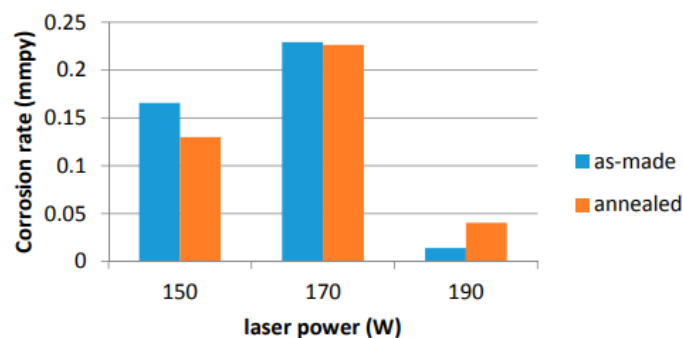


Figura 3.37. Velocidad de corrosión en función de la potencia del láser [43].

### 3.7.9. Biocompatibilidad de la aleación Ti6Al4V.

La mayor parte de la investigación sobre el titanio y sus aleaciones está impulsada por su potencial aplicación como prótesis biomédicas debido a su biocompatibilidad, buena resistencia a la corrosión y alta resistencia mecánica. Además, tiene una alta resistencia específica y un módulo elástico más cercanos al módulo elástico de los huesos a diferencia de otros materiales metálicos.



En particular, la respuesta biológica del dispositivo médico implantado varía con cualquier cambio posterior a la implantación en el entorno del huésped o en el material del propio dispositivo médico. En general, estas respuestas biológicas variables de los dispositivos médicos dependen de muchos factores, tales como las propiedades químicas y físicas del biomaterial metálico, los tipos y ubicaciones de los tejidos del huésped que interactuarán con el implante; la duración de la exposición al implante; las características de la superficie del dispositivo médico implantado y finalmente, el diseño del dispositivo médico y las fuerzas aplicadas sobre él durante las condiciones de carga. Por lo tanto, el desarrollo de dispositivos médicos biocompatibles implica rigurosos procedimientos de prueba de acuerdo con las normas prescritas ISO y ASTM antes de ser aprobados para ensayos clínicos [10].

Como ya se ha comentado los componentes de Ti6Al4V se pueden producir con variedad de microestructuras dependiendo del método utilizado para procesar la aleación. Esto es debido porque el Ti puro tiene una microestructura completamente  $\alpha$  pero cuando el Ti puro está aleado con estabilizadores  $\alpha$  y  $\beta$ , la fase  $\beta$  se forma a lo largo del límite de grano. El porcentaje de las fases  $\beta$  varían según las condiciones del procesamiento, tales como la temperatura, velocidad de enfriamiento y grado de trabajo.

En el caso de la aleación Ti6Al4V fabricado por SLM hay que controlar la microestructura y las propiedades mecánicas ya que por esta técnica de procesado el material puede presentar un cierto grado de porosidad, permite el sobrecrecimiento total de las células óseas.

Para la aleación Ti6Al4V fabricado por EBM, la microestructura típica consta de una fase  $\alpha$  con una pequeña cantidad de fase  $\beta$  retenida. Esta es diferente de la microestructura obtenida por SLM, que es completamente martensítica. Esta diferencia microestructural se atribuye a la diferencia en las condiciones de procesamiento y previsiblemente no sólo se modificarán las propiedades mecánicas, sino que también presumiblemente diferirán en su comportamiento frente a la corrosión [41].





## 4. BIOMATERIALES.

### 4.1. Definición.

Con el avance de la tecnología, la definición de biomaterial ha sufrido modificaciones para ser más coherente con los conocimientos que han permitido el desarrollo y aplicación de materiales de distinta naturaleza. Por tanto, en cirugía, un biomaterial es el material que puede ser utilizado en algún implante o prótesis. En términos médicos, un biomaterial es un compuesto farmacológicamente inerte diseñado para ser implantado o incorporado dentro del sistema vivo.

En este sentido los biomateriales utilizados para estas aplicaciones existen de diversas formas y poseen propiedades para cumplir esta función. Es por esto, que materiales, como los metales, se usan comúnmente como implantes y tales metales tienen que poseer propiedades que les permitan funcionar dentro del organismo. También hay gran cantidad de materiales no metálicos que se utilizan como implantes.

Se espera que los biomateriales, tengan propiedades biomecánicas comparables a los tejidos autógenos sin efectos secundarios. Las propiedades que determinan si un material es adecuado o no para para estas aplicaciones de implantes biomédicos incluyen biocompatibilidad, bioadhesión, biofuncionalidad y resistencia a la corrosión. Para garantizar la seguridad y tener los resultados deseados, existen organismos controladores de estas características a nivel mundial, como puede ser, por ejemplo, la Organización Internacional de Normalización (ISO).

Nosotros nos centraremos en el estudio de los trabajos que se han realizado sobre la aleación de Ti6Al4V fabricada mediante técnicas de fabricación aditiva dentro de los materiales de uso biocompatible. También, los procesos de fabricación de polvos avanzados hacen que surjan nuevas técnicas que pueden minimizar el costo de la producción de implantes de titanio, llegando a obtener muestras de titanio poroso que se estudiarán posteriormente [54,55].

### 4.2. Biocompatibilidad.

La mayoría de las características presentes anteriormente se recogen dentro del concepto "biocompatibilidad". La biocompatibilidad, se define, como la capacidad de un material para llevar a cabo sus prestaciones con una respuesta apropiada del huésped en una situación específica. Esta capacidad implica BIOSEGURIDAD y BIOFUNCIONALIDAD.

Entendemos por BIOSEGURIDAD la propiedad de excluir efectos nocivos del biomaterial sobre el organismo. El material no debe causar: inflamación crónica, infección, ni toxicidad. Entendemos por BIOFUNCIONALIDAD la propiedad necesaria del material de ser capaz de desencadenar una respuesta benéfica del organismo receptor para el funcionamiento óptimo, es decir, permite al material realizar la función deseada sin perjudicar al entorno físico. La estabilidad mecánica y química son propiedades que evitan que el material no tenga reacciones perjudiciales con el cuerpo.

Además, existen propiedades de interacción con los tejidos como la osteoinducción, la osteointegración y la osteoconducción que es preciso conocer. La osteoinducción es el proceso en el cual las células son estimuladas para desarrollarse en el tejido óseo y la osteointegración y osteoconducción son procesos donde el hueso maduro se deposita directamente en los materiales del implante, sin intervención del tejido duro o fibrosos y promueven un ambiente apropiado para la formación de hueso nuevo.

Dentro de este concepto, pueden definirse distintas categorías de materiales en función de interacción y/o propiedades. Así se pueden distinguir:

- **Incompatibles:** aquellos que generan sustancias tóxicas pudiendo provocar desde alergias hasta la “no” asimilación del paciente.
- **Biodegradables:** Aquellos materiales que están en contacto con el cuerpo durante un cierto periodo de tiempo y son reabsorbidos o disueltos. Su aplicación es de gran interés, ya que no hay necesidad de una nueva cirugía para la sustitución del implante.
- **Biocompatible o Biotolerables:** Aquellos materiales soportados por el cuerpo, los cuales se separan del mismo por un tejido fibroso, producido por la liberación de compuestos químicos, iones y otros elementos resultantes del material implantado que generan sustancias, pero en concentraciones no tóxicas.
- **Bioinertes:** Materiales que una vez están colocados en el cuerpo humano tienen una interacción química con su tejido circundante. Además, no generan partículas tóxicas. Generalmente la interfase entre el implante y el material es capaz de transmitir esfuerzos de compresión.
- **Bioactivos:** Aquellos materiales que forman enlaces químicos con el tejido óseo, proceso conocido como osteointegración. Los más empleados en la actualidad son el fosfato de calcio, la hidroxiapatita y vitrocerámicas. Estos materiales presentan una interacción adecuada con los tejidos celulares, que da lugar, a una unión química en la interfase entre ambos [63].

### 4.3. Propiedades exigibles a biomateriales.

Una vez que se conoce el material de partida, debe procesarse correctamente con el objetivo de obtener una pieza cuyas características permitan su uso como implante. Para ello, resulta fundamental conocer las exigencias a las que se verá sometido, pues condicionan las características necesarias para su uso. Por tanto, un material implantado en el cuerpo humano suele estar sometido a exigencias muy elevadas, por lo que su durabilidad depende de varios factores. Algunos de ellos son responsabilidad del fabricante, otros dependen de las características del paciente, evitando posibles alergias o procesos inflamatorios en el cuerpo.

La gran diversidad de factores intervinientes provoca que el diseño de un implante venga determinado por las propiedades anteriores biocompatibles, además de sus propiedades físicas, químicas y mecánicas [55].

### 4.3.1. Propiedades Físicas.

Las propiedades físicas del biomaterial son fundamentales para la adhesión celular. Cuando las células se adhieren a la superficie del biomaterial, se producen reacciones físico-químicas entre la célula y el biomaterial que influyen en el comportamiento del mismo. Entre las propiedades físicas más estudiadas están la humectabilidad, carga superficial y rugosidad.

- La humectabilidad es una de las propiedades más importantes para la absorción de proteínas, adhesión celular y bacteriana, coagulación de sangre, etc. Cuando la superficie de un biomaterial es hidrofílica, existe una mayor absorción de proteínas, ya que los medios celulares están basados en agua. Como resultado, las proteínas en las superficies hidrófobas están en menores proporciones que en las superficies hidrofílicas.
- La carga superficial controla la atracción o repulsión electrostática que dicta que proteínas se adsorberán. Esta se genera cuando un material se sumerge en una solución y se producen una serie de reacciones que generan una carga neta en la superficie del material.
- La rugosidad del material también juega un papel importante en la adhesión y el comportamiento celular. Una superficie lisa y una superficie rugosa tienen diferentes áreas de contacto con moléculas y células por lo que influye en el tipo de enlaces de las unidades biológicas. En la mayoría de los casos, las células prefieren la superficie áspera antes que las lisas, debido al hecho de que las superficies rugosas favorecen la proliferación de las mismas. Las piezas obtenidas por técnicas de fabricación aditiva suelen ser más rugosas lo que supondría una ventaja desde este punto de vista.

### 4.3.2. Propiedades Químicas.

Las propiedades químicas, al igual que las mecánicas, influyen en el tipo de enlace celular y determinan la estabilidad química y reactividad del biomaterial. El ambiente corporal es severo y puede causar corrosión de los biomateriales.

A su vez, la corrosión altera la estabilidad química e integridad mecánica de los biomateriales, lo que puede provocar un fallo en el implante o degradación del mismo, que generan modificaciones en la estructura del material y, en consecuencia, modificaciones en sus propiedades y finalmente se origina el fallo en servicio.

### 4.3.3. Propiedades Mecánicas.

Entre las principales propiedades mecánicas que se evalúan en los biomateriales para implantes óseos destacan: módulo de Young, rigidez del material, ductilidad, resistencia a la tracción, a la compresión y a la fatiga.

Es recomendable que los biomateriales tengan un módulo de Young próximo al del hueso, ya que aseguran una distribución de tensión uniforme y reducen el esfuerzo

mecánico después de la colocación del implante; así como propiedades de resistencia a la compresión con valores altos de rendimiento que evitan fracturas y mejoran la estabilidad funcional.

La ductilidad es importante para modelar la formación de biomaterial, ya que el aumento en la dureza reduce la incidencia de desgaste; y el aumento de la tenacidad hace que la fractura sea más difícil.

#### 4.4. Tipos de biomateriales. Clasificación.

En la Tabla 4.1, se exponen una clasificación de los materiales atendiendo a diversos criterios:

<b>Según su composición química</b>	Metálicos Polímeros Cerámicos Compuestos
<b>Según aplicación real</b>	Implantables (ortopédicos y vasculares) No implantes (sondas, catéteres, etc)
<b>Según tiempo de permanencia</b>	Temporal: Son extraídos cuando el proceso reparativo ha finalizado Permanente: Se emplean para reemplazar total o parcialmente un hueso o una articulación dañados en su morfología
<b>Según función</b>	De soporte De diagnóstico De tratamiento
<b>Según su origen</b>	Natural Artificial
<b>Según sus objetivos</b>	Primera Generación: Aquellos biomateriales que buscan una combinación adecuada de propiedades físicas iguales que las del tejido. Segunda Generación: Pueden ser bioactivos con el objetivo de producir una acción y reacción controladas en el entorno fisiológico y el biomaterial.

	Tercera Generación: Aquellos que buscan estimular respuestas celulares a nivel molecular.
<b>Según su estructura</b>	Sólidos Porosos

Tabla 4.1. Clasificación de los tipos de biomateriales [54].

Dentro de esta clasificación, la más usada es la clasificación según su composición química, pudiendo diferenciar entre materiales metálicos, poliméricos, cerámicos y compuestos. En la Tabla 4.2, se muestran estos biomateriales, sus propiedades y alguna de sus aplicaciones.

Biomaterial		Propiedades	Aplicaciones
<b>Metales y aleaciones</b>	Aceros inoxidable, aleaciones de Titanio (Ti), cobalto (Co)	Alta densidad, resistencia mecánica al desgaste, impacto, tensión y compresión, baja biocompatibilidad, resistencia a la corrosión.	Implantes y fijaciones ortopédicas con tornillos, placas, alambres, varillas e implantes dentales
	Cobre (Cu)	Se corroe en el útero	Dispositivos anticonceptivos
	Amalgamas y aleaciones dentales	Biocompatibles con saliva	Implantes dentales y reparaciones
<b>Plásticos (Polímeros)</b>	Goma sintética, polietileno, polipropileno, acrílicos.	Baja densidad y resistencia mecánica, facilidad de fabricación, formación de biopelículas	Sustitución de arterias y venas, restauración maxilofacial: nariz, oreja, mandíbula, tendón artificial. Cirugía plástica estética.
	Nylon (poliéster)		Hilos de suturas



<b>Cerámicos</b>	Óxidos metálicos, alúmina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), zirconia (ZrO <sub>2</sub> ), fibra de carbono, apatita artificial. Recubrimientos	Buena biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, inertes, alta resistencia a la compresión, alta densidad y dureza, dificultad de mecanizado y fabricación.	Prótesis de caderas, dientes cerámicos.
<b>Compuestos</b>	Metal cubierto con cerámica: Ti con hidroxiapatita. Material cubierto con carbón o diamante	Buena compatibilidad, inertes, alta resistencia a la corrosión y a la tensión. Falta de consistencia en la fabricación del material	Implantes ortopédicos reforzados con fibras de carbono, válvula artificial cardíaca, restauración de articulaciones.

Tabla 4.2. Biomateriales, propiedades y aplicaciones [55].

#### 4.5. El titanio como biomaterial.

El uso del titanio en el campo biomédico está muy extendido ya que es un material que es ligero, duro, resistente a la tracción, incluso a elevadas temperaturas, siendo el metal preferido para casos en los que el factor peso es determinante o en los que el ambiente de trabajo es altamente corrosivo.

De los metales mencionados anteriormente, el titanio y sus aleaciones son los que presentan un mejor balance entre propiedades mecánicas y biofuncionales. Gracias a que es un material que es capaz de formar una capa pasiva de protección fina que le permite resistir de manera adecuada a ambientes agresivos.

Debido a que el titanio es un metal inerte, su cubierta de óxido en contacto con tejidos humanos del organismo, resulta ser insoluble, es decir, no libera iones que reaccionen con moléculas del organismo y puedan producir reacciones alérgicas. Esta propiedad de biocompatibilidad, le ha hecho posible una gran cantidad de aplicaciones médicas, como prótesis de cadera y rodilla, herramienta quirúrgica y placas antitrauma, y en especial, implantes dentales, donde ha sido capaz de ofrecer una superficie metálica sobre la que el hueso crece y se adhiere, formando un anclaje osteointegrado.

En biomedicina tienen aplicación tanto el titanio comercialmente puro, como aleaciones “ $\alpha$ ”, “ $\beta$ ”, o “ $\alpha + \beta$ ”. En la Tabla 4.3, se establece una comparativa de las propiedades entre varios metales y el hueso. Podemos observar que el titanio comercialmente puro tiene una densidad y una rigidez más baja que el acero o las aleaciones de cobalto-cromo, consiguiendo acercarse más a las del hueso con una resistencia mecánica elevada. Además, como hemos dicho en numerosas ocasiones

anteriormente, también es resistente a la corrosión, bioinerte y presenta gran capacidad de osteointegración [56].

	Hueso	Acero Inoxidable	Aleaciones Cobalto-Cromo	Titanio y sus aleaciones
<b>Módulo de Young [GPa]</b>	22-25	190-210	190	116
<b>Resistencia mecánica [MPa]</b>	170	460-860	655	220
<b>Densidad [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1,9	7,96	8,3	4,5

Tabla 4.3. Comparación propiedades de varios biomateriales y el hueso [56].

#### 4.6. Limitaciones del Titanio para implantes.

A pesar de las importantes y corroboradas ventajas del titanio comercialmente puro, hay todavía hoy una necesidad evidente de continuar la investigación en metodologías que mejoren las prestaciones de los implantes del titanio. La mayoría de estos fallos se inician en la interfase implante-hueso. Se pueden definir claramente dos problemas; el primero, los movimientos relativos que ocurren en la intercara biomaterial-tejido generan con el paso del tiempo una fina capa de tejido fibroso, y el segundo, las diferencias que existen entre el módulo de Young del implante (100-110 Gpa) y el del hueso (10-30 Gpa), implica que no se transmitan correctamente los esfuerzos entre el implante y el hueso, lo que genera acumulación de tensiones que originan roturas en servicio [57].

También destacamos, que la calidad superficial del implante es uno de los factores que determina la capacidad de osteointegración de los implantes. Existen varias metodologías para mejorar las propiedades superficiales del titanio comercialmente puro observando que al aumentar la rugosidad del titanio como por ejemplo el favorecer una mejor fijación mecánica del implante [35,57].

#### 4.7. Tratamientos aplicables a las superficies de los biomateriales.

La superficie del implante es uno de los seis factores descritos por Albrektsson que son importantes para la osteointegración. Por ello, se realizan modificaciones superficiales de los implantes para mejorar sus propiedades fisicoquímicas, generando en esta superficie, mayor rugosidad y adherencia del coágulo sanguíneo y consecuentemente, una disminución en el tiempo de osteointegración.

Se ha demostrado que las superficies con bordes ásperos proporcionan una mejor incorporación de material en el tejido óseo en comparación con los lisos, promoviendo mejores índices de osteointegración.

Por tanto, un aumento de la rugosidad conduce a una reducción de la tensión superficial, y como resultado, mayor absorción de proteínas de la matriz, migración y proliferación de células óseas y mejor osteointegración.

En la actualidad se están utilizando diferentes métodos para el tratamiento superficial de implantes, como las técnicas de suma y resta. Estas técnicas dejan las superficies de implantes con mayor rugosidad, y que aportan cambios fisicoquímicos que ayudan a la adhesión del coágulo de sangre al implante dental.

Además, estos tratamientos tienen también propiedades osteoinductoras, permitiendo el uso de cargas inmediatas en un corto plazo. Estas técnicas se pueden dividir en 3 grupos:

- Adición del material: Plasma rociado de titanio ( $TiO_2$ ), recubrimiento con Hidroxiapatita o fosfato de Calcio entre otros.
- Eliminación de material: Chorro de arena y/o grabado al ácido. El grabado de ácido siempre le siguen el arenado para homogeneizar el microperfil de la superficie del implante, y para eliminar la mayor cantidad posible de partículas residuales dejadas por el chorro. El tratamiento con láser en la superficie de los implantes también es un método de remoción de material.
- Modificación de superficies sin remover ni agregar material. Esto incluye tratamiento térmico con haz de electrones e implantación iónica.

De los recubrimientos las biocerámicas y dentro de ellas la hidroxiapatita (HA) es el material más estudiado debido a sus propiedades biocompatibles y bioactivas. Los primeros implantes recubiertos de HA fueron propuestos a finales de los años 80 y 90, y un estudio reciente confirmó la preservación de osteointegración y adecuado contacto hueso-implante 10 años después de la colocación. Sin embargo, el revestimiento de HA es muy poroso y difícil de descontaminar cuando se diagnostica una enfermedad infecciosa. Además, pueden surgir otros problemas a consecuencia de la adherencia entre la capa de HA y la superficie de titanio después de la colocación del implante, induciendo la degradación, disolución y delaminación de la capa biocerámica y el fracaso de la interfase hueso-implante [48].

#### 4.7.1. Mejora de la biocompatibilidad mediante recubrimientos superficiales de hidroxiapatita.

Como sabemos hasta ahora, el titanio y las aleaciones de  $Ti6Al4V$  son muy empleadas como biomateriales en aplicaciones biomédicas para implantes o reemplazo de órganos y tejidos del cuerpo humano. Es conocido que el titanio posee una excelente resistencia a la corrosión, así como un buen comportamiento mecánico para su utilización a largo plazo. No obstante, como hemos dicho en muchas ocasiones es necesario realizar tratamientos superficiales para mejorar la biocompatibilidad del titanio y sus aleaciones; en concreto, sus propiedades osteoinductivas. En este sentido, se han empleado materiales biocerámicos como la hidroxiapatita ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , conocido como HA) que es uno de los componentes mayoritarios en la estructura ósea y promueve el crecimiento óseo sobre la superficie de un implante durante las primeras etapas después de la cirugía.

Existen numerosos métodos de recubrimiento de superficies de titanio con hidroxiapatita, como son la deposición electroforética, el método sol-gel, la pulverización de plasma o la electrodeposición, entre otros. De entre todos ellos, se puede destacar la electrodeposición por ser un método rápido, sencillo, que no requiere de equipamiento costoso y personal cualificado y que permite obtener recubrimientos homogéneos sobre la superficie de titanio, esta será la técnica que utilizaremos en este trabajo.

De hecho, en este estudio se han llevado a cabo electrodeposiciones cronoamperométricas para obtener recubrimientos de HA sobre las muestras de Ti6Al4V. Posteriormente, se realizó la caracterización de los recubrimientos de HA mediante SEM, DRX y ensayos de biocompatibilidad. Además, se han realizado estudios de corrosión para verificar que los recubrimientos de HA no comprometen la resistencia a la corrosión que ofrecen las muestras de Ti6Al4V sin recubrimiento.

#### 4.7.1.1. Recubrimiento de Hidroxiapatita (HA).

Los recubrimientos de hidroxiapatita (HA) en las prótesis articulares ejercen una función de aceleración del proceso de formación ósea al estar formados por un fosfato de calcio con una relación entre calcio y fósforo similar a la del hueso humano. Esto es así, debido a que la hidroxiapatita al ser parte de los huesos y los dientes está formada tiene una composición química correspondiente a la fórmula estequiométrica  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{OH})_2$ .

Este material es usado en los huesos artificiales, ya que la parte mineral del hueso natural es de este material y se obtiene del mismo hueso en sí, después de eliminar los constituyentes orgánicos como el colágeno y los mucopolisacáridos. Esta capa de material inorgánico acelera la adsorción de proteínas de la matriz extracelular, para después producirse la adhesión, proliferación y diferenciación de osteoblastos alrededor del material.

Además del efecto bioactivo de esta capa, tiene otros efectos secundarios que mejoran el comportamiento del metal ante el medio fisiológico, evitando la liberación de iones al medio y reduciendo el peligro de corrosión.

En este tipo de prótesis recubiertas de HA se utiliza el metal, debido a la resistencia mecánica y su tenacidad (aleaciones de titanio) con función estructural, y la capa bioactiva de HA tiene como función la aceleración de la fijación biológica de la prótesis.

Los implantes recubiertos de HA vienen utilizándose desde finales de los años 80 y numerosos trabajos se han dedicado a su estudio. Se han estudiado muchos tipos de recubrimiento de HA aplicados sobre los metales con diversas técnicas y utilizando diferentes clases y distintas proporciones de sales de calcio. El comportamiento de estos recubrimientos dentro del tejido vivo presenta diferencias en función de su composición y método de obtención [63]

#### 4.7.2. Conceptos básicos de los recubrimientos de Hidroxiapatita.

Las características del recubrimiento de HA que se acostumbra a citar en los artículos publicados son rugosidad, grosor, proporción de sales cálcicas o pureza, porosidad, cristalinidad y método de aplicación del recubrimiento. Otras características referidas al diseño del implante son la localización del recubrimiento, la aleación metálica sobre la que se aplica y las características de la superficie del metal.

Para un resultado óptimo la capa bioactiva depositada debe tener las siguientes características:

1. Estabilidad química: El recubrimiento no se debe disolver con el medio fisiológico en corto tiempo ni reaccionar con el metal del sustrato. La reacción con el metal puede tener resultados catastróficos, ya que los productos de reacción son citotóxicos y las propiedades mecánicas del material disminuyen hasta el punto de hacer peligrar la integridad mecánica del mismo. La capa no debe cambiar la composición química y está deber ser homogénea en toda la estructura.
2. Estabilidad mecánica: El recubrimiento debe presentar una buena adherencia con el sustrato, para que cuando el cirujano introduzca la prótesis no afecte la integridad estructural de la capa bioactiva. Asimismo, esta capa no debe presentar agrietamientos que fragilicen la capa.

Son varios los métodos para producir el recubrimiento de la capa, pudiendo ser depositada por el método de plasma-spray, ablación láser, compactación isostática en caliente, proyección térmica a alta velocidad, mediante haz de iones, etc

El método más habitual de obtener el recubrimiento de fosfato de calcio es el plasma spray, que se basa en producir plasma de fosfato de calcio mediante potentes fuentes energéticas y proyectar el plasma sobre el sustrato metálico. Este proceso se puede realizar al aire o al vacío. El fosfato de calcio se deposita sobre el metal sin unión química, es decir, sin enlace covalente o iónico, que sería el caos de mayor adhesión, sino con fuerzas de interacción y mediante anclajes mecánicos. [62].

#### 4.7.3. Propiedades de los recubrimientos de Hidroxiapatita.

La hidroxiapatita es un biomaterial que posee propiedades mecánicas, biológicas, eléctricas, entre otras, que permiten que sea un material ampliamente usado en implantes óseos.

##### 4.7.3.1. Propiedades Mecánicas.

La hidroxiapatita debería tener propiedades similares a las del hueso, para ayudar a la remodelación ósea, pero debido al origen cerámico de ésta, presenta deficientes propiedades mecánicas. En la Tabla 4.4, se muestran algunas propiedades mecánicas de la hidroxiapatita comparada con la de los huesos humanos, podemos ver que la tenacidad a la fractura de la HAp está entre 1 MPa/m<sup>2</sup> disminuyendo casi

linealmente con el aumento de la porosidad (hueso humano 2-12 MPa/m<sup>2</sup>). El módulo de Young de la HAp está en el rango de 15-120 GPa, más o menos similar a los componentes más resistentes de los tejidos calcificados naturales. Debido a su alta fragilidad, el uso de implantes de HAp está restringido a aplicaciones sin carga.

Propiedades Mecánicas	Hueso cortical	Hueso esponjoso	Dentina	Esmalte dental	Hidroxiapatita densa	Hidroxiapatita porosa
Fuerza de compresión (MPa)	100-230	2-12	295	384	120-900	2-100
Fuerza de tensión (MPa)	50-150	10-20	51,7	10,3	38-300	3
Tenacidad a la fractura (MPa.m <sup>1/2</sup> )	2-12	NA	-	-	1	-
Módulo de Young (GPa)	18-22	-	18-21	74-82	35-120	-

Tabla 4.4. Comparación entre las propiedades mecánicas de los huesos vs Hidroxiapatita [63].

#### 4.7.3.2. Propiedades Biológicas.

La hidroxiapatita ha sido ampliamente utilizada como sustituto óseo artificial, debido a sus propiedades biológicas favorables que incluyen: biocompatibilidad, bioafinidad, bioactividad, osteoconducción, osteointegración y osteoinducción. Asimismo, el hecho que la hidroxiapatita contiene sólo iones de calcio y fosfato proporciona baja toxicidad local o sistémica adversa en el cuerpo. Las superficies de HAp soportan la adhesión, crecimiento y diferenciación de las células osteoblásticas y se depositan en el hueso nuevo por sustitución progresiva del hueso vivo adyacente.

#### 4.7.3.3. Propiedades Eléctricas.

Las propiedades eléctricas influyen en las aplicaciones biomédicas. Por ejemplo, existe un interés en la polarización de las biocerámicas de HAp para generar una carga superficial mediante la aplicación de campos eléctricos a temperaturas elevadas (>200°C). Igualmente, la polarización de la HAp permite acelerar la reorganización del citoesqueleto de células similares a los osteoblastos [63].

#### 4.7.4. Métodos de deposición de recubrimientos de HA.

Tal y como ya se ha comentado los recubrimientos de hidroxiapatita en la superficie de los implantes pueden prepararse por diferentes técnicas, tales como, pulverización por plasma, deposición electroquímica, deposición por láser pulsado, deposición de sol-gel y deposición biomimética. En la Tabla 4.5, se observan las ventajas e inconvenientes de los diferentes métodos de fabricación de películas de HA [63].

En este proyecto, se utilizará un recubrimiento de HA sobre las muestras de aleación de titanio fabricadas mediante SLM y EBM. Este recubrimiento ha sido depositado utilizando técnicas electroquímicas, en concreto, se han utilizado técnicas cronoamperométricas.

Métodos de deposición	Espesor (mm)	Ventajas	Desventajas
Plasma spraying	30-200	Velocidad de deposición alta	Altas temperaturas, recubrimientos amorfos
Sputter coating	0,5-3	Recubrimiento uniforme	Tiempo de formación largo
Láser pulsado	0,05-5	Recubrimiento con fases cristalina y amorfa	Precisión en la línea técnica
Electrofóresis	0,1-2	Velocidad de deposición alta	Altas temperaturas
Electroquímica	0,05-0,5	Temperatura baja, recubrimientos uniformes	Baja adhesión
Biomimético	< 30	Bajas temperaturas, simulación de crecimiento en el cuerpo	Tiempo de formación largo, control de pH

Tabla 4.5. Métodos de deposición de recubrimientos de Hidroxiapatita [63].





## 5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Una vez expuesto todo el fundamento teórico sobre el comportamiento de la aleación Ti6Al4V, sobre su comportamiento en servicio en función del procesado y de las posibilidades de tratar térmica y superficialmente, por ejemplo mediante recubrimientos de HA, a continuación, se procederá a explicar el procedimiento experimental que se ha seguido para la ejecución de este trabajo fin de máster, empezando desde con las muestras metálicas hasta finalizar con la ejecución de todos los ensayos correspondientes.

### 5.1. Muestras de Ti6Al4V.

#### 5.1.1. Descripción de las muestras.

Las muestras con las que se ha trabajado en este proyecto y hemos podido realizar los ensayos de caracterización necesarios han sido fabricadas por dos técnicas de Fusión en lecho de polvo (PBF), en concreto, por técnicas de Fusión Selectiva por Láser (SLM) y fusión por haz de electrones (EBM).

Estas muestras han sido fabricadas por la empresa “*Aenium Engineering S.L*” ubicada en el parque tecnológico de Boecillo (Valladolid). Las condiciones de operación de los procesos de conformado son confidenciales tan sólo podemos decir que 4 muestras de Ti6Al4V han sido fabricadas por ellos y el resto han sido fabricadas por otras empresas internacionales del sector.

En la Figura 5.1 Figura 5.1. Muestras de Ti6Al4V fabricas por SLM y EBM., se pueden observar las siete muestras con las que vamos a trabajar. Dos de ellas tienen un tratamiento superficial de electropulido y al resto de ellas se las ha realizado un tratamiento térmico de recocido, aunque también se dispone de una muestra bruto de fabricación. Además, se ha decidido estudiar una sección crítica de estas muestras, en las que se nos pedirá que caractericemos el material de partida y hagamos posteriormente ensayos de corrosión.



Figura 5.1. Muestras de Ti6Al4V fabricas por SLM y EBM.

En la Figura 5.2, se muestra el corte de una de las muestras de Ti6Al4V en la zona señalada para su estudio. La máquina de corte las describiremos en el siguiente punto.

Además, al tratarse de técnicas de fabricación aditiva capa a capa y de la influencia de la dirección de fabricación como parámetro de escaneado, también se estudiará cómo afecta esta dirección de fabricación a las muestras y por tanto, de la anisotropía que presentan estos materiales cuando se fabrican mediante estas técnicas. Para ello se han seleccionado en algunas muestras dos secciones, en la Figura 5.2 b, vemos un corte de una sección longitudinal (Plano XZ) o paralela a la dirección de fabricación y un corte de la sección transversal (Plano YZ) a la dirección de fabricación. Estos cortes se han realizado a las muestras número 6 y número 7.

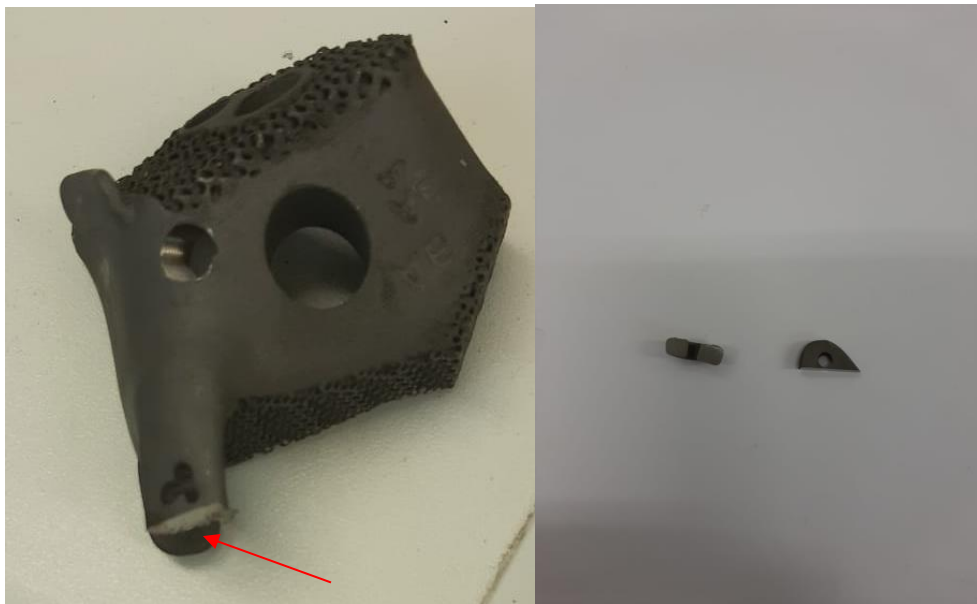


Figura 5.2. a) Muestra de Ti6Al4V cortada en la zona de estudio; b) Corte de la sección longitudinal y sección perpendicular para su estudio.

### 5.1.2. Fabricación de las muestras.

Cuatro de las siete muestras de titanio Ti6Al4V con las que se ha trabajado en este proyecto, han sido fabricadas por la empresa Aenium Engineering S.L en sus instalaciones que dicha empresa tiene en el parque tecnológico de Boecillo (Valladolid).

El proceso de fabricación consta de varias etapas que se detallarán a continuación, entre las que destacan la preparación de los polvos, la configuración de los parámetros de fabricación, y por último, el tratamiento térmico post fabricación.

Se comienza el proceso de fabricación de las muestras, realizando una etapa principal de los procesos de pulvimetalurgia, como es el mezclado y tamizado de polvos. Este tamizado se realiza una vez que se han mezclado los polvos con el objetivo de poder tener una mezcla de polvos con una morfología uniforme de tipo esferoidal y con menor tamaño de partícula de polvo posible. Esto nos va a permitir rellenar mejor los huecos que quedan entre partículas contiguas, conseguir una fusión de mejor calidad

y mejorar el llenado de la cámara para evitar futuros defectos en las piezas una vez que se realice la fusión por el láser.

A continuación, se llevan a la máquina de tecnología SLM y se vierten en la cámara de fabricación. La máquina SLM que ha fabricado dichas muestras se trata de una "EOSINT M280", cuyas partes principales pueden verse en la Figura 5.3 . Se trata de una máquina mono láser (únicamente presenta un láser con una potencia máxima de 1kW) y con unas dimensiones aproximadas de la cámara de fabricación de 250X250x325mm.

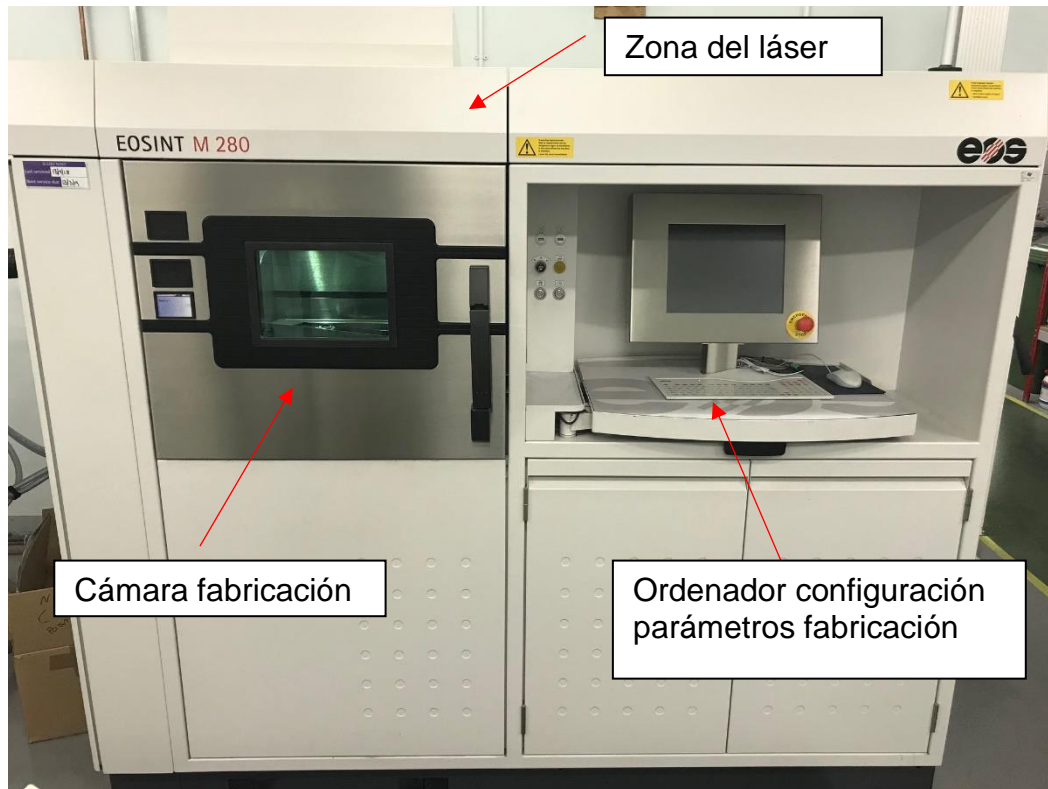


Figura 5.3. Máquina de fabricación SLM EOSINT M 280.

En la pantalla del ordenador, se cargará el fichero CAD y podremos configurar los principales parámetros de fabricación. Se seleccionará en principio la dirección de fabricación o las direcciones de fabricación, ya que, dependiendo de las zona o geometría final de la pieza acabada, podemos tener diferentes soluciones de escaneado.

Además, podremos configurar los principales parámetros de fabricación de los contornos de las piezas por cada una de las caras principales, parámetros diferentes para las primeras capas, para las capas intermedias y por último, para las capas finales.

De este modo, podremos tener un control total sobre la fabricación de la pieza, y por tanto, poder controlar en todo momento la microestructura de la pieza final y las propiedades mecánicas en estado de fabricación final de la pieza.

Una vez fabricada la pieza y terminado el proceso de fabricación, se realiza la operación de separar la pieza final de la base de la máquina SLM. La tecnología SLM va a fusionar la primera capa de polvo fundido sobre una placa metálica de gran espesor. Para separar muestras de la placa metálica, se realizará mediante una

cortadora de hilo de precisión, obteniendo la pieza final en estado de “as built” (bruto de fabricación) y separada de la placa base de la máquina SLM.

A continuación, y para terminar, se realizará un tratamiento térmico a la pieza obtenida, con el fin de mejorar ciertas propiedades mecánicas y aliviar tensiones. Para ello, se dispone de un horno de calentamiento con posibilidad de enfriar mediante dos medios de enfriamiento en función de las propiedades a obtener o que se quieran modificar: enfriamiento mediante agua “water quench” y enfriamiento mediante aire “air quench”. También existe la posibilidad de realizar en el mismo horno, tratamientos térmicos en una atmosfera al vacío.

## 5.2. Preparación metalográfica de las muestras.

Para facilitar un manejo adecuado de las muestras de titanio durante las etapas de desbaste, pulido, caracterización mecánica y facilitar su manejo para los diferentes ensayos electroquímicos, se realizará un proceso de preparación metalográfico a través de distintas etapas que se describen a continuación.

### 5.2.1. Corte de las muestras.

El primer paso de todos comienza con una etapa de corte de las piezas en trozos más pequeños que son los que utilizaremos posteriormente, ya que en el estado actual no son aptas para adaptarlas a los equipos donde se van a realizar los ensayos. Para ello, se elige la zona a cortar y se llevan a las dos máquinas disponibles: una tronzadora para piezas con gran tamaño; y una máquina de precisión, para cortar a la medida exacta los trozos seleccionados.

En este tipo de piezas fabricadas por SLM y EBM es necesario conocer la dirección y los planos en los que se han fabricado para determinar cuáles de los planos de la muestra nos van a servir para caracterizar dicho material. Por tanto, tendremos dos planos de corte: el plano de corte longitudinal a la dirección de fabricación; y el plano perpendicular a la dirección de fabricación (Ver Figura 5.4).



Figura 5.4. Muestra cortada mediante la cortadora de precisión.

### 5.2.1.1. Tronzadora.

Esta máquina sirve para cortar piezas de gran tamaño en otras de pequeño tamaño para llevarlas posteriormente a la máquina de corte de precisión para extraer la sección final que será objeto de estudio. Colocaremos la pieza en la zona de corte y la fijamos con dos mordazas. Por último, cortaremos las muestras moviendo la maquinaria de corte que dispone de un disco de carburo de silicio hacia la pieza ya fijada y de forma manual, es decir, nosotros definiremos el avance de corte, todo ello con refrigeración de agua y taladrina para evitar la afectación térmica.

### 5.2.1.2. Cortadora de Precisión.

En la última etapa de corte vamos a utilizar una cortadora de precisión, ya que algunas de las muestras presentes en dicho proyecto, presentaban unas dimensiones específicas susceptibles de ser utilizarlas en la celda electroquímica y posterior aplicación del revestimiento de hidroxiapatita. En la Figura 5.5, observamos la zona de corte de la máquina que presenta un disco de alta precisión de alumina y la zona de la mordaza donde fijaremos la pieza.

A continuación, y una vez asegurada la pieza, escogeremos el programa definido para cortar las muestras de Ti6Al4V, controlando la velocidad de corte y el avance predeterminado (Ver Figura 5.6). Como nuestro material es duro, se selecciona el tipo de corte correspondiente a material de alta dureza, y nos vamos a la tabla que recoge los parámetros de corte y vemos que la recomendación es usar un disco de 356CA, con una velocidad de giro del disco comprendido entre 1000-3000 rpm y una velocidad de avance comprendida entre los 0,05-0,3 mm/s.

Por último, definiremos la posición de la pieza en la máquina y la longitud total necesaria para realizar dicho corte con ayuda del Menú de la Figura 5.7. Se realizará la refrigeración con agua y taladrina durante todo el proceso.



Figura 5.5. Cortadora de precisión Struers Accutom-5.

Material	Dureza	Disco	Límite de fuerza	Velocidad del pie	Velocidad del disco
Cerámicos Minerales Cristales	>800 HV	100CA	Bajo	0.005-0.15	3000
		230CA	Bajo	0.005-0.2	3000
		330CA	Alto	0.005-0.3	3000
Carburos sinterizados Cerámicas duras	>800 HV	430CA	Alto	0.005-0.3	3000
		352CA	Medio	0.005-0.25	3000
		452CA	Medio	0.005-0.25	3000
Materiales ferrosos de dureza extrema	>500 HV	355CA	Medio	0.005-0.25	3000
Materiales ferrosos de dureza alta y muy alta	350-800 HV	356CA	Medio	0.05-0.3	1000-3000
Materiales blandos y medio blandos	30-350 HV	357CA	Medio	0.05-0.3	1000-3000
		457CA	Medio	0.05-0.3	1000-3000

Figura 5.6. Parámetros de corte de velocidades y avances para la cortadora de precisión.



Figura 5.7. Panel de navegación de la cortadora de precisión.

### 5.2.2. Empastillado.

El empastillado tiene como finalidad tener acceso a un mejor manejo de las probetas a la hora de su manipulación. Esto se lleva a cabo gracias a la máquina de la Figura 5.8, conocida como prensa metalográfica que aplica una fuente de calor a la vez que ejerce una presión hidrostática para polimerizar los polvos de metacrilato que utilizaremos como resina. En nuestro caso, se han utilizado dos tipos de resinas: baquelita, considerada como un polímero termoestable; y metacrilato, considerado como un polímero termoplástico.

La diferencia principal, además del tiempo de fusión para cada uno de ellos, es que el metacrilato puede reutilizarse al fundirse las veces necesarias al tratarse de un polímero termoplástico, la baquelita es de un solo uso



Figura 5.8. Máquina de empastillar Struers Predopress y posición de colocación de la muestra en la misma.

En cuanto al modo de ejecución, colocaremos la muestra en el centro del pistón con la cara que deseemos seleccionar en nuestros estudios hacia abajo. A continuación,

vertemos el polvo del metacrilato. Una vez hecho esto, bajamos el pistón y cerramos la prensa.

Antes de iniciar, seleccionaremos un tiempo de pre-calentamiento de 4 minutos, seguido de una etapa de calentamiento de 8 minutos hasta alcanzar una presión de 20KN para acabar con un enfriamiento de 4 minutos. El polvo de metacrilato durante estas fases se reblandece, se comprime y se enfría con la forma cilíndrica del pistón, obteniendo una probeta como la Figura 5.9 .

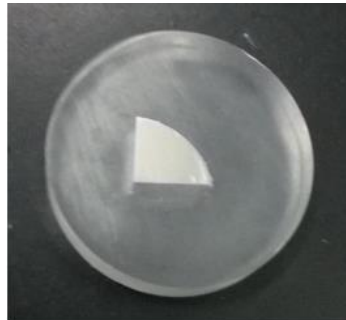


Figura 5.9. Muestra empastillada en forma triangular.

#### 5.2.2.1. Taladro roscado en probeta empastillada.

Para poder hacer los ensayos electroquímicos de corrosión, impedancias y deposiciones, es necesario establecer un buen contacto eléctrico con la probeta (ver Figura 5.11). Este contacto eléctrico se conseguirá roscando una varilla de latón en la probeta empastillada hasta que haga contacto con la muestra metálica. Podemos asegurar este contacto eléctrico comprobando ambos extremos con un multímetro.

##### 1. Procedimiento experimental.

Desbastamos uno de los bordes de la probeta empastillada con una lija industrial, creando así un plano que nos facilite realizar posteriormente un taladro.

Una vez hecho ese plano, lo llevamos a un taladro de columna vertical (Ver Figura 5.10). Ajustamos la probeta con la cara lijada hacia arriba y la sujetamos con unas mordazas. Con una broca de diámetro 2,5 mm realizamos el taladro hasta que toque con la probeta.



Figura 5.10. Taladro de columna vertical Ibarria.

Es muy importante que el contacto eléctrico cuando se rosque la varilla de latón sea uniforme, ya que nuestras técnicas electroquímicas tendrán intensidades bajas y cualquier interferencia, nos puede dar un ensayo erróneo. A continuación, y con ayuda de los machos de roscar, creamos la rosca. Este proceso de roscado tiene que hacerse de manera correcta y quedar bien definido, ya que, de lo contrario, se producirán holguras entre el taladro roscado y la varilla que no garanticen el buen contacto eléctrico y por tanto una distribución heterogénea de la corriente.

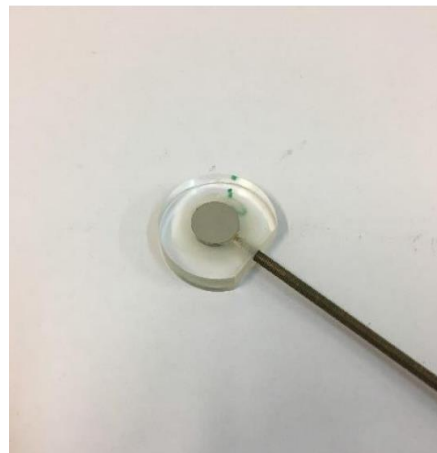


Figura 5.11. Detalle de la varilla roscada insertada en el metacrilato.

### 5.2.3. Etapas de desbaste y pulido.

Una vez realizado el taladro roscado, para realizar una correcta caracterización del material en los siguientes pasos posteriores, es necesario que la preparación superficial de la muestra, es preciso que superficie esté libre de suciedades, sea uniforme y completamente plana.

En las etapas de desbaste pasaremos todas las muestras por los distintos tipos de discos de desbaste de carburo de silicio con granulometría distinta y cada vez más



**Universidad de Valladolid**

fina. Estos discos están definidos por el nivel de granulos/  $\text{cm}^2$  de 120, seguido del de 320, discos de 500 para terminar con el de 1000. Esto se realiza aplicando una presión manual constante para no provocar planos en las muestras. En cada etapa de desbaste, giramos la probeta  $90^\circ$  con respecto de la anterior para eliminar las rayas de la etapa de desbaste anterior, es preciso desplazar las probetas en sentido contrario al giro del disco para evitar la deformación de las partículas más blandas y por tanto, evitar posibles efectos de colas de cometa. Las máquinas usadas son las de la Figura 5.12.

Al tratarse de titanio, que es un material blando, podemos provocar deformaciones durante el desbaste y el pulido, luego se requiere que se haga a poca velocidad y aplicando poca presión. Para cada etapa de desbaste se recomienda un tiempo de duración de 10 minutos.



Figura 5.12. Máquinas de desbaste utilizadas con las respectivas lijas anteriores.

A continuación, y después de pasarlas por agua, se realizará el proceso de pulido en la máquina de la Figura 5.13.



Figura 5.13. Máquina de pulido Buehler Metasev.

Este se hará primeramente con un disco que tiene en su superficie un paño al que aplicaremos una solución abrasiva de diamante de  $6\mu\text{m}$ . En este paño, debemos de conseguir la desaparición de todas las rayas de los procedimientos de desbaste anteriores para conseguir una superficie brillante.

A continuación, de este paño, introducimos las muestras en el equipo de ultrasonidos. Este baño contendrá una mezcla de jabón y agua destilada y servirá para eliminar los restos de exceso material y oartículas de abrasivo presentes en la superficie de la muestra.

A continuación, pasamos las muestras por el último paño con una disolución de diamante suspendido de 2,5  $\mu\text{m}$ . El movimiento en estos paños de pulido será en sentido circular, contrario al giro del disco para evitar deformaciones.

### 5.2.4. Limpieza

La última etapa del proceso de preparación de las probetas es la limpieza una vez realizada los procesos de pulido tras los últimos paños con las diferentes disoluciones de diamante utilizadas. Durará en torno a dos-tres minutos y con ello terminaremos los procesos de preparación de las probetas.

El equipo utilizado es una máquina de ultrasonidos Ultramet II de la Figura 5.14.



Figura 5.14. Máquina ultrasonidos Ultramet II. A la derecha, detalle de una probeta sumergida en el baño de ultrasonidos.

## 5.3. Caracterización microestructural.

Hemos visto que las técnicas de fabricación aditiva utilizan altas temperaturas de fundición por láser / haz de electrones que nos permiten obtener piezas con geometrías complejas además de, excelentes propiedades mecánicas. Pero este último punto es importante tener un control adecuado ya que parámetros como la energía de la fuente, el medio de enfriamiento utilizado y/ola velocidad de enfriamiento pueden ocasionar la aparición de grietas intergranulares o poros en la pieza que pueden tener efectos catastróficos.

Para el estudio microestructural de las muestras de titanio Ti6Al4V fabricadas por técnicas de SLM y EBM, se ha llevado a cabo un ataque ácido para revelar la microestructura de cada una de las muestras y por último, se han medido la porosidad de las muestras fabricadas utilizando un software de análisis de imagen.

### 5.3.1. Microscopía óptica.

#### 5.3.1.1. Medida de la porosidad residual de las muestras.

Dentro de los ensayos de caracterización microestructural tiene gran importancia el análisis de imagen, que nos va a permitir medir la cantidad de porosidad residual presente en las muestras de titanio después de los procesos de fabricación y/o tratamientos térmicos.

El objetivo de este es determinar el porcentaje de porosidad (P) además de parámetros morfológicos de los poros, por ejemplo, diámetro equivalente ( $Deq$ ), factor forma (Fr), área media de los poros (A), etc.

En el caso de estar trabajando con muestras porosas, sería aconsejable conocer el tamaño del poro necesario para garantizar una buena bio-oseointegración, ya que, aparte del grado de porosidad de la muestra, el tamaño de poro recomendable debe estar comprendido entre 100-550  $\mu m$  para ser considerado como ideal para estas aplicaciones biomédicas.

Los parámetros más característicos que facilita el programa de análisis de imagen son los que se observan en la Figura 5.15 .

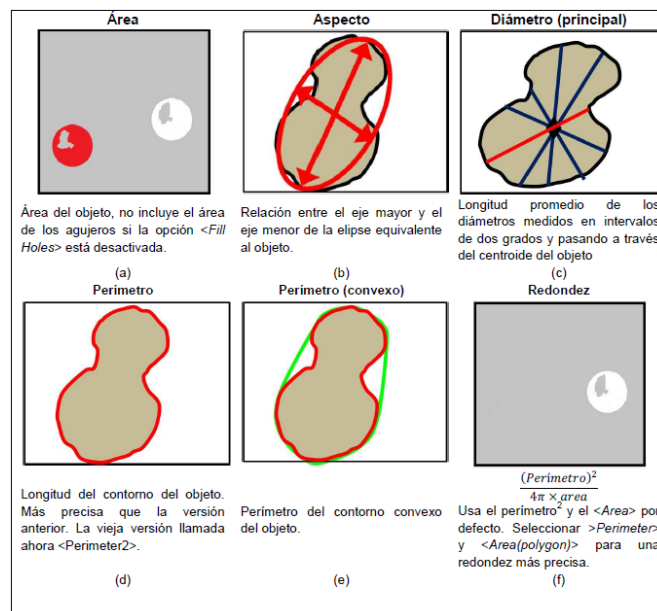


Figura 5.15. Parámetros y morfología de los tamaños de poros.

En el software, podremos determinar las propiedades que definimos a continuación:

- El factor de forma  $F_f$  representa una medida de la redondez de los poros y toma valores desde 0 en poros con máxima irregularidad, hasta 1, en poros esféricos.
- El área máxima  $A_{m\acute{a}x}$  de poro es el área del poro de mayor superficie. El área media  $A_{med}$  de poro es el valor medio de las áreas de todos los poros de la micrografía.
- El diámetro equivalente  $De$  se ha definido como la longitud promedio de diámetros medidos en intervalos de 2 grados y pasando a través del centroide del poro.

### 5.3.1.2. Equipo análisis de imagen.

El equipo de análisis de imagen que utilizaremos para la toma de imágenes de los diferentes estados de las muestras está formado por un microscopio “*Olympus BX53M*”, y el software de análisis de imagen “*Picsara*”. ( Ver Figura 5.16).



Figura 5.16. Microscopio Olympus BX53M.

#### 5.3.1.3. Procedimiento de mediante análisis de imagen.

Una vez que las muestras han pasado por las etapas de desbaste y pulido, tenemos una superficie lisa, brillante y sin rozaduras lista para realizar cualquier ensayo. A continuación, se lleva al equipo anterior formado por el microscopio “*Olympus BX53M*”, y el software de análisis de imagen “*Picsara*” que nos permitirá coger capturas de la superficie de la muestra a los aumentos de x50, x100, x200, x500, x1000.

A continuación, se detallan los principales pasos seguidos para la toma de imágenes para su posterior estudio:

1. Dividir la superficie de la muestra en “campos o regiones”, seleccionamos los aumentos con los que trabajaremos en la toma de imágenes (x100 o x200) y dividimos el área total de la muestra en regiones cuadrículadas de igual tamaño que nos permitan obtener entre 10-15 imágenes (campos o regiones) con los que cubrir por completo el área total de la muestra y evitar que se nos puedan escapar poros o defectos de mayor tamaño.
2. Una vez realizado esto, con ayuda del programa de análisis de imagen y de los cursores de movimiento de la plataforma del microscopio, nos movemos a la región de la muestra a la que queremos tomar imagen y guardamos la captura de imagen de la región seleccionada.
3. Por último, es aconsejable colocar una regla de medición en la imagen tomada para indicarnos la escala real y los aumentos a los que se ha tomado dicha imagen. ( Ver Figura 5.17)

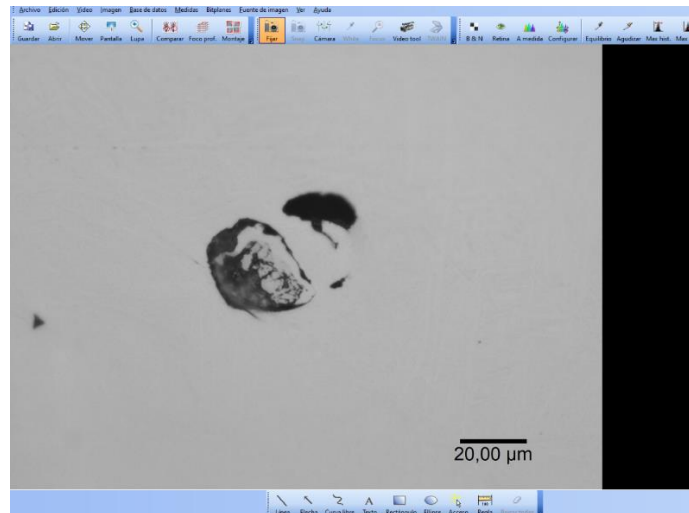


Figura 5.17. Imagen tomada mediante el software de análisis de imagen Picsara.

Para medir el contenido de la porosidad residual presentes en las 7 muestras fabricadas por SLM y EBM con o sin tratamiento, se ha utilizado el software “*FIJI*”, que se trata de un software de análisis y procesamiento de imágenes. Para ejecutar el programa, se utilizará un script programado en el lenguaje de programación Java que resumirá las siguientes operaciones (Ver Figura 5.18):

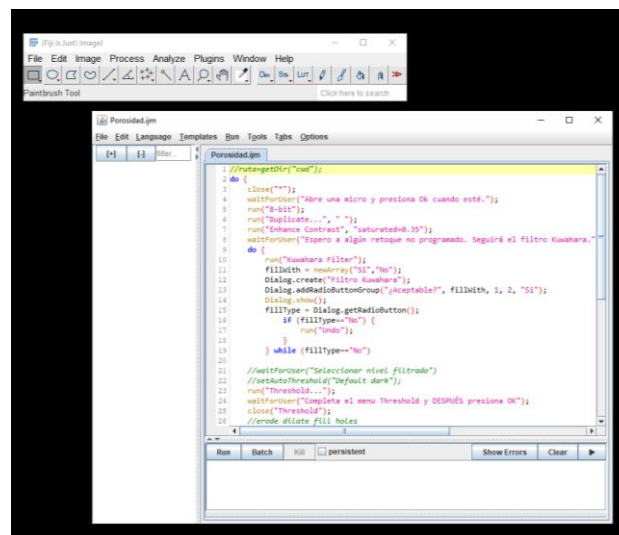


Figura 5.18. Inicio del programa de análisis de imagen FIJI.

1. Abrir las micrografías de la superficie de las muestras: Empezamos repitiendo el proceso anterior descrito, con la única diferencia que tenemos que tomar capturas del total del área de las muestras con 10-15 campos que nos permitan cubrir el total de la superficie de toda la muestra. A continuación, abrimos una de ellas mediante el software *FIJI*. (Ver Figura 5.19).

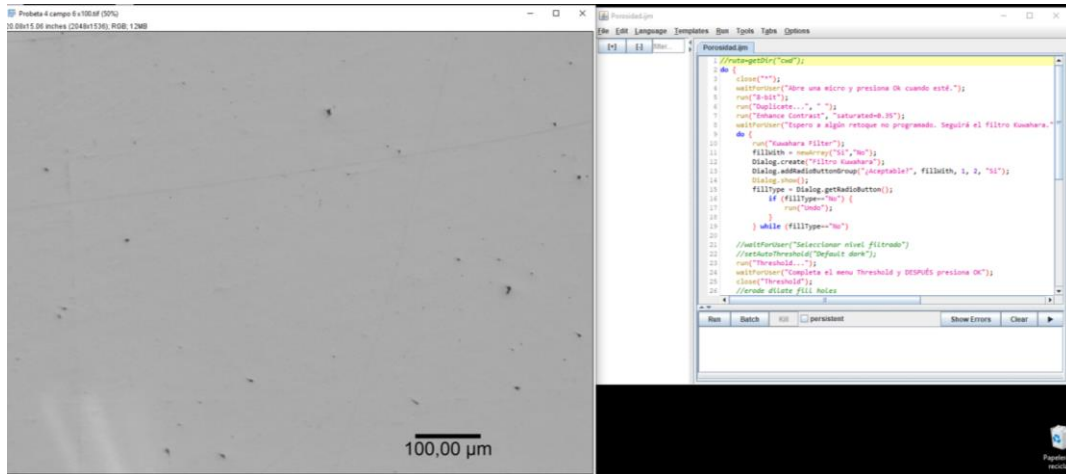


Figura 5.19. Apertura de imagen mediante el software Fiji.

2. Se aplica un saturado de blancos y negros de orden de 0,35: Esto es así para convertir la imagen capturada a través del software “Picsara” a 8 bits en las tonalidades de blanco y negro. Este paso se aplica por defecto por el programa, pero puede ser modificado aumentando la saturación o disminuyéndola con solo modificar el valor en el script de Java. (Ver Figura 5.20).

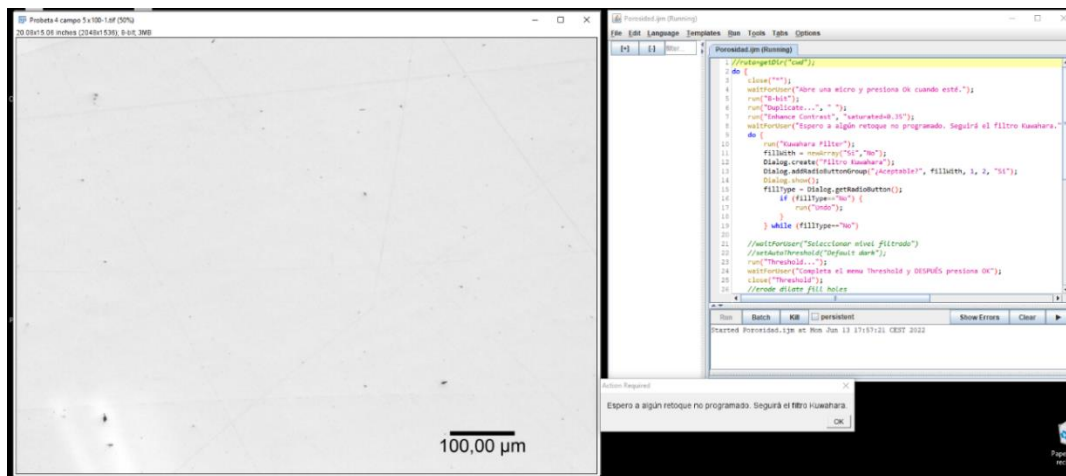


Figura 5.20. Imagen saturada por defecto según el filtro de saturado.

3. A continuación, aplicamos el filtro Kuwahara, filtro que tiene por defecto el programa “Fiji” y que consiste en suavizar bordes de la imagen de los poros de la región seleccionada. Además, tiene una escala de utilización de 1 a 11 en números impares, siendo el 1 la imagen binarizada anterior sin filtro aplicado, e 11 a la imagen anterior con el filtro Kuwahara que muestra los contornos de la imagen muy distorsionada. En nuestro caso, hemos utilizado unos valores comprendidos entre 5-7 para permitir suavizar levemente los relieves

microestructurales y poder realizar las mediciones con mayor precisión. (Ver Figura 5.21).

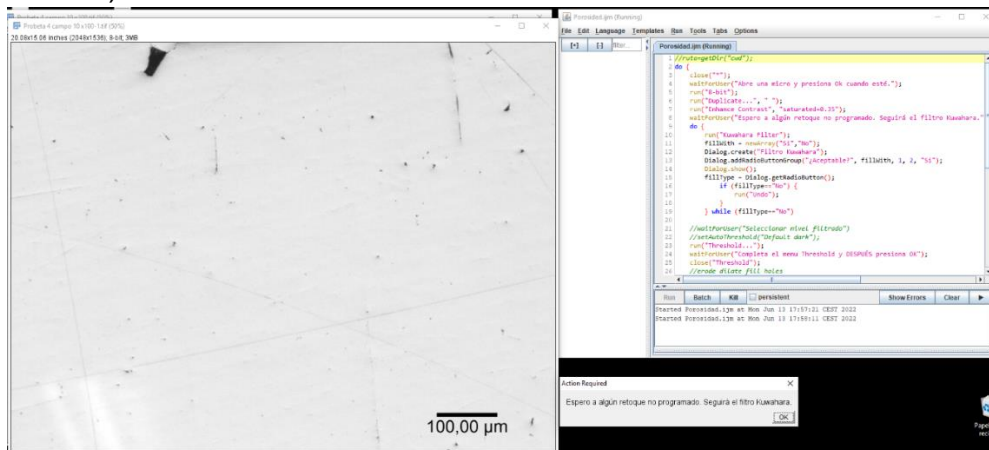


Figura 5.21. Aplicación del filtro Kuwahara.

4. Configuramos las dimensiones de las imágenes para permitir realizar los cálculos en las dimensiones correctas del porcentaje de los poros en unidades métricas (mm en vez de píxeles). Para ello, será necesario conocer la relación de conversión de píxeles a mm que nos da el software “Picsara “en función del aumento escogido en la toma de las imágenes del punto 1.
5. A continuación, el programa aplica otro filtro por defecto “Treshold” en el cual a partir de la escala binarizada (blanco o negro), aplica un color rojo para el negro (poros) por defecto / blanco (área restante excepto poros), de modo que nos permita cuantificar cuanta área hay de color rojo frente al resto de área de color blanco total de la imagen. En la Figura 5.22, si cogemos por defecto que el color rojo será el que sustituya al color negro de los poros, nos aparecerá una pantalla blanca con los poros de color rojo, y con una escala numérica podremos ir aumentando o disminuyendo para afinar en la geometría de los poros y poder ser más exactos en nuestro cálculo del porcentaje de porosidad.

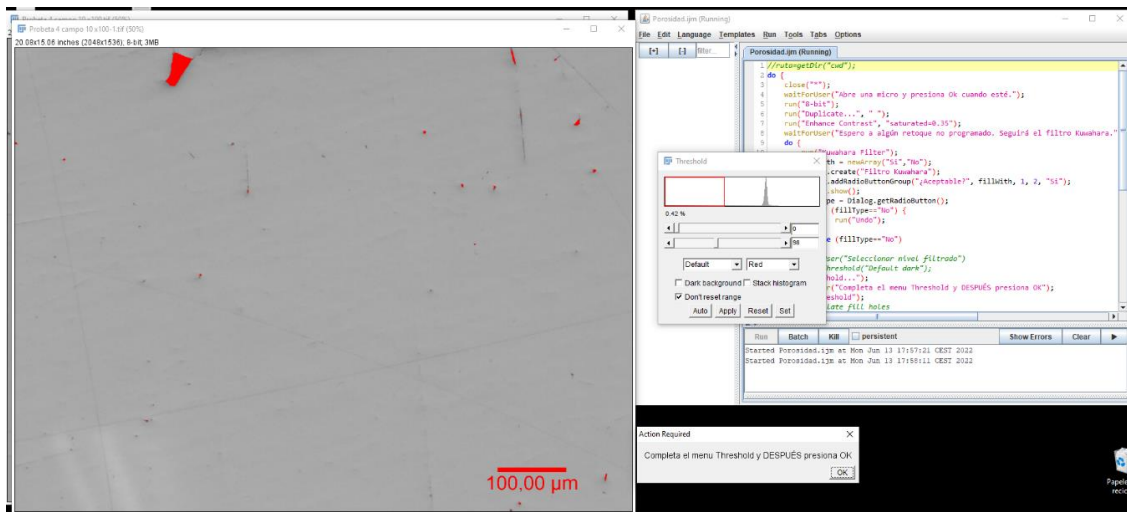


Figura 5.22. Aplicación del filtro Threshold mediante el software FIJI.

6. Después el programa nos deja introducir algún retoque no programado, en el cual podemos aprovechar para eliminar la regla de escala de la imagen para evitar falsear la medida del área de los poros.
7. Cuando este paso esté listo daremos a “OK” y tendremos realizada la medida del área de los poros frente al área total de la imagen total. Además, el programa nos da la opción de poder saca la imagen una vez realizada este filtro para poder guardarla.
8. Por último, observamos los resultados obtenidos por el programa. Estos resultados nos determinarán el tamaño de los poros, el área total ocupada por los poros, el porcentaje de porosidad, la circularidad de los poros, y por último, las diagonales máximas y mínimas del promedio de los poros. (Ver Figura 5.23).

Slice	Count	Total Area	Average Size	%Area	Perim	Circ.	Solidity	Feret	FeretX	FeretY	FeretAngle	MinFeret
Probeta 4 campo 10 x100-1.tif	13	0.538	0.041	0.178	0.542	0.839	0.934	0.214	1272.615	492.692	78.674	0.107

Figura 5.23. Resultados del análisis de imagen de la muestra.



### 5.3.2. Medida del contenido de las fases $\alpha$ y $\beta$ de las muestras.

Este ensayo comienza con la toma de imágenes de la superficie de las muestras que han sido atacadas con ácido oxálico para revelar la microestructura presente. Para ello, necesitamos que se haya realizado una buena captura de imágenes y que por supuesto, se haya cubierto toda el área de las probetas.

Para medir el contenido de cada fase de las 7 muestras de titanio, también se ha utilizado el software "FIJI". El procedimiento es idéntico al punto anterior, en el cual medíamos la porosidad residual de las muestras, pero esta vez, estamos midiendo el porcentaje de fase  $\beta$  presente en la microestructura revelada por ataque mediante ácido oxálico para cada una de las muestras. En la Figura 5.24, se ve la aplicación del filtro "Threshold" a una de las muestras de titanio con el objetivo de cuantificar y limitar la fase  $\beta$  de la microestructura de la fase  $\alpha$ , para saber el porcentaje de cada fase que compone la microestructura final. La identificación de estas fases es posible ya que la fase  $\beta$  es de una tonalidad mucho más oscura tras el ataque con ácido oxálico.

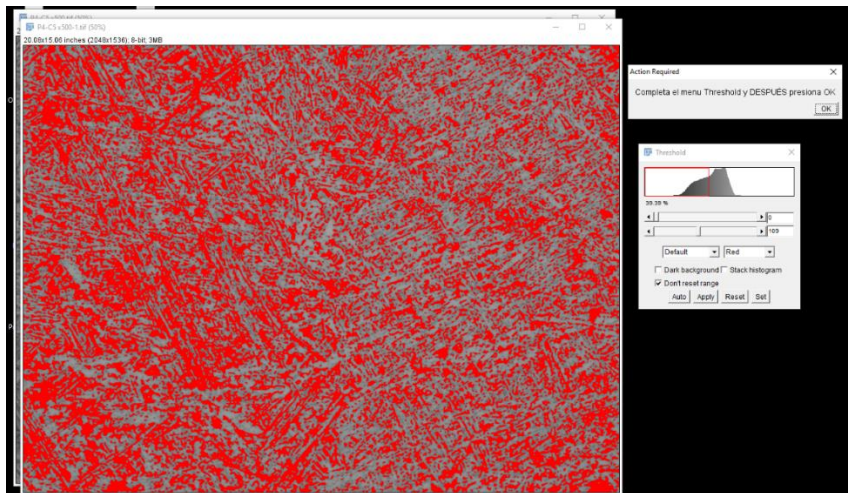


Figura 5.24. Aplicación del filtro Threshold a la imagen de la microestructura de la muestra.

### 5.3.3. Ataque químico con reactivo de Kroll.

Para el análisis metalográfico de las muestras de Ti6Al4V se aplicará un método químico utilizando reactivo Kroll. Este reactivo está formado por Agua, HF y HNO<sub>3</sub>.

100 ml de agua

1-3 ml de ácido fluorhídrico

2-6 ml de ácido nítrico

Figura 5.25. Fórmula química del reactivo de Kroll

La concentración principal puede variar dependiendo de la aleación y se puede ajustar individualmente.

El objetivo principal del reactivo Kroll es colorear la fase  $\beta$  de color oscuro y así, poder distinguir las distintas fases que forman el titanio o sus aleaciones, de modo que podamos visualizar mediante inspección microscópica, los bordes de grano, revelar la morfología de los granos o detectar posibles heterogeneidades, etc.

El procedimiento seguido para atacar las probetas ha sido el siguiente:

1. Asegurarnos que nuestras probetas han pasado por las etapas de preparación y pulido metalográfico (pulido fino).
2. Se introducirán las probetas agarradas por unas pinzas en un recipiente donde se coloca el ácido oxálico.
3. Una vez dentro, se mantendrán entre 30-120 segundos para realizar un ataque por inmersión. Se moverá las probetas en periodos cortos de tiempo dentro de la disolución, hasta que veamos que la superficie de la muestra pierde el brillo característico de la etapa de pulido.
4. Sacamos las probetas y a continuación, las introducimos en un vaso de agua con el objetivo de parar el ataque microestructural.
5. Están listas para llevarlas al análisis de imagen.

#### 5.3.4. Análisis microestructural por Microscopía Electrónica de barrido SEM

La microscopía electrónica se basa en emplear un haz de electrones que incida en la muestra a analizar. Con esto se consigue aumentos que no son posibles mediante microscopía óptica, ya que la luz presenta un espectro de longitudes de onda muy limitado y resulta demasiado grande para conseguir mayor resolución.

En esta técnica, el haz de electrones se desplaza hasta la superficie a observar, obteniendo un mapa de puntos. El equipo de la Figura 5.26, está compuesto por una fuente de electrones, dispositivos para focalizar el haz y un sistema de vacío (evita que las moléculas de aire desvíen electrones) y un sistema de detección.

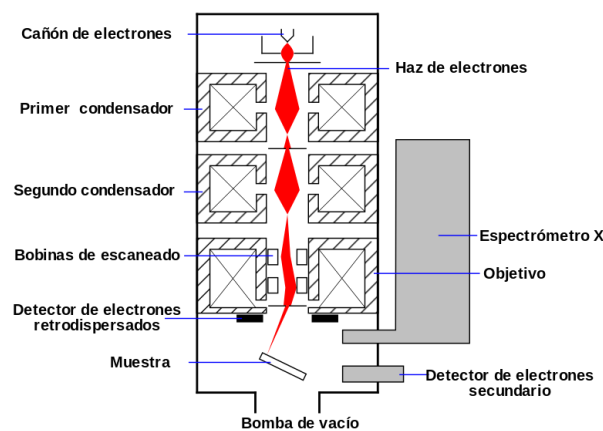


Figura 5.26. Esquema de funcionamiento de un microscopio SEM [55].

El fundamento de esta técnica, se basa en la detención y visualización de los electrones secundarios (permiten ver la topografía a mayor resolución) y retrodispersados (permiten ver la composición elemental de los átomos que chocan) producidos por la interacción del haz de lectrones sobre la muestra a observar [55].

Las probetas que se han estudiado bajo esta técnica ha sido las muestra de titanio 1,4,7 sin recubrir, con el objetivo de poder aclarar e identificar con más detalle los microconstituyentes observados tras el ataque ácido con ácido oxálico.



Figura 5.27. Equipo de microscopía electrónica de barrido SEM utilizado.

### 5.3.5. Análisis por difracción rayos X .

Esta técnica no destructiva constituye una herramienta básica para la caracterización de materiales cristalinos.

Cuando un rayo X alcanza la superficie de un cristal a un determinado ángulo, una porción se dispersa debido a la capa de átomos de la superficie y la porción restante que no se dispersa penetra en la siguiente capa de átomos. En esta capa, de nuevo vuelve a ocurrir lo mismo que en la primera capa, parte se dispersa y el resto pasa a la siguiente capa. Así sucesivamente hasta que se completen todas las capas del material. La difracción se cumple si los átomos están ordenados y cumplen la “Ley de Bragg”, teniendo en cuenta que dicha interferencia se produce cuando el ángulo es de  $2\theta$ .

$$n * \lambda = 2 * d * \text{sen}\theta \quad [\text{ec. 1.1}] ,$$

donde  $\lambda$  corresponde a la longitud de onda,  $d$  es la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo entre el haz incidente y el de dispersión .

El análisis por difracción de rayos X permite por un lado establecer la forma alotrópica bajo la que se presenta una sustancia, y por otro lado, analizar las sustancias que presentan varias fases constituidas por los mismos elementos. Para la identificación de estas, se procede a comparar la posición y la intensidad de los picos de difracción presentes en el espectro del material con las que aparecen para estándares recogidos en una base de datos del programa.

**Universidad de Valladolid**

Una vez conseguido los espectros de las muestras de titanio 1,3,4,7, se van a establecer una comparación entre todas ellas, para ver cómo afecta la microestructura a los distintos picos en función de las fases de los microconstituyentes y poder analizar las fases presentes y sus cantidades al menos de forma cualitativa. Para ello utilizaremos el programa “Difrac.eva”. (Ver Figura 5.28).

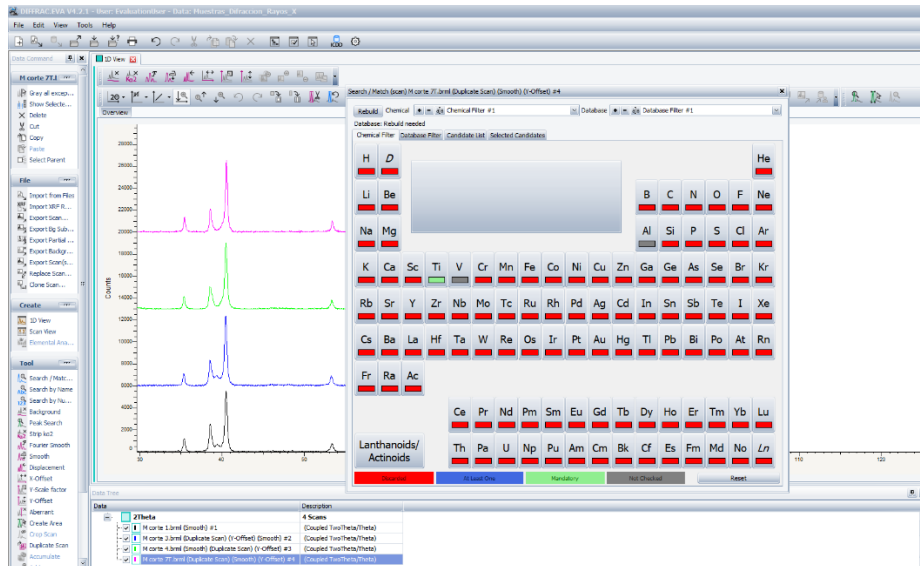


Figura 5.28. Captura del programa Difrac.eva con los espectros de difracción de rayos X de las muestras que se quieren estudiar. En la pantalla de menor tamaño, la selección de los elementos presentes en las muestras.

Este programa tiene la ventaja de que posee una base de datos con la mayoría de las sustancias y sus fases principales. Una vez cargado los archivos de difracción de rayos X de las muestras, seleccionaremos aquellos elementos que están presentes en el análisis (color verde) o aquellos que pueden estar al menos una vez (color azul) Los elementos de color rojo indican que no están presentes en el estudio y, por tanto, quedan excluidos de la búsqueda.

Para proceder deberemos seleccionar en un primer paso los elementos presentes en nuestro estudio. Al tratarse de una aleación de titanio, seleccionaremos el elemento Ti, Al y V de dicha tabla periódica (Ver Figura 5.28).

A continuación, ajustaremos la escala del espectro de difracción, y buscaremos en las bases de datos del programa. Una vez realizada la búsqueda, el programa nos proporcionará una lista con las distintas fases y constituyentes del titanio y otros elementos (como metales puros, soluciones sólidas, compuestos intermetálicos como óxidos, etc) seleccionados en la búsqueda. Por último, debemos seleccionar y comprobar que fases son las que mejor encajan con la distribución de picos presente en nuestro diagrama de difracción de rayos X. (Ver Figura 5.29) [58].

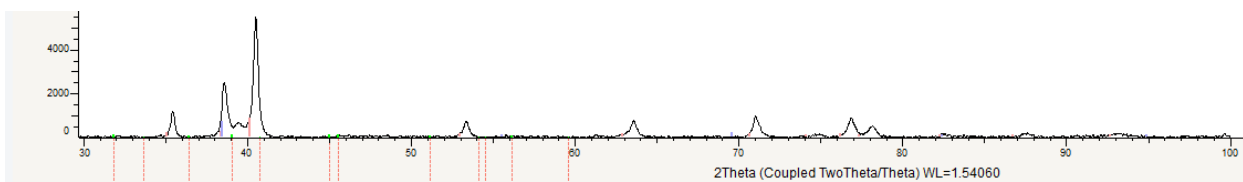


Figura 5.29. Ajuste de las diferentes fases  $\alpha$  o  $\beta$  que componen la aleación de Ti6Al4V y que forman el espectro de difracción de rayos X.

## 5.4. Caracterización mecánica.

Una vez caracterizado el material microestructuralmente, podemos realizar ensayos de caracterización mecánica con el objetivo de conocer la dureza de las muestras, resistencia mecánica (MPA), módulo elástico, etc. Para ello, se han llevado a cabo ensayos de macrodureza y microdureza a todas las muestras de estudio presentes en dicho trabajo.

### 5.4.1. Ensayo Macrodureza.

Empezaremos realizando el ensayo de macrodureza a la muestra número 1 y número 7 en las dos direcciones de corte de las probetas; la dirección longitudinal de fabricación; y en la dirección perpendicular a la dirección de fabricación. El objetivo de estudiar una misma probeta en dos planos distintos tiene como finalidad confirmar la anisotropía de las muestras fabricadas por técnicas AM.

Dicho ensayo se rige por la norma UNE-7054 y se realizará en un macrodurómetro modelo *Centaur RB2* en el que se estudiará la huella impresa en el material de un penetrador de diamante.

El ensayo de dureza Rockwell es un método rápido y, por tanto, ideal para evaluar la dureza. El cálculo del ensayo Rockwell (HRC) consiste en medir la profundidad de una penetración causada por un cono de diamante

#### 1. Penetradores

El ensayo de dureza Rockwell utiliza 1 de los 5 penetradores posibles:

- Cono diamante cuadrangular. Escala HRC
- Bola de tungsteno de 1/16", 1/8", 1/4" o 1/2". Escalas HRB, HRA, etc.

#### 2. Cargas principales

El ensayo de dureza Rockwell utiliza 1 de las 6 cargas principales posibles:

- 15 Kgf, 30kgf, 45kgf, 100kgf, 150Kgf.

Además, realizaremos 3 medidas en la superficie de las muestras con forma de triángulo, que nos permita delimitar un área y evitar errores en las medidas por proximidad entre ellas. El durómetro de la Figura 5.30, nos mostrará el valor de la dureza de la muestra a través de un reloj comparador que nos indicará el valor exacto. Los pasos a seguir son los siguientes:

1. Colocación del penetrador y selección de la carga aplicada.
2. Colocar la muestra en el durómetro.
3. Una vez realizado esto, es necesario poner a cero el durómetro. Para ello con ayuda del reloj medidor del propio durómetro, llevaremos la muestra y el penetrador hasta la posición de inicio del ensayo que coincide con la de precarga del durómetro de 10Kgf.
4. Aplicamos el resto de la carga hasta conseguir una carga total de 150 Kg en el caso de la escala HRC y 100 Kg en la escala HRB. .

5. Por último, al tratarse de un ensayo manual, retiramos la carga aplicada lentamente y visualizamos el valor de dureza obtenido en el reloj comparador.



Figura 5.30. Durómetro Modelo Centaur RB2 para realizar ensayos de dureza.

#### 5.4.2. Ensayo Microdureza.

En el ensayo de microdureza se trata de evaluar la dureza de las diferentes fases y microconstituyentes que integran nuestras probetas a nivel superficial.

Los ensayos de microdureza se han realizado con un microdurómetro marca Matsuzawa MXT70 que podemos observar en la Figura 5.31. Este ensayo se ha realizado sobre todas las muestras de Ti6Al4V fabricadas por SLM y EBM utilizando una carga de 500 gramos y un penetrador de diamante en forma piramidal de base cuadrangular de diamante



Figura 5.31. Microdurómetro Matsuzawa MXT70.

Para realizar dicho procedimiento, debemos preparar las superficies de las muestras mediante las etapas de desbaste y pulido descritas anteriormente. A continuación, sujetaremos la probeta en la mordaza y con ayuda de un ocular de 100 aumentos visualizaremos la superficie donde realizar el ensayo. A continuación, podremos calibrar las reglas de medida situadas en los oculares del microdurómetro seleccionando la escala de dureza (para nuestro caso, dureza Vickers).

Se sitúa el penetrador allí donde quiera realizarse la huella y se realiza el ensayo automáticamente durante un tiempo de 15 segundos y la carga que hemos seleccionado previamente. Una vez que termina, mediante el ocular de mayor aumento (x400), visualizaremos la huella en forma piramidal. Con las reglas calibradas, tenemos que medir las dos diagonales de la huella, obteniendo los valores de longitud de la diagonal uno (d1) y longitud de la diagonal dos (d2). El durómetro a partir de las medidas de las diagonales calcula la microdureza Vickers (HV) que se observa en la pantalla (HV).

En nuestro caso, se han realizado 12 mediciones para cada probeta recorriendo la superficie de toda ella. De esas 12 mediciones, se seleccionarán 10 mediciones para obtener el valor de la microdureza, los otros 2 restantes se rechazarán para evitar errores en la medida.



Figura 5.32. Pantalla del durómetro con las indicaciones de la longitud de las diagonales y el valor final de dureza Vickers.

## 5.5. Ensayos de corrosión.

En este apartado, describiremos los ensayos de corrosión realizados para analizar el comportamiento de nuestras muestras frente a la corrosión. A continuación, describiremos brevemente la manera de proceder en cada uno de ellos.

Los ensayos llevados a cabo para la caracterización del comportamiento frente a la corrosión son: ensayo a circuito abierto (OCP), ensayo de polarización anódica (PA) y el ensayo de espectroscopia de impedancias.

Para estos ensayos, hemos utilizado un potenciostato/galvanostato 273A y para la toma de datos, los softwares "CorrWare" y "ZPlot", el análisis de los datos se realiza con los softwares "CorrView" y "ZView".

### 5.5.1. Medio fisiológico PBS.

A la hora de realizar los ensayos de corrosión, necesitaremos un electrolito que simule en entorno biológico en el que trabajará nuestro material y que sea objeto de estudio. Este medio puede ser ácido, básico o neutro. Puesto que estamos estudiando el comportamiento del titanio poroso como biomaterial, en nuestro caso, utilizaremos un electrolito fisiológico o PBS (Phosphate buffered saline).

Este medio es una disolución acuosa y salina de cloruros y fosfatos que intenta recrear los fluidos corporales del cuerpo humano a los que estarían expuestos dichos implantes de titanio. Se trata de una solución isotónica y tiene un pH de 7,4.

Estas cantidades se pesarían utilizando una báscula de alta precisión, y se llevarán hasta 1 litro de agua desionizada. Como nosotros utilizaremos 2 litros de PBS, debemos añadir el doble de cantidad de los compuestos citados anteriormente. En nuestro caso, el PH obtenido es de 7.

Para preparar la disolución de PBS, requerimos de los siguientes compuestos:

Compuesto	Concentración (g/l)
NaCl	8
KCL	0,2
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,6
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,2

Tabla 5.1. Composición para realizar medio fisiológico (PBS).

### 5.5.2. Montaje de la celda electroquímica.

Las probetas de titanio roscado a la varilla de latón será nuestro electrodo de trabajo. En la celda, depositaremos una cantidad aproximada de 40 ml de disolución de PBS. Una vez colocada, introduciremos unos electrodos auxiliares de grafito a cada lado de la probeta, y por último, el electrodo de referencia. Este electrodo de referencia tiene que situarse enfrente de la muestra de titanio, pero sin llegarla a tocar, como vemos en la Figura 5.33.



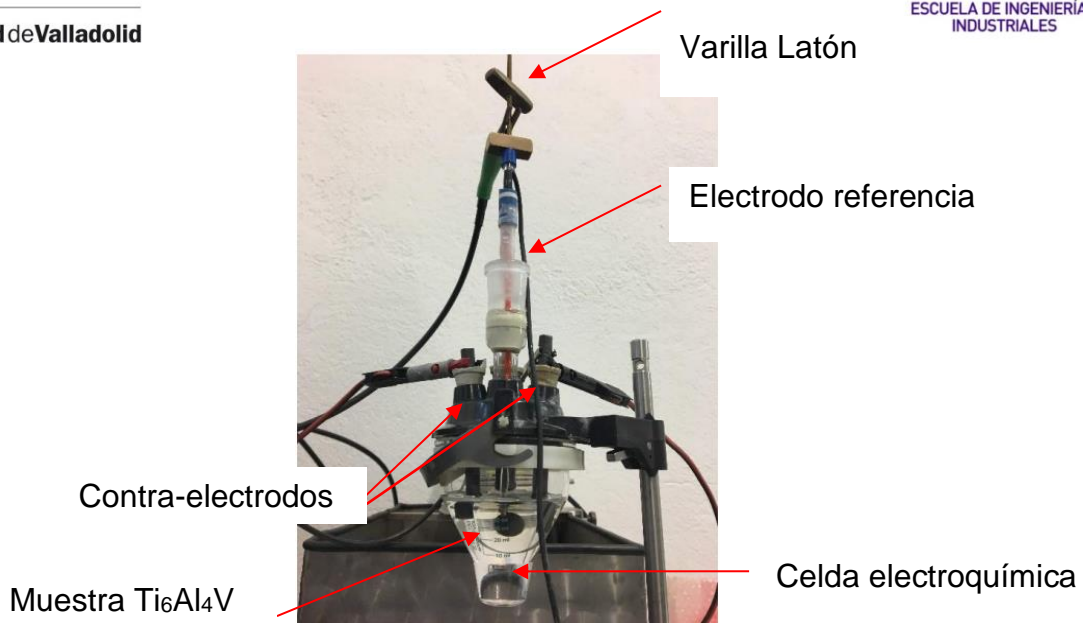


Figura 5.33. Montaje de la celda electroquímica para realizar los ensayos de corrosión.

### 5.5.3. Ensayo de potencial a circuito abierto (OCP).

- Introducción

La medida del potencial en circuito abierto es una técnica que muestra la evolución en el tiempo del potencial de un electrodo con relación al electrodo de referencia, ambos sumergidos en un electrolito sin que el sistema aplique ningún potencial a la celda.

En esta técnica las variaciones en el ensayo de OCP al iniciarse, son debidas a diferencias en la intercara electrolito-metal, por lo que el electrodo de referencia debe ser de alta estabilidad. Generalmente, después de un cierto tiempo, tiende a estabilizarse. Un incremento de OCP indica que sobre el material se está formando una capa pasiva haciendo que se proteja del medio donde está, una caída de potencial indicará la disolución del material en el medio de ensayo.

Por último, cuando mayor sea el potencial de corrosión a circuito abierto significará que el material es más noble, es decir, que el material es menos propenso a la corrosión, desde un punto de vista termodinámico [59].

- Descripción del ensayo

Este es un ensayo que se lleva de manera conjunta con el ensayo de polarización anódica y el ensayo de impedancias. Se realiza antes de estos, y servirá para conseguir un potencial estable de corrosión a la vez que para conocer el potencial a circuito abierto de cada muestra.

Durante el ensayo, es el potenciostato el encargado de registrar una gráfica de la variación del potencial de corrosión a lo largo del tiempo.

La configuración del ensayo se realiza mediante el software “CorrWare”, ver Figura 5.34, en el que ajustaremos el tiempo de duración del mismo. En nuestro caso ese tiempo será de 5400 segundos, tiempo necesario para que se establezca el potencial de corrosión en el titanio y obtener resultados fiables.

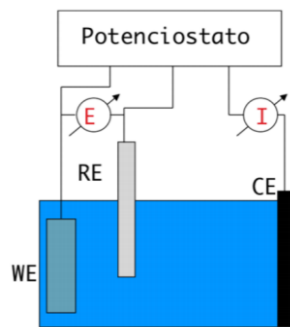


Figura 5.34. Montaje de la celda para el ensayo OCP [59]

#### 5.5.4. Ensayo de polarización anódica (PA).

- Introducción

Esta técnica permite conocer el comportamiento potenciodinámico frente a la corrosión de los materiales estudiados y ayuda a evaluar su resistencia a la corrosión desde el punto de vista cinético. Nos permitirá conocer la tendencia del material a formar capas pasivas y determinar su velocidad de corrosión mediante las curvas de polarización gracias al análisis de Tafel.

Como vimos en el fundamento teórico de la pasivación, las curvas de polarización muestran la dependencia ente el potencial de electrodo (E) y la intensidad de corriente (I).

Estas curvas de polarización, pueden determinarse aplicando una corriente constante y midiendo el potencial, repitiendo este procedimiento para diversos valores de corriente y midiendo en cada paso el nuevo potencial alcanzado.

Otra forma de determinar de determinar la relación intensidad de corriente y el potencial del electrodo, es aplicando un potencial constante y determinando la forma en que varía la corriente, que es la que se ha usado en este proyecto [59,60].

Por último, realizaremos un ajuste mediante el método de Tafel, que nos permite obtener parámetros cinéticos de la corrosión, es decir, nos permite

saber el potencial de corrosión final ( $E_{cor}$ ) y la densidad de corriente ( $I_{cor}$ ), que será directamente proporcional a la velocidad de corrosión de acuerdo con la Ley de Faraday.

- Descripción del ensayo

Cuando han transcurrido los 5400 segundos de duración del ensayo OCP, con la misma configuración y disposición de la celda electroquímica, se realiza el ensayo de PA.

En este ensayo, se realiza un barrido potenciodinámico en dirección anódica. El potencial de partida es  $-0,25V$  respecto al potencial del circuito abierto y el potencial final respecto al electrodo de referencia es de  $1,5 V$ . La velocidad de barrido utilizada es de  $0,8333 mV/s$ , y obtendremos los distintos datos que conforman la curva de polarización que son el registro de la densidad de corriente en función del potencial.

### 5.5.5. Ensayo de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

- Introducción

Una de las técnicas fundamentales en los ensayos de corrosión electroquímica que se han realizado en este trabajo es la espectroscopia de impedancia electroquímica, conocida como EIS, es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en utilizar una señal alterna (sinusoidal) aplicada a un electrodo que se quiere caracterizar para determinar su respuesta.

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial a un electrodo y se mide su respuesta en corriente a diferentes frecuencias. A veces, es posible aplicar una pequeña señal de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo usado procesa las mediciones de potencial, corriente y tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancias correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de impedancias y frecuencia se denomina “espectro de impedancias”

Para el caso de los ensayos de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancias obtenidos suelen ser simulados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias ( $R$ ), capacitancias ( $C$ ), inductancias ( $L$ ). La relación entre la intensidad de corriente y el potencial viene dada por :

$$V = I \times Z$$

En la Figura 5.35, el cociente entre la tensión y la corriente se denomina impedancia compleja,  $Z(j\omega)$ .

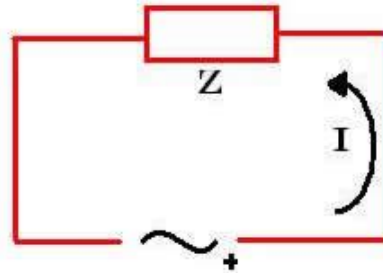


Figura 5.35. Esquema de un circuito con una impedancia equivalente.

$Z \rightarrow$  es un número complejo donde  $Z = Z_r + Z_j = R + jX$ ,  
donde  $R$  es al parte real debido a las resistencias y  $jX$  la parte compleja debido a inductancias y capacitancias

- Métodos gráficos

Los métodos gráficos que nos permitirán valorar nuestro material serán principalmente dos:

- Diagrama de Nyquist

El diagrama de Nyquist o plano de impedancias complejas es un tipo de representación que relaciona en el eje de abscisas ( $Z_r$ ) y en el de ordenadas ( $Z_j$ ) de un sistema. Cada punto se tomará a una frecuencia determinada, dándonos así una representación global de la impedancia y un semicírculo perfecto como vemos en la Figura 5.37.

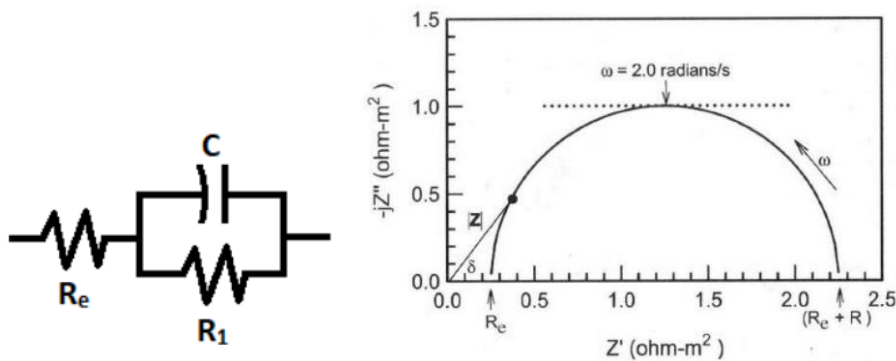


Figura 5.36. Circuito equivalente y diagrama de Nyquist.

Vemos que para valores de bajas frecuencias ( $\omega \rightarrow 0$ ), la impedancia real tiende al valor de  $R_e + R$ , siendo nula la componente compleja. Con el aumento de la

frecuencia, se incrementa el valor de  $-Z_i$ , y toma su máximo cuando se alcanza la frecuencia característica del sistema:

$$f_c = \frac{1}{2\pi C}$$

En el ejemplo de la Figura 5.36, son semicírculos perfectos. En la respuesta de los sistemas reales, es habitual encontrar semicírculos deformados. El motivo se debe a la no idealidad del sistema y, por tanto, la aplicación de un par RC no sería suficiente para modelar esa respuesta de impedancia y necesitaríamos aplicar modelos más complejos que caractericen con más precisión los fenómenos reales.

La principal desventaja del diagrama Nyquist es que dificulta la observación de la dependencia de la frecuencia del sistema, por lo que se utilizan otros métodos más complejos, como son los diagramas de Bode.

- Diagrama de Bode

El diagrama de Bode es un método de representación que refleja el comportamiento de la señal de impedancia  $Z$  con respecto a la frecuencia  $f$ . Las características que componen una señal de impedancia son dos: el módulo de impedancia  $|Z|$  y el ángulo de fase  $\theta$ . La primera describe la relación  $|Z|$  con la frecuencia, y la segunda, el desfase  $\theta$  con a la frecuencia, como vemos en la Figura 5.37.

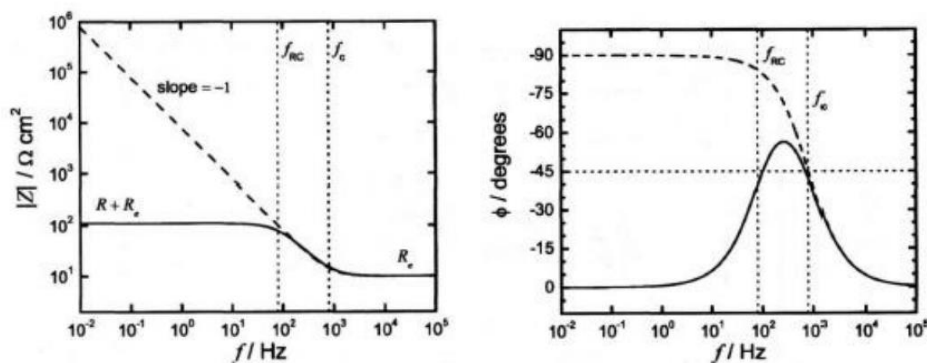


Figura 5.37. Diagrama de Bode: a la izquierda el módulo, y a la derecha, la fase.

Estas gráficas nos proporcionan información sobre la resistencia de la disolución (a altas frecuencias), la resistencia de polarización (bajas frecuencias dan información de la cinética) y la capacidad del sistema para disolverse y formar capas pasivas estables sobre su superficie. [59,61].

- Descripción del ensayo

Antes de realizar el ensayo de impedancias, es necesario realizar el ensayo potencioestático a circuito abierto para conseguir un potencial estable de corrosión, ya que el ensayo de impedancias sólo se realizará una vez tengamos ese potencial estable.

A continuación del ensayo OCP, utilizaremos el software ("Zplot"), el analizador de impedancias Solartron 1286 y el potencioestato/galvanostato EG&G 273A, como vemos en la Figura 5.38.

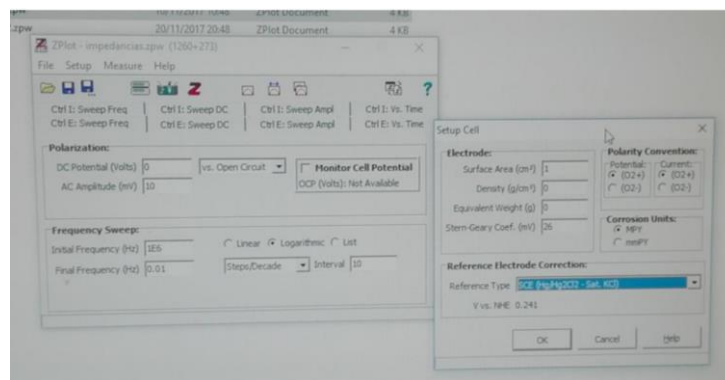


Figura 5.38. Configuración del ensayo de impedancias electroquímicas.

Para todos los ensayos de impedancias se utilizó una señal sinusoidal con un rango de frecuencias entre  $1 \cdot 10^6$  Hz y  $1 \cdot 10^{-2}$  Hz, teniendo una duración de 10 minutos. El medio fisiológico que se ha utilizado es PBS.

Estos ensayos se realizaron por duplicado sin que se aprecien diferencias significativas entre los mismos.

Los resultados obtenidos se representan a través de un diagrama de Nyquist y de Bode como el de la Figura 5.39, donde en el siguiente punto comentaremos los resultados obtenidos.

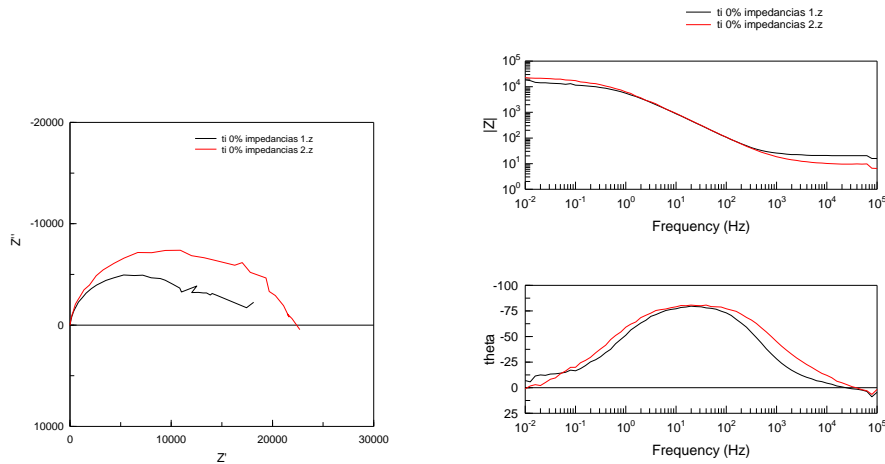


Figura 5.39. Resultado de un ensayo de impedancias con su correspondiente diagrama de Nyquist y diagrama de Bode.

## 5.6. Técnicas de generación de recubrimientos.

Los revestimientos biocompatibles que se van a estudiar en este proyecto han sido generados mediante electrodeposición química en una celda de tres electrodos. Este proceso puede realizarse mediante varias técnicas electroquímicas, entre ellas destacan, cronopotenciometría (CP), cronoamperimetría (CA) y voltametría cíclica (CV).

### 5.6.1. Deposición mediante métodos biomiméticos.

En la actualidad, el titanio y sus aleaciones se utilizan en la fabricación de dispositivos biomédicos implantables. Debido a que puede existir diferencias significativas entre la composición química y las fases presentadas por estos materiales pueden dar lugar a problemas de unión entre el hueso y el material, reacciones extrañas, etc.

Dentro de las cerámicas bioactivas, entre las que se encuentra la Hidroxiapatita (HA) tiene la capacidad de unirse de forma fuerte y estable al hueso. Para combinar, por tanto, buenas propiedades mecánicas con la aptitud de unirse al hueso de estas cerámicas bioactivas, se desarrolla el método biomimético.

Este método consiste en la inmersión de superficies bioactivas en un fluido biológico simulado durante un periodo de tiempo que permita la formación de una capa apatítica en su superficie. El medio fisiológico se caracteriza por poseer una concentración iónica semejante al componente inorgánico del plasma sanguíneo. Por tanto, se trata de un método que permite obtener recubrimientos homogéneos en toda la superficie en contacto con la disolución.

Con el objetivo de reducir el tiempo de inmersión de las muestras de titanio en inmersión, se han desarrollado nuevas variantes, dentro de las cuales, podemos destacar el incremento de la concentración de iones calcio y fosfato en las disoluciones.

### 5.6.1.1. Preparación de la disolución.

La preparación de 1 litro de SBF se realizó agregando los reactivos indicados en la siguiente tabla siguiendo el orden establecido (protocolo propuesto por Kokubo y Takadama [1]). Durante la preparación se mantuvo agitación constante (250 rpm) y temperatura de 37 °C en baño térmico. Antes de agregar cada reactivo se esperó a que el anterior se hubiera disuelto por completo.

La disolución SBF se almacenó en recipiente de plástico cerrado herméticamente, refrigerado en nevera (5-10 °C) y se utilizó en los 30 días posteriores.

Orden	Reactivo	Cantidad
1	NaCl	8.035 g
2	NaHCO <sub>3</sub>	0.355 g
3	KCl	0.225 g
4	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0.231 g
5	MgCl <sub>2</sub>	0.146 g
6	HCl 1M	39 ml
7	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.384 g
8	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.072 g
9	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> N (Tris)	6.118 g
10	HCl 1M	0-5 ml

Tabla 5.2. Masa de sales en 500 ml de Medio Fisiológico para deposición de HA.

La relación molar de Ca/P es de 2,6, de acuerdo con las cantidades que se han utilizado para preparar el SBF. Esta cantidad es superior a la que se utilizó en la deposición electroquímica de HA de 1,68.

### 5.6.1.2. Proceso experimental.

Una vez que la disolución está realizada, cogeremos las muestras y las introduciremos en unos tarros de medición cubiertas con disolución de Hidroxiapatita, con el fin de que la muestra tenga disolución que la cubra y pueda generarse el recubrimiento. Estas muestras de Ti6Al4V son la muestra deformada plásticamente, muestra pulvimetalúrgica y las muestras de Ti6Al4V fabricadas por SLM /EBM. La muestra 1 tenía un tratamiento superficial de electro pulido, y las muestras 3 y 7 en estado de fabricación.

A continuación, y como se aprecia en la Figura 5.40, se ven las muestras de Ti6Al4V sumergidas en disolución de Hidroxiapatita. El volumen de disolución presente en estos recipientes también va a ser una condición importante, ya que ninguna de ellas tiene el mismo volumen, sino que el volumen de llenado depende del área de la muestra. Por tanto, como tenemos áreas de mayor tamaño entre las muestras de



Ti6Al4V fabricadas por SLM y EBM que las muestras D.P y pulvimetalurgica, estas últimas llevarán menor volumen de disolución.

Una vez tenemos esto, se llevarán a un horno y se mantendrán a una temperatura aproximadamente de 37°C durante 30 días y observar la formación de la capa sobre la superficie de la muestra mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

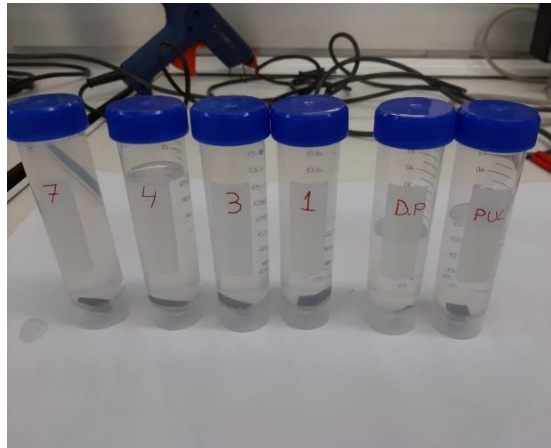


Figura 5.40. Muestras de Ti6Al4V sumergidas mediante el método biomimético.

## 5.6.2. Deposición electroquímica de HA.

### 5.6.2.1. Preparación de las muestras de Ti6Al4V

Antes de la deposición, las muestras de Ti6Al4V se sumergieron durante 1h en HCl 12M a 80°C para remover el óxido e incrementar la rugosidad superficial. Posteriormente, las muestras se lavaron en agua desionizada a temperatura ambiente en baño ultrasónico durante 30 minutos. Después, las muestras se dejaron secar al aire durante 24h para producir su estado natural de oxidación superficial.

### 5.6.2.2. Preparación del electrolito precursor de HA.

En este estudio se ha utilizado una disolución acuosa que contenía 0,042M  $\text{CaCl}_2$  y 0,025M  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  para obtener una relación Ca/P de 1,68 que es la relación teórica de la HA. Posteriormente, se ajusta el pH de la disolución a 6 con 0,1M NaOH si fuese necesario.

### 5.6.2.3. Electrodeposición de HA.

La deposición electroquímica de HA, se ha llevado a cabo mediante la técnica de cronoamperometría en una mini-celda de flujo con camisa, de tres electrodos y con control superficial. El electrodo de trabajo ha sido la muestra de Ti6Al4V, el contra electrodo es una lámina de platino y el electrodo de referencia es Ag/AgCl saturado. Se ha mantenido recirculación constante para mantener la temperatura del ensayo a 80°C. Las condiciones de deposición fueron -1,5V vs Ag/AgCl<sub>sat</sub> durante 2h. Las condiciones de deposición se obtuvieron previamente mediante ensayos de voltametría cíclica de las muestras de Ti6Al4V en el electrolito precursor de HA.

En la Figura 5.41 **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestra el montaje general de la célula electroquímica necesario para poder desarrollar los recubrimientos de Hidroxiapatita.

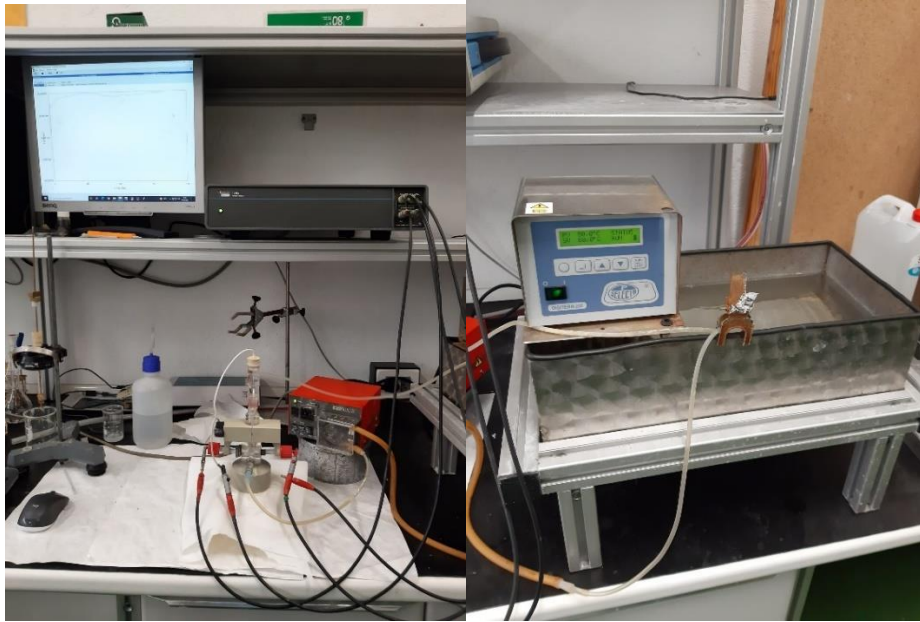


Figura 5.41. Montaje de la célula electroquímica junto con el potenciostato (Arriba) y el baño de agua caliente (Derecha)

En el voltamograma de la Figura 5.42, se observa que la densidad de corriente crece de forma suave entre  $-0.7\text{ V}$  y  $-1.4\text{ V}$ , lo que relacionamos con el proceso de nucleación de la HA sobre la superficie de la muestra siendo este un proceso que está controlado por un proceso de transferencia de electrones. Entre  $-1.4\text{ V}$  y  $-1.6\text{ V}$  hay un aumento drástico de la intensidad de corriente que se corresponde con la deposición de HA y está controlado por un proceso mixto de transferencia de electrones y transferencia de masa. Entre  $-1.6\text{ V}$  y  $-2.2\text{ V}$  se observa una meseta donde el proceso está controlado por transferencia de masa. Por encima de  $-2.2\text{ V}$  predomina la reducción de  $\text{H}_2$  y las burbujas de hidrógeno en la superficie de la muestra dificultan una deposición homogénea de la HA sobre la misma. Por lo tanto, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la voltametría cíclica, el potencial de deposición potencioestática escogido es de  $-1.5\text{ V}$ .

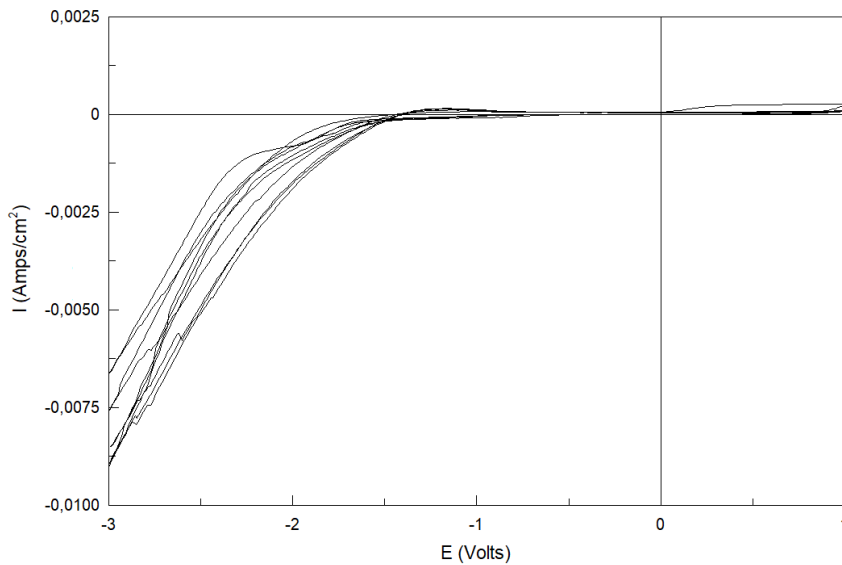


Figura 5.42. Voltametría cíclica realizada previamente al ensayo.

En la Figura 5.43 **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, se ilustra el barrido cronoamperométrico obtenido durante la deposición de HA sobre un sustrato de Ti6Al4V. En la curva se pueden distinguir 3 zonas distintas. En los primeros segundos del ensayo (I) se ve una caída de la densidad de corriente que indica la formación de la doble capa eléctrica sobre la superficie de la muestra. La segunda parte de la curva (II) muestra un incremento de la densidad de corriente correspondiente a la nucleación de la HA en sitios activos de la superficie del metal. Por último, en la tercera parte de la curva (III) se alcanza una densidad de corriente constante que indica el crecimiento homogéneo de HA a una velocidad de deposición constante.

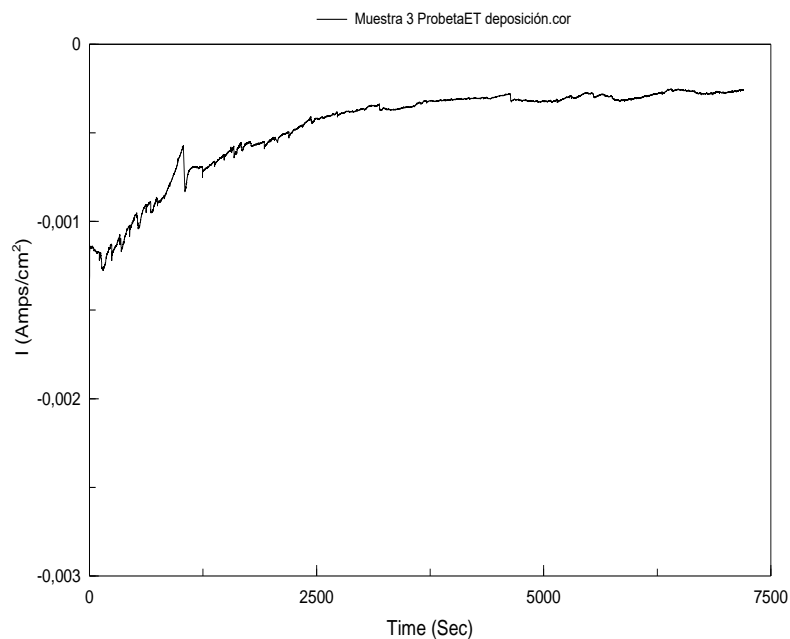


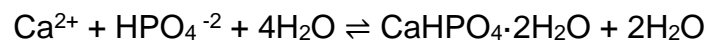
Figura 5.43. Ensayo potencioestático (cronoamperimetría) de electrodeposición de HA sobre un sustrato de Ti6Al4V (potencial constante de -1,5V vs Ag/AgCl durante 2 horas).

### 5.6.3. Tratamiento alcalino posterior a la deposición.

Tras la deposición de HA, se enjuagaron las muestras de Ti6Al4V con agua desionizada, se secaron al aire y se llevó a cabo un tratamiento alcalino sumergiendo las muestras en 1M NaOH durante 1h a 80°C.

El mecanismo de deposición de HA durante la electrodeposición es muy complejo, pero las reacciones redox que tienen lugar se pueden simplificar como se indica a continuación:

Combinación de iones calcio con iones fosfato para producir la precipitación sobre la superficie del precursor de HA, (CaHPO<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O):



Con el tratamiento alcalino el precursor (CaHPO<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O) se transforma en HA:



En la siguiente imagen se puede observar el recubrimiento de HA sobre un sustrato de Ti6Al4V antes (a) y después de la deposición electroquímica. (Ver Figura 5.44).

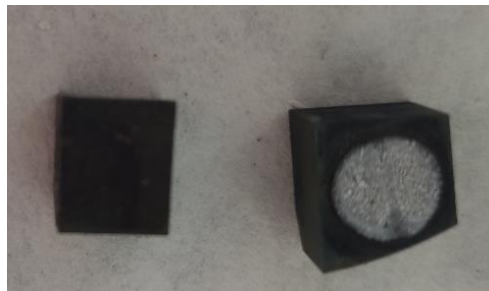


Figura 5.44. Imagen con una muestra de Ti6Al4V sin y con recubrimiento de hidroxiapatita.

## 5.7. Ensayos de Biocompatibilidad.

La utilización de la aleación de titanio Ti6Al4V con y sin revestimientos como biomaterial precisa de la realización de ensayos de biocompatibilidad que nos aseguren el buen comportamiento en servicio de las muestras en contacto con tejidos biológicos. A continuación, se describen como se han llevado a cabo estos ensayos en colaboración con el Grupo de Investigación Bioforge de la Uva.

### 5.7.1. Protocolo de ensayo.

A continuación, se detallará el protocolo seguido para realizar los estudios de biocompatibilidad para las muestras enviadas al laboratorio BioForge de la Uva localizado en el edificio Lucía de la Universidad de Valladolid. Se realizarán dos tipos de ensayos: “ALAMAR BLUE “ensayo que se realizarán cada 1,3,7 días y se irá

comprobando el crecimiento de las células sobre la superficie del recubrimiento; y por último, el ensayo “LIVE /DEAD” ensayo destructivo realizado sobre las muestras para estudiar distintas propiedades de las células.

#### 5.7.1.1. Objetivo

Obtener una medida de la viabilidad celular de pre-osteoblastos de ratón (MC3T3-E1) cultivados sobre las superficies de titanio con recubrimiento de Hidroxiapatita.

El ensayo de ALAMAR BLUE es un indicador colorante que incorpora un indicador de oxidación-reducción (REDOX) que emite fluorescencia y cambia de color en respuesta a la reducción química del medio de cultivo, resultante del crecimiento. De otra forma, podríamos decir que el ensayo de AlamarBlue está diseñado para medir cuantitativamente la proliferación de líneas celulares humanas, animales o bacterias y hongos [64].

Por otro lado, el ensayo LIVE AND DEAD se trata de un ensayo de viabilidad celular/citotoxicidad fluorescente de dos colores. Se trata de determinar simultáneamente células vivas y muertas con sondas que miden parámetros reconocidos de viabilidad celular intracelular. Para ello, se deberá tener un microscopio de fluorescencia o escáneres fluorescentes [65].

#### 5.7.1.2. Materiales

- MC3T3-E1- Mouse pre osteoblast cell line (ATCC® CRL-2593TM)
- 4 muestras de titanio Ti6Al4V sin recubrimiento y 4 muestras de titanio Ti6Al4V T con recubrimiento de Hidroxiapatita.
- ALAMAR BLUE REAGENT (Invitrogen/ThermoFisher, DAL 1025).
- LIVE/DEAD kit (Invitrogen/ThermoFisher, L3224).
- Placa de cultivo de 24 pocillos (Nunc/Fisher)
- Material de plástico estéril desechable: flasks, pipetas, etc
- Pinzas, espátula, aguja de 30G.

#### 5.7.1.3. Protocolo Ensayos Biocompatibilidad para tiempos de 1, 3 y 7 días.

##### 5.7.1.3.1. Procedimiento experimental.

#### 1. Preparación de medio de cultivo y siembra de células.

1. Descongelar los suplementos (1%P/s y 10% FBS) y añadir al medio. En caso de realizar experimentos de diferenciación, añadir también 50 µg/mL ascorbic acid y 10 mM β-glycerophosphate.
2. Mezclar por agitación suave/inversión. Anotar la adición de suplementos y la fecha en la etiqueta de la botella. Almacenar en alícuotas a 4°C.
3. Añadir 15 mL (T75) o 25 mL(T150/T175) al flask de cultivo (ver densidad recomendada en vial para calcular superficie necesaria para el cultivo, en principio 5000-20000 células viables/cm<sup>2</sup>) e incubar a 37°C con 5% CO<sub>2</sub>. Añadir también 9 mL de medio a un tubo de centrifuga de 15mL.

4. Descongelar las células siguiendo el protocolo habitual (2 minutos en baño a 37 °C). Descontaminar con rociado de etanol al 70% antes de introducir el vial en la campana de cultivo. (Ver Figura 5.45).



Figura 5.45. Campana de cultivo.

5. Transferir el contenido del vial al tubo con 9 ml de medio y centrifugar a 125 xg durante 5-7 min. (Ver Figura 5.46 **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).

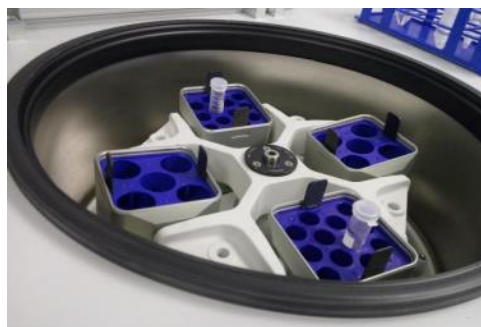


Figura 5.46. Centrifugadora.

6. Transferir a flask de cultivo e incubar a 37°C con 5% CO<sub>2</sub>.



Figura 5.47. Incubadoras de CO<sub>2</sub>

## 2. Esterilización de superficies:

7. Colocar las superficies de titanio boca abajo dentro de la campana de flujo laminar sobre la tapa de la placa.
8. Exponer durante 30 minutos a la luz UV de la campana.
9. Girar la superficie de titanio y colocar boca arriba para después hacer sobre ella la siembra de las células.
10. Exponer durante 30 minutos a la luz UV de la campana.

### 3. Subcultivo de células.

El subcultivo se realizará al alcanzar un 75%-80% de confluencia. Al no necesitar una gran cantidad de células, se podrán congelar la mayoría en el primer pase.

11. Retirar medio de cultivo y lavar con DPBS durante dos minutos. Retirar DPBS.
12. Añadir 5-7 ml (T75) de tripsina-EDTA e incubar a 37°C durante 4-6 minutos.
13. Añadir 5-7 ml (1% volumen) de medio de cultivo para neutralizar la actividad de la tripsina.
14. Recoger alícuota para recuento celular.
15. Centrifugar a 200g durante 10 minutos. Descartar sobrenadante y resuspender en el volumen de medio adecuado para sembrar a 5000-20000 células viables/cm<sup>2</sup>. Alternativamente, se puede subcultivar con un ratio de 1:6-1:8. Añadir el resto de volumen necesario de medio para el cultivo.
16. Incubar a 37°C con 5 % de CO<sub>2</sub>.
17. Cambiar de medio cada 2-3 días, y cada día, a partir del 80% de confluencia.
18. Congelar células sobrantes en 95% de medio completo de crecimiento (no medio de diferenciación) y 5% DMSO.

### 4. Cultivo de células por ANAMAR BLUE.

19. Organizar las placas de cultivo, según el siguiente esquema de la

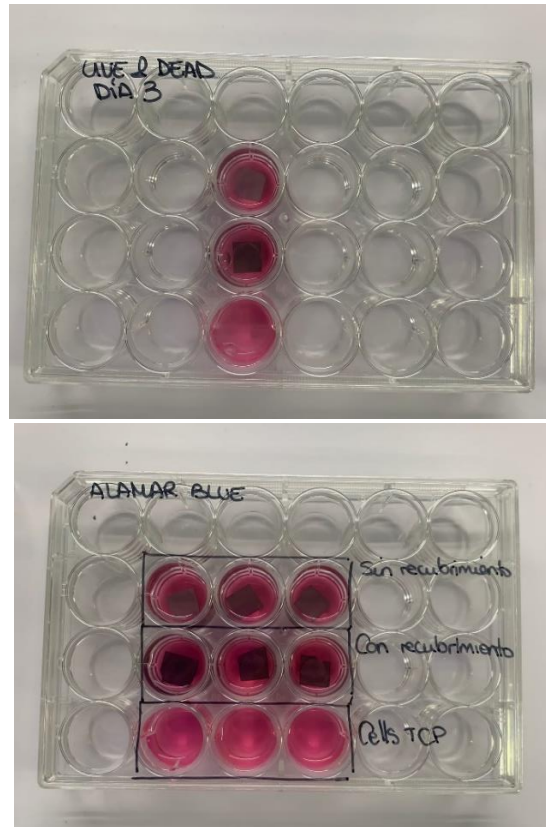


Figura 5.48. Muestra de Ti6Al4V sumergidas en los ensayos de Alamar Blue y Live and Dead.

Se preparan 4 placas en total, 3 para el ensayo de Alamar Blue (muestras de Ti6Al4V sin recubrimiento, muestras de Ti6Al4V con recubrimiento y células para efectuar un control), y una placa para el ensayo de Live/Dead.

20. Levantar células según lo descrito en el punto 3, contar y sembrar a 8000 células /cm<sup>2</sup> en 20  $\mu$ L. Si las muestras tienen forma de prisma cuadrangular de dimensiones 9 mm x 9 mm, en las cuales se encuentra un círculo inscrito de diámetro 7 mm correspondiente al recubrimiento de hidroxiapatita, el área total del círculo será de 0,3847 cm<sup>2</sup>. Por tanto, el número de células a sembrar será de 3200 células por cada muestra de titanio Ti6Al4V con y sin recubrimiento. En total se han sembrado 38400 células entre todos los pocillos.

21. Incubar a 37°C con 5% CO<sub>2</sub> durante 1,5-2 horas. Controlar que la gota no se seca en ningún momento.

22. Añadir medio de cultivo en exceso (1,5 ml para placa de 24w). El medio tiene que cubrir toda la muestra. Incubar según punto 21 hasta el tiempo especificado.

##### 5. Análisis de muestras por Alamar Blue.

23. Mezclar el reactivo Alamar Blue con el medio de cultivo (1:10). Para 9 muestras y 3 controles, añadiendo 1,5 mL/muestra o control, serán 17



mL totales, con 15,05 mL de medio de cultivo completo y 1,95 mL de Alamar Blue.

24. Incubar a 37°C, 5% CO<sub>2</sub>, durante 4 horas.
25. Pasar 250 µL de la mezcla de Alamar Blue y medio a una placa negra (opaca) de 96 pocillos.
26. Medir fluorescencia en el lector de placas a  $\lambda_{ex}=560$  nm y  $\lambda_{em}=590$  nm.
27. Si la medida fuese demasiado baja con respecto al blanco, dejar el Alamar Blue incubando y medir a las 24 horas.

#### 6. Análisis de muestras por LIVE/DEAD.

28. Preparar disoluciones de L/D, de las que se pondrá una gota (100µL) sobre las superficies. Para 10 muestras por tiempo, usando 100 µL/muestra, se necesitan conseguir 1 ml, por lo que se añade 1µL del componente B y 0,25 µL del componente A.
29. Añadir 100 µL de la mezcla L/D sobre las superficies a teñir.

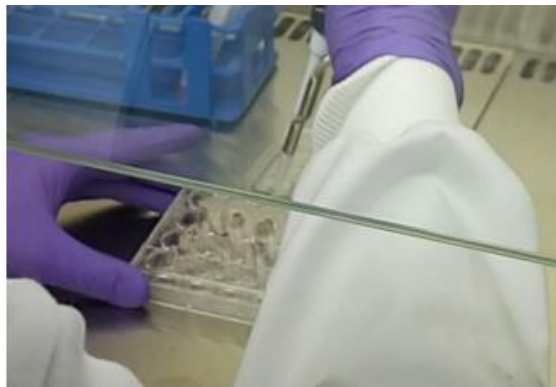


Figura 5.49. Adición de la mezcla L/D sobre la superficie de las muestras.

30. Incubar a RT durante 10 minutos en oscuridad y una vez pasado ese tiempo colocar sobre la pletina del microscopio y empezar a preparar la plantilla para la toma de imágenes de toda la superficie del disco de titanio (medida cuantitativa por fluorescencia). Usar la función “Custom” en el panel XY para obtener los puntos para cada pocillo de la placa, en caso de que no exista una plantilla.



Figura 5.50. Microscopio y los diferentes equipos que lo integra.

31. Dar la vuelta a las superficies con ayuda de unas pinzas muy cuidadosamente (evitar rayar la muestra para no despegar las células). Para evitar que la placa se mueva, colocar tacos de papel entre la placa y el soporte de la platina.
32. Tomar imágenes de forma automática en el microscopio, o manual si es preciso. Si hay una gran diferencia en la intensidad de fluorescencia entre muestras, será necesario hacer cada una por separado o agrupar aquellas que sean similares. Toma automática (10x):
  - Large image: 8x8 mm con el campo en el centro del triángulo.
  - Lambdas: verde (FITC) y rojo (G-2A).

#### 7. Limpieza de superficies para su reutilización.

Nota: usar en todo caso 1,5 mL para recubrir completamente las superficies.

33. Lavar con MQ.
34. Añadir tripsina-EDTA e incluir 5 minutos a 37 °C. Tras ese tiempo, bloquear con FBS y retirar todo.
35. Lavar con MQ y añadir de nuevo MQ.
36. Congelar a -80°C, mínimo 1 hora, para lisar las células que hayan podido quedar.
37. Descongelar a 50°C, mínimo 1 hora (comprobar que está completamente descongelado).
38. Repetir los pasos 36 y 37.
39. Retirar MQ y lavar con nueva (3 veces).
40. Esterilizar por cada lado, como se indica en los puntos 14-17.



## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 6.1. Caracterización Microestructural.

#### 6.1.1. Preparación de las muestras.

Se ha procedido a la extracción mediante tronzadora metalográfica de precisión de una sección perpendicular a la dirección de construcción de cada una de las siete muestras suministradas (Ver Figura 6.1 a y b).



Figura 6.1. a) Muestras de Ti6Al4V fabricadas mediante SLM y EBM; b) Imagen del corte perpendicular a la dirección de fabricación del eje Z.

A continuación, se han extraído otras dos secciones paralelas a la dirección de construcción para las muestras número 6 y número 7 (Ver Figura 6.2; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). Se realiza la preparación de probetas metalográficas mediante los procesos de desbaste, pulido y ataque mediante reactivo de Kroll.



Figura 6.2. Corte de las muestras número 6 y número 7. a) Muestra cortada perpendicular respecto a la dirección del eje Z de fabricación; b) Muestra cortada paralelamente a la dirección del eje Z de fabricación.

Sobre las probetas preparadas se han realizado los ensayos de caracterización mecánica y microestructural. Se realiza la observación mediante microscopía óptica (análisis de imagen) en estado de pulido tras la preparación de la superficie de las muestras y en estado de ataque, tras sumergirlas en ácido oxálico. También se van a llevar a cabo ensayos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), microanálisis por dispersión de rayos X (EDX) y mediante análisis de difracción de Rayos X.

## 6.2. Análisis por microscopía óptica (Análisis de imagen).

### 6.2.1. Muestras de Ti6Al4V en estado de pulido.

El estudio de las probetas obtenidas por corte de las muestras de Ti6Al4V, tras la etapa de desbaste y pulido, se observan en la Tabla 6.1, que puede verse el estado de pulido final de las probetas y que, además, revela la presencia de heterogeneidades especialmente en los bordes de las muestras. También se muestran a modo de conjunto, las micrografías correspondientes a las zonas de la periferia de las siete probetas analizadas.

Probeta 1x100 Borde	Probeta 2x50 Borde	Probeta 3x100 Borde
Probeta 4 X100 Borde	Probeta 5 x50 Borde	Probeta 6 x50 Borde
Probeta 7 x50 Borde	Probeta 6 Superficial Borde x50	Probeta 7 Superficial Borde x50

Tabla 6.1. Micrografías en estado de pulido.

La probeta 1 presenta en el borde discontinuidades de tamaño considerable que penetran hacia el interior y que, en algunos casos, tal y como se observa en la micrografía de la Tabla 6.1, pueden ser el origen de grietas que repercutiría en el comportamiento a fatiga de la pieza pudiendo disminuir resistencia y el número de ciclos de la vida del implante. También se observan poros de reducido tamaño y morfología esférica, así como algunas inclusiones distribuidas por la matriz metálica. La probeta 2 presenta discontinuidades voluminosas en el borde, pero con contornos más redondeados que los observados en la probeta 1. Las inclusiones no metálicas son también visibles y en algunos casos de gran tamaño al margen de la porosidad gaseosa de pequeño tamaño.

En la probeta número 3, lo más característico es la presencia de múltiples grietas finas que parten de la superficie y penetran hacia el interior (véase micrografía de la Tabla 6.1); al margen de esto, se observa menor contenido de porosidad gaseosa y menores discontinuidades que en las probetas anteriores.

En la probeta 4, se observa un importante crecimiento de discontinuidades de gran volumen y morfología irregular que penetran hacia el interior de la pieza asociadas en algunos casos con grietas muy finas.

La probeta número 5 presenta discontinuidades de morfología esférica. La mayoría de estos poros de reducido tamaño, aunque también los hay de mayor volumen. Además, no se aprecian grietas ni discontinuidades en la superficie de la muestra.

La probeta 6, correspondiente a la sección perpendicular a la dirección de construcción de la pieza, muestra también discontinuidades de morfología esférica, si bien el tamaño es ligeramente superior que el observado en la probeta 5. En la sección paralela a la dirección de construcción, el borde presenta mayoritariamente porosidad gaseosa y pequeñas inclusiones no metálicas.

Finalmente, la probeta 7 correspondiente a la dirección perpendicular de construcción presenta abundante porosidad gaseosa, se trata de poros de reducido tamaño y morfología esférica que también son igualmente visibles en la probeta correspondiente a la dirección paralela a la dirección de crecimiento, aunque en este caso también se aprecian discontinuidades más voluminosas tal y como se observa en la micrografía tanto en el borde con en la sección un poco más interna.

### 6.2.2. Medida de la porosidad de las probetas de Ti6Al4V.

Por otra parte, se ha realizado un estudio de las muestras en estado de pulido con objeto de determinar la porosidad en la zona más interna de las muestras. Para ello se ha seleccionado trece campos o regiones para cada muestra distribuidos aleatoriamente a lo largo de toda la sección de la probeta metalográfica con el objetivo de cubrir toda el área de la muestra. Siguiendo los pasos del capítulo 0, se ha determinado el porcentaje de porosidad mediante análisis de imagen utilizando como software el programa "Fiji". En la Tabla 6.2, se muestran a modo de ejemplo, una micrografía representativa de cada probeta metalográfica correspondiente a la sección central de cada muestra.

Probeta 1 x100	Probeta 2x50	Probeta 3x500 Grieta
Probeta 4 x100	Probeta 5 x50	Probeta 6 x50
Probeta 7 x50	Probeta 6 Superficial x50	Probeta 7 Superficial x50

Tabla 6.2. Micrografías en estado de pulido para realizarlas la medida de la porosidad.

Todas las probetas analizadas presentan menor cantidad de discontinuidades en la sección central que en la superficie de los bordes siendo, además, en general, discontinuidades de menor volumen y morfología más esferoidal.

La probeta 1 presenta discontinuidades de pequeño tamaño e inclusiones no metálicas en mayor cantidad que la probeta 2. Si bien esta última, presenta algunas discontinuidades de mayor tamaño y morfología más irregular.

En el caso de la probeta número 3, además de la porosidad de origen fundamentalmente gaseoso, hay algunas grietas que han llegado hacia el interior de la probeta como se puede apreciar en la micrografía de la Tabla 6.2.

Con respecto a la probeta 4, las discontinuidades de reducido tamaño y formas globulares son mayoritarias, aunque también, en algunos campos se han observado discontinuidades más voluminosas como la que se aprecia en la micrografía de la Tabla 6.2.

La probeta número 5 presenta un contenido muy bajo en porosidad y tan sólo se aprecian pequeñas discontinuidades asociadas a inclusiones no metálicas.

En el caso de la probeta 6, se detectan inclusiones más voluminosas en la sección perpendicular a la dirección de fabricación respecto a la sección paralela; en ambos casos, el contenido en discontinuidades de pequeño volumen y morfología esférica es elevado, como también ocurre en la probeta número 7, que muestra una distribución homogénea de poros de reducido tamaño y formas globulares en las dos secciones analizadas.

La Tabla 6.3 se recogen los datos medios de porosidad registrados en cada probeta en términos de porcentaje con su desviación estándar, así como los datos del ratio de esfericidad de las discontinuidades registradas.

PROBETA	POROSIDAD		ESFERICIDAD POROS	
	Media % área	Desv. Típica	Media	Desv. Típica
P1	0,088	0,066	0,873	0,038
P2	0,153	0,206	0,660	0,349
P3	0,037	0,056	0,824	0,253
P4	0,050	0,061	0,890	0,0550
P5	0,045	0,069	0,715	0,294
P6	0,312	0,359	0,796	0,255
P7	0,036	0,031	0,957	0,023
P6 S	0,038	0,073	0,831	0,271
P7 S	0,059	0,082	0,865	0,046

Tabla 6.3. Resultados de la medida de la porosidad de las probetas tras el análisis de imagen.

Los datos cuantitativos confirman que las probetas número 2 y número 6, son las que presentan mayor porcentaje de porosidad al tener, al margen de la porosidad gaseosa, discontinuidades más voluminosas que incrementan notablemente los valores medios y los valores de desviación típica registrados.

Tal y como se ha observado microestructuralmente, la sección paralela a la dirección de crecimiento tiene mucho menor contenido en discontinuidades en la probeta número 6 que la probeta correspondiente a la sección superficial. La probeta número 3, es la que presenta menor porcentaje medio de porosidad pese a la existencia de grietas. Los datos de esfericidad son elevados en todas las muestras lo que indica que mayoritariamente se trata de poros esféricos, especialmente en la probeta 7. La única excepción en cuanto a esfericidad es la probeta número 2 en la que se han observado poros globulares, pero también, otros de contornos y morfología más irregular.



### 6.2.3. Análisis microestructural de las probetas de Ti6Al4V.

Con objetivo de identificar las fases y los microconstituyentes presentes en las probetas fabricadas por SLM y EBM descritas anteriormente, se procede a su ataque mediante reactivo de Kroll durante un intervalo de tiempo entre 30 y 60 segundos. Para realizar este ensayo, nos hemos ayudado del equipo descrito anteriormente. A continuación, se muestran las micrografías a distintos aumentos obtenidas para las distintas muestras (x50, x100, x200, x500 y x1000).

Probeta 1 x50	Probeta 2x50	Probeta 3x50
Probeta 4 x50	Probeta 5 x50	Probeta 6 x50
Probeta 7 x50	Probeta 6 Superficial x50	Probeta 7 Superficial x50

Tabla 6.4. Micrografías de las muestras cogidas a x50 aumentos.

Las micrografías de la Tabla 6.4, nos permiten observar la microestructura de granos columnares claramente distinguibles en las secciones perpendiculares de las muestras número 4 y número 7, indicando que podrían ser estructuras bruto de fabricación sin ningún tipo de tratamiento térmico, en el que los granos columnares

**Universidad de Valladolid**

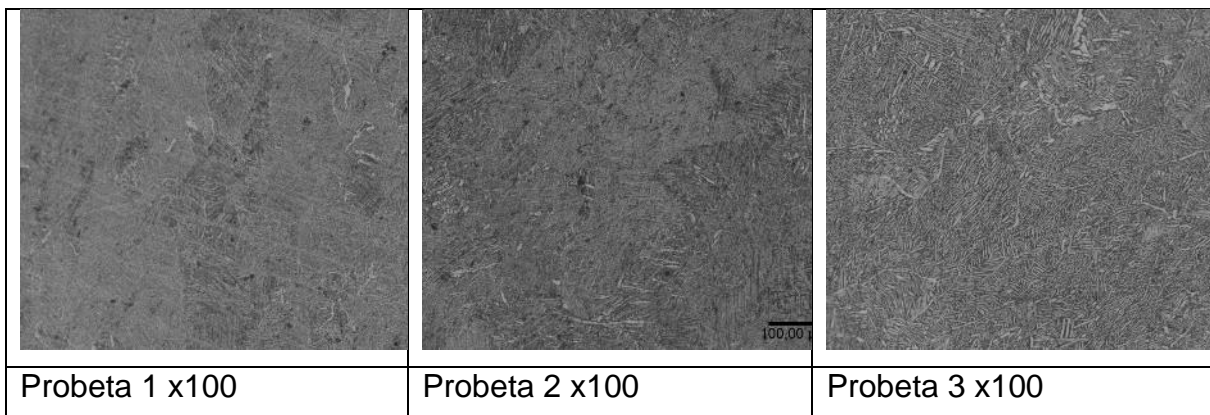
crecen a lo largo de la dirección de fabricación siguiendo el gradiente térmico originado durante el proceso de fabricación.

El tamaño de grano de los granos de la probeta 4 es claramente superior al de la probeta 7. También es observable la microestructura de granos alargados en las probetas número 1, 5 y 6, aunque claramente más difuminada que en las muestras anteriores, con lo que no es descartable que hayan experimentado algún tipo de tratamiento. Por el contrario, en las probetas número 2 y 3 se puede observar una microestructura de grano más equiáxico con fase “ $\alpha$ ” gruesa en los bordes de grano, de tonalidad más clara, de lo que sería la estructura de la fase “ $\beta$ ” precursora estable a alta temperatura. El grado de descomposición es mucho más evidente en la probeta 3 que en la probeta 2.

En las secciones superficiales de las muestras número 6 y 7, tal y como era de esperar, se observan la morfología de los granos equiáxicos que corresponden al corte transversal de los granos columnares de las muestras que se han comentado anteriormente. Los granos tienen un tamaño similar y aparecen con diferentes tonalidades como consecuencia de sus diferentes orientaciones.

En la Tabla 6.5, se muestran las micrografías observadas a 100 aumentos. Es posible observar que se trata de una microestructura heterogénea integrada por dos fases,  $\alpha$  y  $\beta$ . En las muestras 1, 2 y 3 se observa placas de fase  $\alpha$  en los bordes de grano que son más gruesas, como ocurre en la micrografía de la muestra 3.

Por el contrario, en el caso de las probetas 4 y 7 se aprecia una microestructura acicular de agujas muy finas que podrían identificarse como fase martensítica tipo  $\alpha'$ . Esta microestructura acicular es igualmente observable en la sección paralela a la dirección de crecimiento de la muestra 7. A estos aumentos sigue siendo observable la morfología alargada de los granos en algunas probetas, como es el caso de la probeta 5, en la que los granos parecen ser más finos y alargados que en las otras probetas.



Probeta 4 x100	Probeta 5 x100	Probeta 6 x100
Probeta 7 x100	Probeta 6 Superficial x100	Probeta 7 Superficial x100

Tabla 6.5. Micrografías tras ataque químico reactivo de Kroll a 100 aumentos.

A mayores aumentos, comienza a discriminarse entre las fases y los microconstituyentes presentes en las distintas muestras. En la Tabla 6.6, se recogen las micrografías correspondientes a 200 aumentos. En las muestras 1, 2 y 3 se reconoce una microestructura bifásica  $\alpha+\beta$  formada con placas de tipo laminar, en la que el espesor de las láminas claramente crece a lo largo de la secuencia. Se observan láminas de fase  $\alpha$  de tonalidad más clara que precipita en primer lugar en los límites de grano de la fase  $\beta$  y que posteriormente crece hacia el interior siguiendo orientaciones de Burgues, que dan lugar a la estructura conocida como tipo “Widmanstätten”.

La muestra 4 y 7 presenta una estructura mucho más fina con agujas de tonalidad oscura que siguen una orientación preferencial en forma de zigzag que podrían identificarse como fase martensítica que se forma a partir de la fase  $\beta$  tras un enfriamiento a altas velocidades. Las muestras 5 y 6 tienen también una estructura laminar algo más fina que la observada en las probetas 1 y 2.

Probeta 1 x200	Probeta 2 x200	Probeta 3 x200
Probeta 4 x200	Probeta 5 x200	Probeta 6 x200
Probeta 7 x200	Probeta 6 Superficial x200	Probeta 7 Superficial x200

Tabla 6.6. Micrografías tras ataque químico reactivo de Kroll a 200 aumentos.

Las observaciones anteriores se confirman en las micrografías de la Tabla 6.7, tomadas a 500 aumentos. Las láminas de la fase  $\alpha$  de tonalidad clara son de mayor espesor en la probeta 3 y la fase  $\beta$  residual quedaría retenida entre las láminas de la fase  $\alpha$  mayoritaria presentando una tonalidad más oscura.

La excepción a esta microestructura laminar son las probetas número 4 y 7, en las que posiblemente como consecuencia de una mayor velocidad de enfriamiento por debajo de la temperatura de  $\beta$ -transus típica de los procesos de SLM es posible que se haya originado la transformación, al menos parcial, de fase  $\beta$  en agujas más finas de fase  $\alpha'$  contenidas en una matriz de fase  $\alpha + \beta$ .

Probeta 1 x500	Probeta 2 x500	Probeta 3 x500
Probeta 4 x500	Probeta 5 x500	Probeta 6 x500
Probeta 7 x500	Probeta 6 Superficial x500	Probeta 7 Superficial x500

Tabla 6.7. Micrografías tras ataque con reactivo Kroll con aumentos a x500.

A mil aumentos (x1000), en las muestras 3 y 5, se observa con mayor nitidez la fase  $\beta$  en forma de láminas de espesor mucho más reducido que el de las láminas de fase  $\alpha$ . En el caso de las probetas 1, 2 y 6, también se observa una fase oscura en forma de pequeños precipitados globulares dispersos por la matriz. Estos precipitados son también visibles en la muestra 4 en mayor proporción que en la muestra 7 con lo que es posible que la microestructura martensítica de la muestra 4 haya experimentado al menos parcialmente algún tipo de tratamiento térmico de recocido.

Probeta 1 x1000	Probeta 2 x1000	Probeta 3 x1000
AI Probeta 4 x1000	Probeta 5 x1000	Probeta 6 x1000
Probeta 7 x1000	Probeta 6 Superficial x1000	Probeta 7 Superficial x1000

Tabla 6.8. Micrografías tras ataque químico con reactivo Kroll a x1000 aumentos.

#### 6.2.4. Análisis del contenido en fases $\alpha$ y $\beta$ mediante análisis de imagen.

Se ha realizado un estudio cuantitativo mediante análisis de imagen del contenido en fase  $\alpha$  y fase  $\beta$  de la microestructura resultante para cada muestra. Para ello, se ha seguido el proceso experimental descrito en el capítulo 0, en el cual empezábamos por tomar imágenes de once campos a x500 aumentos para determinar de forma cuantitativa la relación de fase  $\alpha$ /fase  $\beta$ .

No se ha considerado oportuno realizar este estudio sobre las muestras número 4 y 7 debido a su microestructura claramente más compleja como consecuencia de la formación de fase martensítica  $\alpha'$ .

En una micrografía escogida al azar, por ejemplo, de la Tabla 6.8, para las muestras número 1, 2, 3, 5 y 6, podemos identificar como fase  $\beta$  identificada como la zona oscura (color negro) que engloba en algunas de ellas, a la fase  $\alpha$  más clara (blanca) que forman los listones de la microestructura tipo Windmännstatten.

Los resultados del porcentaje medio y desviación standard de fase oscura identificada como fase  $\beta$  se muestran en la Tabla 6.9.

Probeta	% Contenido en $\beta$	Desv.Típica
P1	33,04	1,33
P2	35,54	4,87
P3	40,97	6,97
P5	42,23	3,58
P6	35,44	1,85
P6T	36,85	3,67

Tabla 6.9. Resultados del Análisis de Imagen de fase  $\beta$

Los valores son similares en todas las muestras y ligeramente superiores en las probetas 3 y 5 que son las que presentan una estructura laminar tipo Windmännstatten más gruesa.

### 6.3. Análisis por microscopía electrónica de barrido con microanálisis (SEM).

Se ha realizado un análisis complementario al anterior mediante microscopía electrónica de barrido de dos de las muestras anteriormente descritas, en concreto se han analizado las muestras número 3 y 7 como ejemplos de una microestructura laminar tipo Widmanstätten y de una microestructura martensítica respectivamente.

En la Figura 6.3, podemos observar las micrografías correspondientes a la probeta 3 utilizando los dos detectores del equipo, el de electrones secundarios y el de electrones retro dispersados que es el que nos ofrece mayor contraste.

Se observa claramente que la microestructura de granos columnares típica de los procesos de SLM no es visible a estos aumentos y que la fase  $\alpha$  mayoritaria de tonalidad más oscura se dispone en forma de láminas y en forma de agregados más gruesos de microestructura equiaxial. A mayores aumentos se observan también algunas áreas de microestructura laminar más fina que recuerdan a la típica morfología eutectoide descrita para algunas aleaciones tipo  $\alpha+\beta$  como la Ti6Al4V.

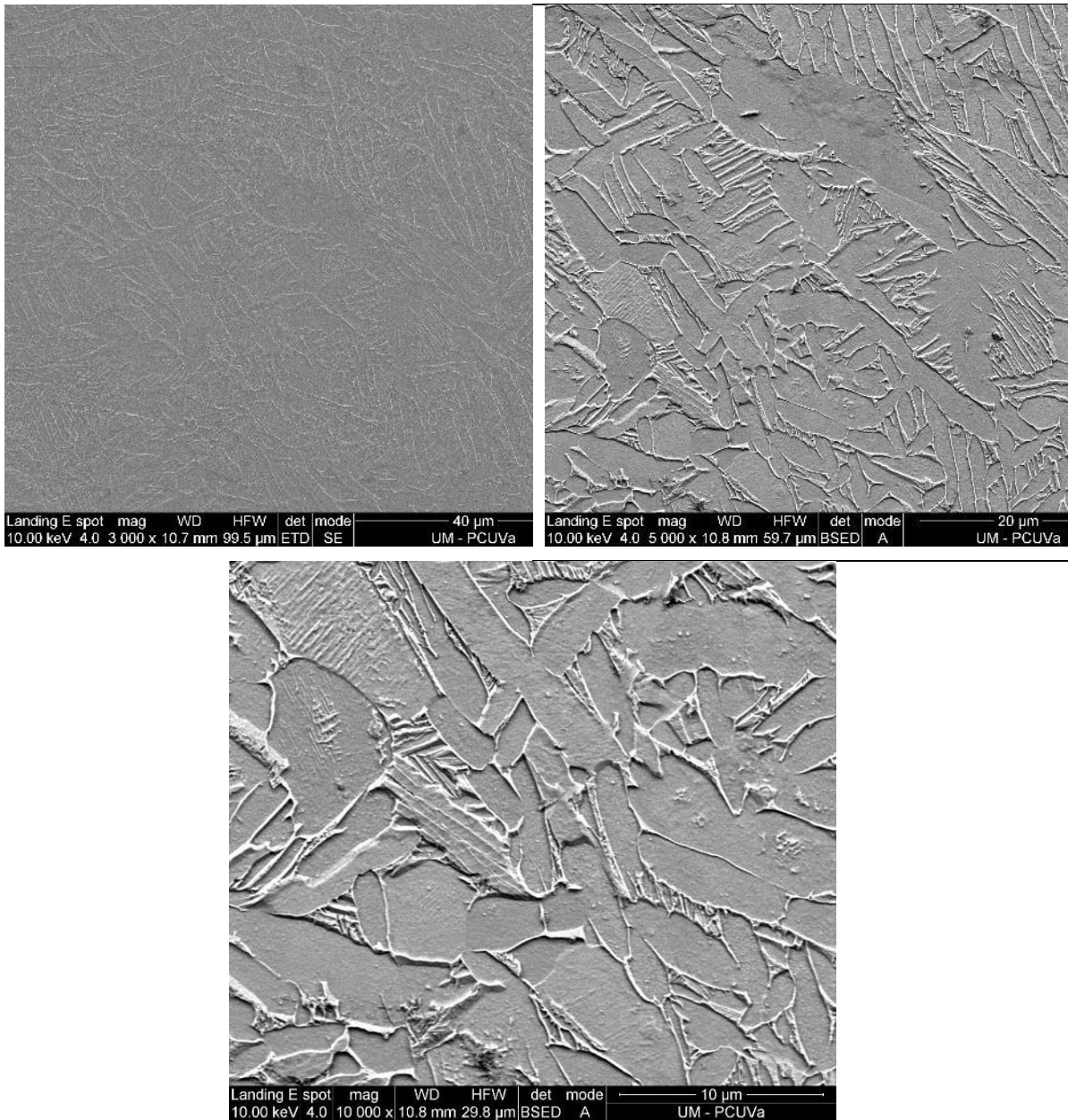


Figura 6.3. Micrografías SEM de la muestra número 3.

Para confirmar la identificación de las dos fases típicas de las soluciones sólidas ricas en titanio, se realizó un estudio mediante microanálisis de las regiones 1 y 2 (Ver Figura 6.4). La región 1 posee un mayor contenido en aluminio y prácticamente no tiene vanadio en solución sólida, lo que indica que podría tratarse de la fase  $\alpha$  más rica en aluminio actuando como elemento alfégeno. En la región 3, por el contrario, el pico obtenido de vanadio es claramente visible y disminuye el contenido porcentual de aluminio, lo que podría indicar que se trata de fase  $\beta$  más rica en vanadio que actúa como elemento estabilizador de esta fase.



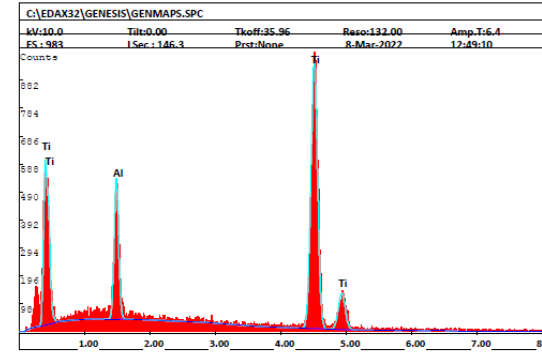
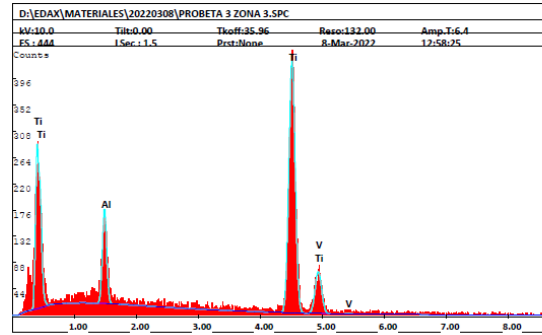
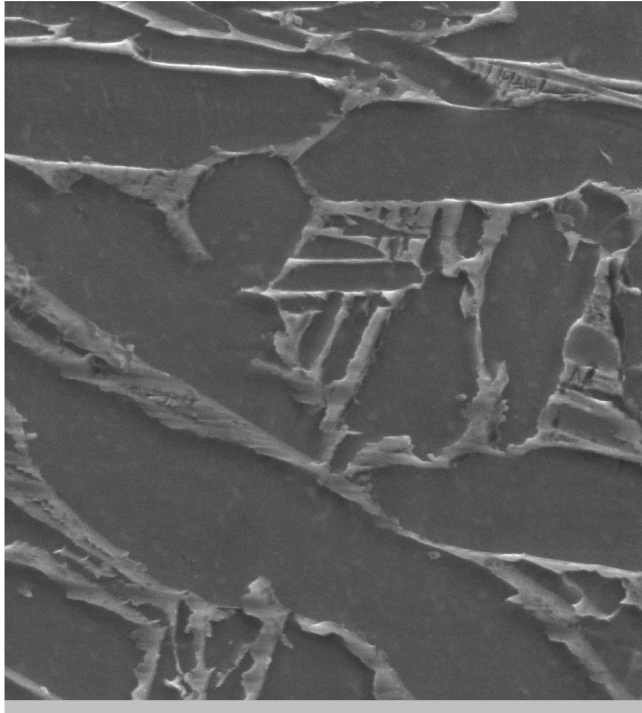
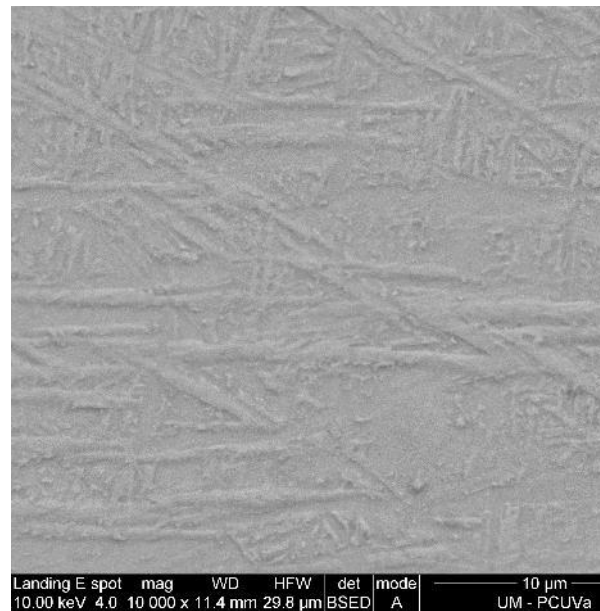
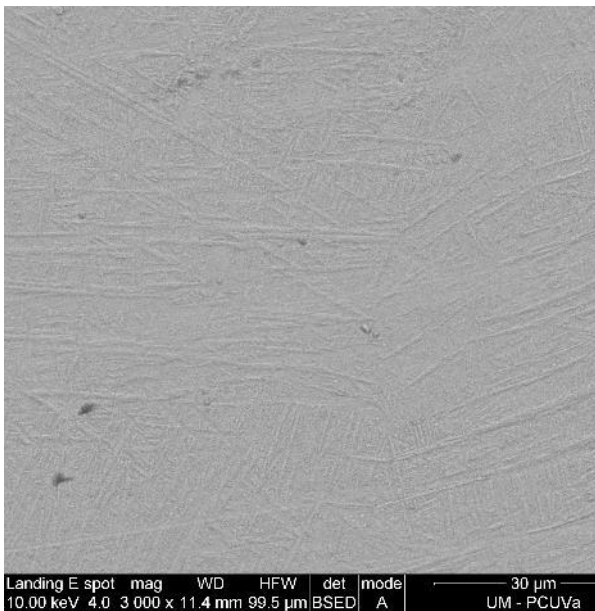


Figura 6.4. Micrografías de la región 1 de la muestra 3 de Ti6Al4V. A la derecha, el análisis de EDS realizado en la región 1 y 2.

En la Figura 6.5, observamos que la microestructura de la probeta 7 es claramente diferente a la probeta 3. Podemos observar una microestructura acicular mucho más fina en la que se observan agujas de tonalidad similar a la matriz que a mayores aumentos aparecen parcialmente descompuestas.



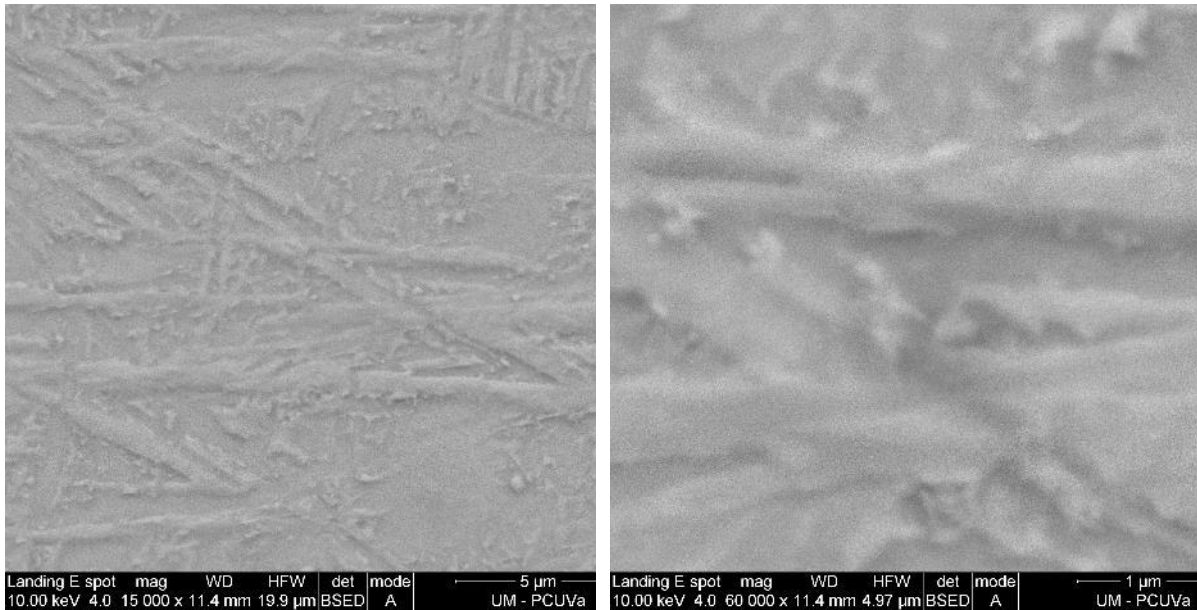


Figura 6.5. Micrografías SEM de la muestra número 7.

El estudio mediante microanálisis indica que la matriz gris es rica en aluminio y apenas tiene contenido en vanadio lo que permite su identificación como fase  $\alpha$  mientras que en la fase acicular si se observa la presencia de vanadio lo que podría indicar que se trata de fase martensítica que se origina a partir de la fase  $\beta$  más rica en vanadio tras el enfriamiento rápido.

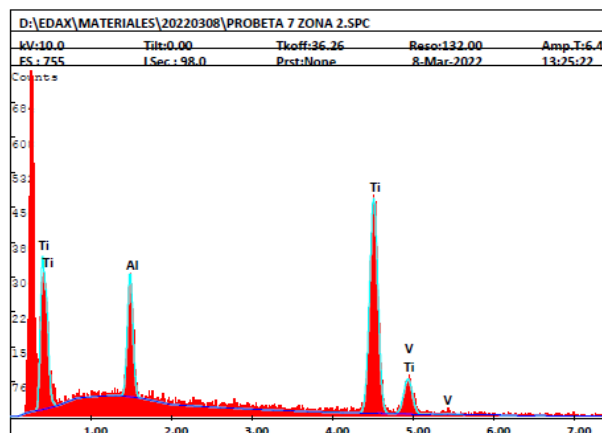
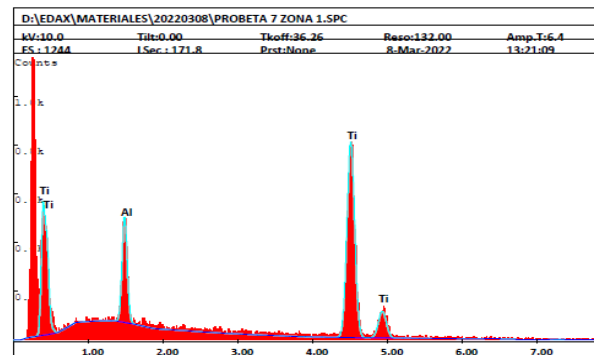
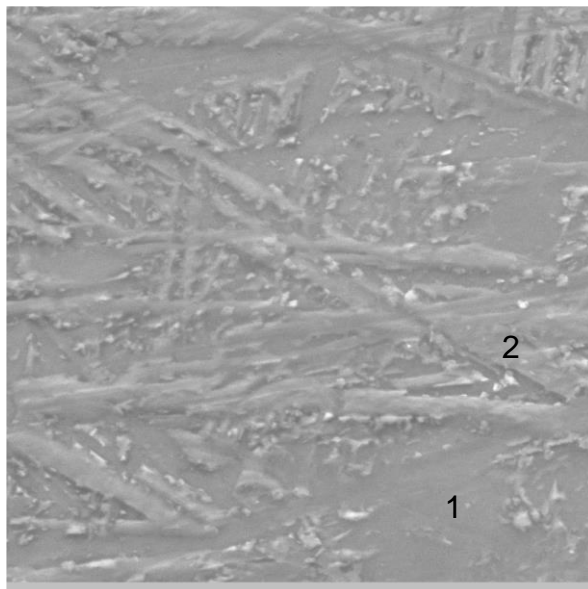


Figura 6.6. Análisis EDS de la muestra número 7.

## 6.4. Análisis mediante Difracción Rayos X.

Se ha realizado un análisis mediante difracción de Rayos X de cuatro probetas correspondientes a las muestras 1, 3, 4 y 7. En los espectros de la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, es posible observar en todas las muestras la presencia de picos de fase  $\alpha$  hexagonal compacta; en el caso de las probetas 1 y 3 también es posible distinguir la presencia de algunos picos que coinciden con lo de la fase  $\beta$ , cúbica centrada en el cuerpo.

En el caso de las probetas 4 y 7 no es posible confirmar la presencia de fase martensítica  $\alpha'$  ya que el espectro de difracción coincide con el de  $\alpha$ . Los estudios en la bibliografía señalan que es posible observar un pequeño desplazamiento en la posición de los picos que podría también observarse en las probetas 4 y 7.

La confirmación de esta fase martensítica debe realizarse mediante microscopía electrónica de transmisión.

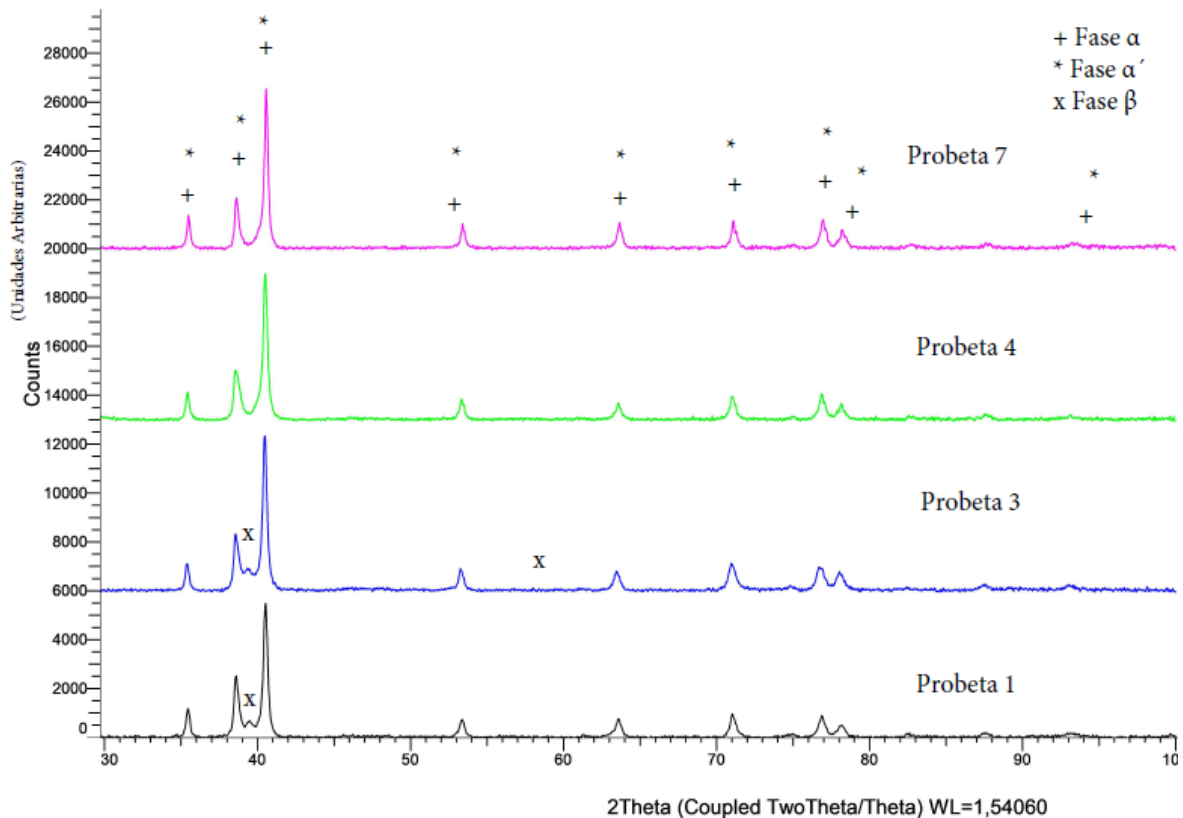


Figura 6.7. Espectros de Difracción de Rayos X

## 6.5. Caracterización Mecánica.

### 6.5.1. Análisis macrodureza y microdureza.

Se han realizado ensayos de microdureza Vickers con carga de 500 gramos durante 30 segundos, se han realizado diez improntas en cada una de las probetas anteriormente referenciadas, los resultados obtenidos se incluyen en la Tabla 6.10 .

DUREZA (HV)	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Probeta 4	Probeta 5	Probeta 6		Probeta 7	
	Transv.	Transv.	Transv.	Transv.	Transv.	Tranv.	Super.	Tranv.	Super.
<b>Media</b>	367,19	369,46	367,66	376,92	361,66	373,68	379,56	400,07	385,43
<b>Desv.Típica</b>	10,44	12,39	11,79	7,68	20,90	15,78	9,27	10,99	9,50

Tabla 6.10. Sección perpendicular a la dirección de construcción "Trans"; "Super" sección paralela a la dirección de construcción.

Los resultados indican que todas las muestras, tienen datos de dureza elevados similares a los referenciados en la bibliografía para este tipo de aleación.

Las probetas 1, 2, 3 y 5 muestran los valores de microdureza ligeramente más bajos que coincide también con un mayor grado de descomposición de la estructura bruto de fabricación observado microestructuralmente, lo que podría indicar que estas muestras han sido tratadas térmicamente.

Por otra parte, la muestra 7 es la que presenta resultados de microdureza ligeramente más elevados lo que podría correlacionarse con la presencia mayoritaria de fase martensítica tipo  $\alpha'$ , típica de las elevadas velocidades de enfriamiento que se producen durante el proceso de fusión por láser.

Adicionalmente se ha realizado un ensayo de macrodureza Rockwell escala C sobre secciones superficiales de las piezas 6 y 7 previo acondicionamiento mediante desbaste. Se han realizado tres improntas siguiendo los vértices de un triángulo equilátero. Los resultados de dureza media y desviación se adjuntan en la Tabla 6.11, también se ha incluido la comparativa con la escala de dureza Vickers.

Muestra	Sección	Dureza HRC	Desviación	HV
<b>Pieza 6</b>	Superficial	35,83	0,76	355
<b>Pieza 7</b>	Superficial	38,00	0,50	380

Tabla 6.11. Resultados del ensayo de macrodureza.

Los datos de macrodureza son ligeramente inferiores a los de microdureza lo que suele ser típico de muestras que presentan cierto grado de porosidad, aunque esté sea pequeño tal y como se ha podido determinar anteriormente. Se confirma la mayor dureza de la probeta 7 que indica que esta muestra probablemente no ha sido objeto de acondicionados o tratamientos posteriores al conformado y la fase martensítica observada en la microestructura puede ser responsable de este endurecimiento.

## 6.6. Ensayos de Corrosión.

A continuación, se describen los ensayos de corrosión realizados sobre las diferentes muestras fabricadas por técnicas de fabricación aditiva. Estos ensayos se han realizado en medio PBS (composición % peso, 88,88% NaCl, 2,22% KCl,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  6,66%,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  2,22%) que simula las condiciones biológicas de los fluidos sinoviales. Los ensayos realizados están descritos en el capítulo 0. y se trata de los ensayos de potencial a circuito abierto, ensayos de polarización anódica y ensayos de impedancias electroquímica.

Además, se han ensayado en las mismas condiciones como materiales de referencia la misma aleación Ti6Al4V Grado 23 deformada plásticamente y la obtenida mediante metalurgia de polvos a efectos comparativos.

### 6.6.1. Ensayos de potencial a circuito abierto (OCP).

En la Figura 6.8 se muestran los registros de potencial a circuito abierto obtenido para las siete muestras correspondientes a las secciones longitudinales del plano XZ perpendicular a la dirección de construcción de las muestras.

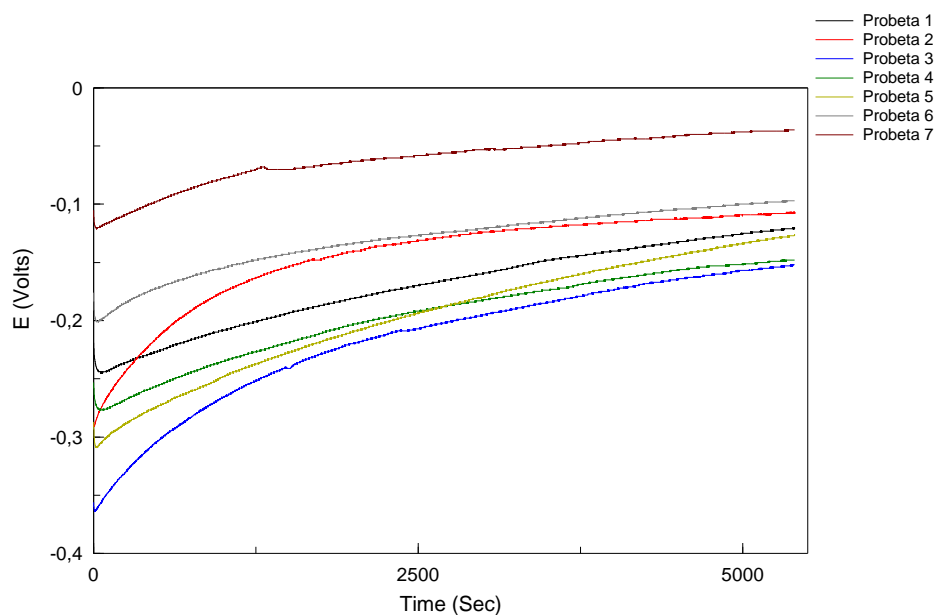


Figura 6.8. Ensayo de Potencial a Circuito Abierto (OCP) para las muestras de Ti6Al4V

En todos los casos se observa una curva similar en los registros de potencial para todas las muestras. En los primeros instantes del ensayo, se puede observar una breve caída de potencial que indica una disolución del material metálico. A continuación, vemos un incremento creciente del potencial que aumenta rápidamente en las primeras fases del ensayo que supone la formación de una capa pasiva y termina con un crecimiento lentamente tendiendo a estabilizarse que supone que se ha alcanzado una pasividad estable en todas las muestras.

El potencial de partida y el potencial final del ensayo son claramente diferentes en función de la muestra ensayada.

El potencial más bajo de todos los ensayos aparece en la muestra número 3 que es la que mostraba una microestructura acicular más gruesa, mientras que, por el contrario, la muestra número 7 que es la que presentaba la estructura acicular más fina, con posible formación de estructura martensítica  $\alpha'$  típica del estado bruto de fabricación, es la que tiene el potencial inicial y final más noble. El resto de muestras mientras tienen potenciales finales intermedios.

En la Figura 6.9, se muestra la influencia de la dirección de análisis de las muestras en las probetas número 6 y 7. Se muestran los registros de potencial de las secciones longitudinales y transversales en el plano X-Y, cuya dirección son paralelas a la dirección de construcción.

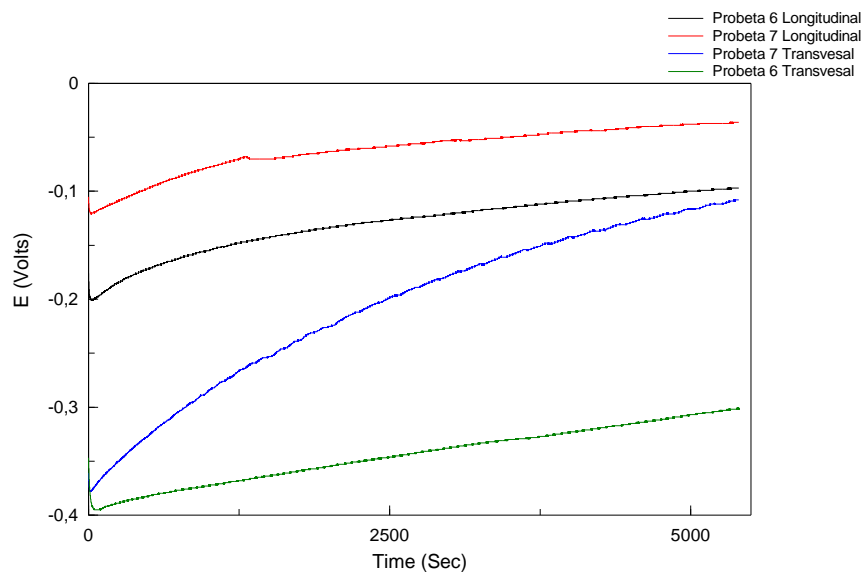


Figura 6.9. Registros de potencial a circuito abierto. Efecto de la sección de estudio longitudinal y transversal.

En ambas muestras se observa que las muestras transversales tienen potenciales similares más negativos que las muestras longitudinales.

En los registros de potencial de las probetas transversales se observa también que el potencial crece con el tiempo y lo hace a una velocidad mayor que en las secciones longitudinales. La muestra 7 sigue mostrando un potencial superior al de la muestra 6 y las diferencias son más notables que en las secciones longitudinales. Estas diferencias entre las secciones pueden asociarse a las diferencias microestructurales observadas entre las dos secciones, en el caso de las secciones longitudinales los granos mostraban una morfología alargada de tipo columnar como consecuencia del crecimiento de los granos en la dirección del gradiente térmico, mientras que en las secciones transversales los granos tienen una morfología más equiaxial al corresponder a la dirección de construcción de la pieza.

Finalmente, en la Figura 6.10, podemos observar el registro de potencial de las muestras de referencia, es decir, de las muestras de Ti6Al4V deformada plásticamente y la probeta de densificación completa obtenida por pulvimetalurgia.

**Universidad de Valladolid**

Al igual que en las muestras obtenidas por fabricación aditiva, el potencial crece al aumentar el tiempo de ensayo indicando que se forman capas pasivas en el medio de ensayo. El potencial inicial de la muestra deformada plásticamente es ligeramente más positivo, pero al final del ensayo es la muestra pulvimetalúrgica la que tiene un potencial más noble.

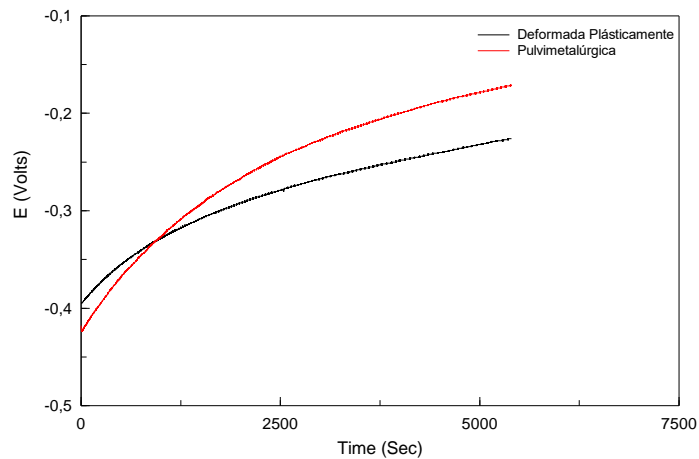


Figura 6.10. Potenciales de la muestra Deformada Plásticamente (DP) y pulvimetalúrgica (PM)

Finalmente, y a modo de conclusión, en la Figura 6.11, se pueden observar los potenciales obtenidos en todas las muestras analizadas. Todas las muestras obtenidas a partir de polvo tienen potenciales claramente más nobles que la deformada plásticamente lo que es indicativo de un mejor comportamiento frente a la corrosión desde el punto de vista termodinámico. Dentro de las muestras fabricadas a partir de polvos, es la muestra 7 con mayor contenido en fase martensítica y menor contenido en fase beta la que posee un comportamiento más noble. Por el contrario, la muestra 3 con estructura bifásica  $\alpha+\beta$  con láminas de mayor espesor es la que muestra potencial más negativo.

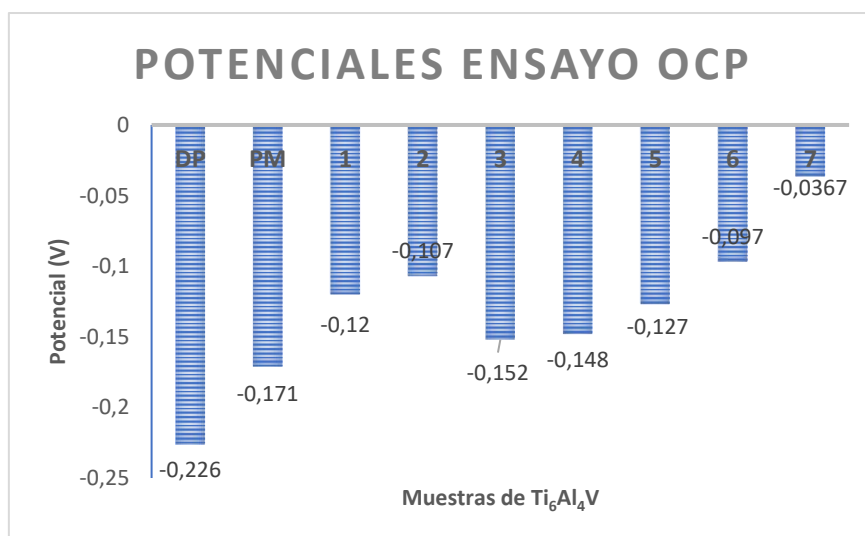


Figura 6.11. Potencias finales de las muestras de Ti6Al4V

### 6.6.2. Ensayo de polarización anódica (PA).

Se han realizado ensayos potenciodinámicos en medio fisiológico PBS desde un potencial inicial de 250 mV por debajo del potencial a circuito abierto hasta un potencial final de 1,5 voltios a una velocidad de barrido de 0,833mV/s. Los barridos de potencial correspondientes a las secciones longitudinales de las diferentes muestras se muestran en la Figura 6.12.

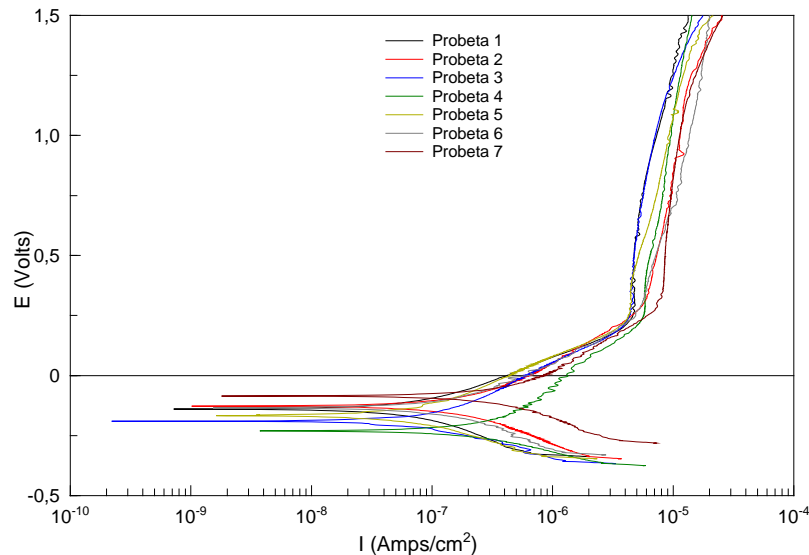


Figura 6.12. Curvas de polarización anódica de las muestras longitudinales obtenidas por fabricación aditiva

Todas las curvas de polarización anódica muestran similar morfología, tras el tramo catódico se observa una disminución brusca de la densidad de corriente que coincide con el potencial de corrosión, a partir de este potencial, se observa un aumento continuo de la densidad de corriente a medida que aumenta el potencial correspondiente con la zona de disolución anódica.

A partir de un valor de potencial que se sitúa para todas las muestras en aproximadamente 0,3 voltios, la densidad de corriente se estabiliza y se mantiene prácticamente constante hasta el final del ensayo a un potencial muy elevado de 1,5 voltios, que indica que todas las muestras alcanzan el estado pasivo y no aparece potencial de ruptura en ninguna de ellas, que nos hace indicar una muy buena resistencia a los procesos de corrosión localizada.

Todas las muestras registran valores de densidades de corriente muy bajos durante todo el barrido anódico lo que confirma un buen comportamiento frente a la corrosión también desde el punto cinético.

Se ha realizado un estudio cuantitativo mediante análisis de *Tafel* para calcular los valores de potencial de corrosión y densidad de corrosión, así como la determinación de la resistencia a la polarización a partir de la ecuación de *Stern-Geary*. Los datos obtenidos se muestran en la tabla adjunta.



Muestra	1	2	3	4	5	6	7
<b>E<sub>corr</sub> (V)</b>	-0,140	-0,124	-0,190	-0,230	-0,166	-0,134	-0,084
<b>I<sub>corr</sub> (A/cm<sup>2</sup>)</b>	8,4·10 <sup>-8</sup>	1,3·10 <sup>-7</sup>	9,1·10 <sup>-8</sup>	1,9·10 <sup>-7</sup>	9,7·10 <sup>-8</sup>	2,2·10 <sup>-7</sup>	2,7·10 <sup>-7</sup>
<b>R<sub>pol</sub> (Ω/cm<sup>2</sup>)</b>	4,7·10 <sup>5</sup>	2,3·10 <sup>5</sup>	3,7·10 <sup>5</sup>	1,3·10 <sup>5</sup>	4,8·10 <sup>5</sup>	2,6·10 <sup>5</sup>	0,9·10 <sup>5</sup>

Tabla 6.12-. Resultados del ensayo de PA para las muestras de Ti6Al4V del corte de sección longitudinal.

Entre las diferentes muestras se observan ligeras diferencias en los valores de potencial de corrosión como también se constató en el ensayo de potencial a circuito abierto, también en este caso la muestra número 7 con estructura bruto de fabricación (“as-built”) es la que presenta un potencial más positivo. Por el contrario, las muestras 3 y 4 son las que presentan valores más negativos.

En cuanto a los valores de densidad de corrosión directamente proporcional a la velocidad de corrosión en la mayoría de las muestras se registran valores muy bajos en el rango de 10<sup>-8</sup> A/cm<sup>2</sup>, siendo la muestra 7 la que presenta una densidad de corriente ligeramente superior al resto. En buena correlación con estos resultados la muestra 7 es la que presenta los valores de resistencia a la polarización ligeramente inferiores al resto todas ellas en el rango de 10<sup>5</sup>Ω/cm<sup>2</sup>.

Dada la elevada anisotropía microestructural que presentan las muestras procesadas por fabricación aditiva, también se han realizado los ensayos de polarización anódica sobre algunas secciones transversales (paralelas al plano de construcción de la muestra). En la Figura 6.13, se adjuntan los barridos anódicos de la muestra 7 correspondientes a las sección longitudinal y transversal.

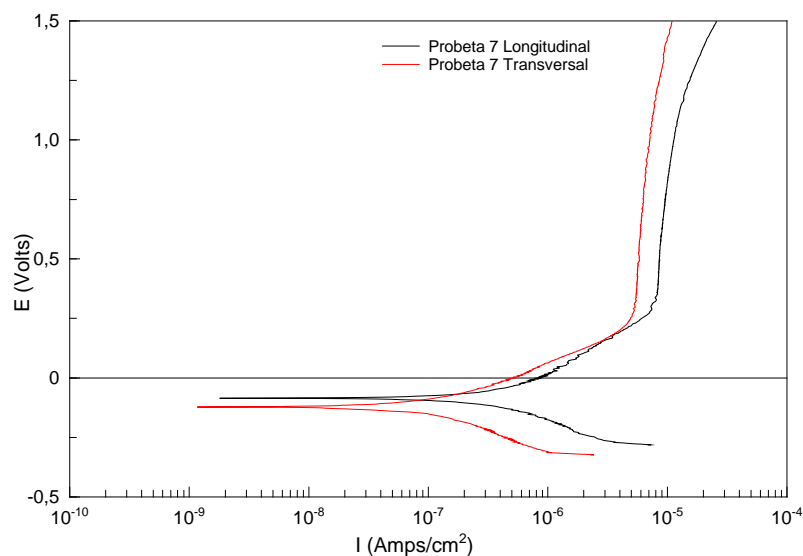


Figura 6.13. Ensayo PA sobre las sección transversal y sección longitudinal de las probetas número 6 y 7.

Las curvas potenciodinámicas de las dos secciones coinciden en cuanto a morfología, si bien el barrido correspondiente a la sección transversal aparece ligeramente desplazado hacia potenciales algo más negativos y menores densidades de corriente, especialmente en el rango pasivo. La estructura equiáxica característica de la probeta paralela a la dirección de construcción podría explicar este desplazamiento.

Finalmente se han realizado los ensayos de polarización anódica sobre las muestras de Ti6Al4V fabricadas por conformado por deformación plástica y por pulvimetalurgia. La Figura 6.14. nos muestra las curvas de ensayo obtenidas y en la Tabla 6.12.se incluyen los resultados del análisis de *Tafel* realizado.

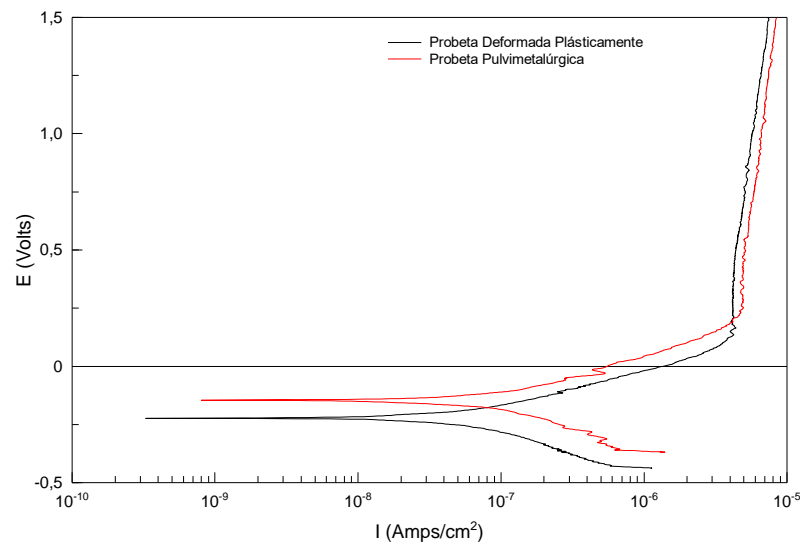


Figura 6.14. Curvas de Polarización Anódica de las muestras de Referencia

La morfología de las curvas de polarización anódica coincide con la observada en las muestras obtenidas por técnicas de impresión 3D. La muestra conformada por deformación plástica presenta un potencial de corrosión más negativo que el de la muestra obtenida por pulvimetalurgia, pero con una densidad de corrosión ligeramente menor, lo que sugiere una menor velocidad de corrosión. La resistencia a la polarización de la muestra conformada por deformación plástica es del mismo orden de magnitud que las obtenidas en las muestras obtenidas a partir de polvos aunque ligeramente más alta.

Muestra	E <sub>corr</sub> (V)	I <sub>corr</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	R <sub>Pol</sub> (Ω/cm <sup>2</sup> )
DP	-0,223	8.9·10 <sup>-8</sup>	6,35·10 <sup>5</sup>
PM	-0,145	9.2·10 <sup>-8</sup>	4,2·10 <sup>5</sup>

Tabla 6.12. Resultados Análisis de Tafel de las muestras deformadas plásticamente y pulvimetalúrgicas

Para explicar estas diferencias tenemos que tener en cuenta que la composición de los polvos no coincide exactamente con el de la pieza conformada por deformación plástica y mucho más importante la presencia de cierta cantidad de poros que, aunque sea baja aumenta el área de muestra expuesta al medio de ensayo.

Por otra parte, la microestructura dual de tamaño de grano fino y equiáxico ligeramente deformada también puede explicar estas diferencias. Por otra parte, aunque la microestructura de la probeta obtenida por pulvimetalurgia convencional es claramente diferente a la laminar que presentan la mayoría de las probetas obtenidas por fabricación aditiva, la muestra pulvimetalúrgica tiene potencial y densidad de corrosión, así como densidad de capa pasiva similares a las de las muestras obtenidas por técnicas de fabricación aditiva mediante fusión por láser.

De los resultados anteriormente expuestos podemos concluir que algunas de las muestras fabricada mediante AM y sometidas posteriormente a tratamientos térmicos de acondicionamiento tienen un comportamiento anódico similar o incluso mejor que las muestras conformadas por deformación plástica a pesar de su inherente porosidad y estructura laminar. La Figura 6.15. muestra de forma comparativa algunas de las muestras fabricadas mediante AM y la probeta deformada plásticamente, la zona de disolución es menor en el caso de las probetas obtenidas por fabricación aditiva, aunque la muestra deformada plásticamente tiene una pasividad más estable.

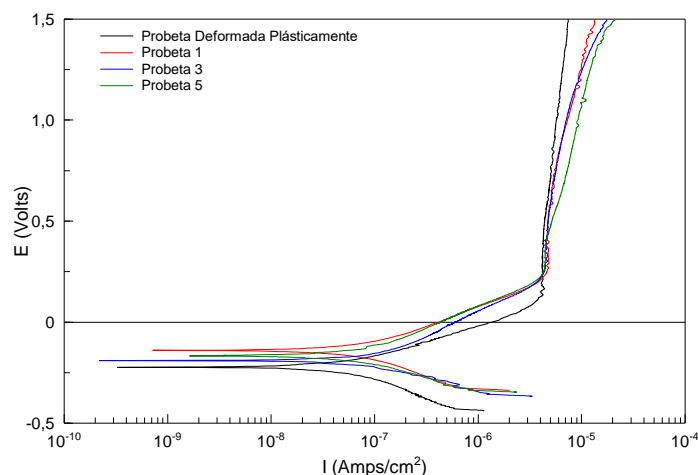


Figura 6.15. Curvas de polarización anódica de las muestras de Ti6Al4V fabricadas mediante AM y la muestra referencia

A pesar del diferente comportamiento cinético de las muestras obtenidas por fusión de lecho de polvo respecto a la deformada plásticamente en todas las muestras se observa una alta resistencia a la corrosión localizada, en ninguno de los casos se ha observado potencial de picaduras y la observación de las muestras obtenidas al final del ensayo revelan una microestructura libre de disoluciones locales o picaduras; tan sólo en las muestras más porosas se observa un ligero ataque a los poros y a las inclusiones no metálicas visibles en algunas de las muestras. ( Ver Tabla 6.13)

Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
Muestra 4	Muestra 5	Muestra 6
Muestra 7	Deformada Plásticamente	Pulvimetalúrgica

Tabla 6.13. Resultados Análisis de Tafel de las muestras deformadas plásticamente y pulvimetalúrgicas.

### 6.6.3. Ensayo de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Se ha realizado un ensayo de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) sobre las diferentes muestras en el medio de ensayo fisiológico PBS tras una primera fase de estabilización del potencial a circuito abierto. Los resultados obtenidos se muestran a continuación en forma de los diagramas de Nyquist y de Bode.

La Figura 6.16. nos muestra el diagrama de Nyquist de las siete muestras longitudinales obtenidas por fabricación aditiva. En todos los casos se observa un semicírculo incompleto cuyo radio se relaciona con la resistencia a la polarización del material. Los materiales de semicírculo mayor son los que presentarían una mayor resistencia a la corrosión, es decir las probetas número 1,3 y 5, que, además, son las que mostraban una menor velocidad de corrosión y una mayor resistencia a la polarización en los ensayos de polarización anódica.

Por el contrario, las muestras menos resistentes a la corrosión serían la de menor radio, en este caso las probetas número 4 y 7 que son las que micro estructuralmente

presentaban un mayor contenido de fase martensítica y se observaba un desplazamiento de las curvas de polarización anódica hacia densidades de corriente más elevadas lo que confirmaría su mayor susceptibilidad ante los procesos de corrosión localizada.

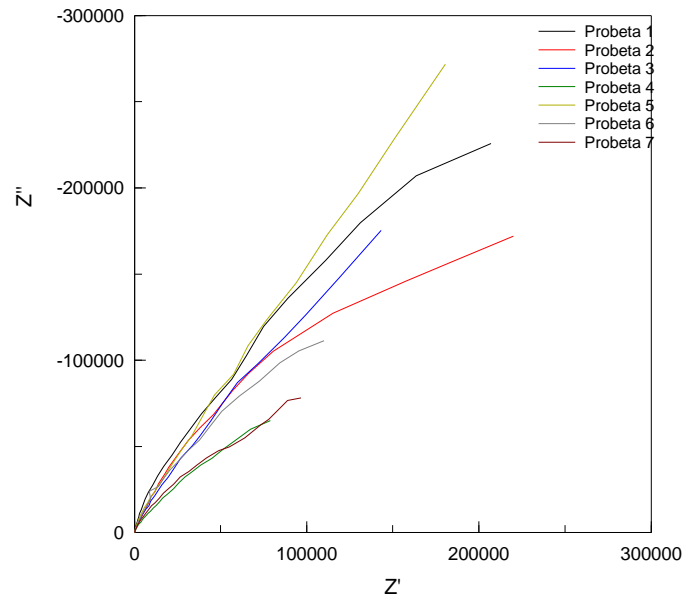


Figura 6.16. Diagrama de Nyquist de las muestras fabricadas mediante AM

Estas mismas conclusiones pueden obtenerse a partir de los diagramas de Bode de la Figura 6.17, en ellos se registra el módulo de impedancias y el desfase entre la intensidad y el voltaje en función de la frecuencia.

Se observa que todas las muestras presentan módulos de impedancias similares en la región de altas frecuencias, lo cual es lógico ya que este se corresponde con la resistencia del electrolito que es el mismo en todos los ensayos. Después de este tramo horizontal se observa un claro aumento del módulo de impedancias con la disminución de la frecuencia de tipo lineal y finalmente en la zona de altas frecuencias el módulo de impedancias es ligeramente superior para las muestras 1 y 5 y menor para las muestras 6 y 7, lo que indica una mayor resistencia de las primeras y una mayor susceptibilidad a la corrosión en las segundas.

Con respecto al desfase se observa que todas las muestras tienen un comportamiento similar, el ángulo de desfase va desplazándose a valores más negativos a medida que disminuye la frecuencia hasta alcanzar un valor máximo que en todos los casos se encuentra en torno a  $-75^\circ$  y después disminuye ligeramente en la zona de altas frecuencias. Los valores más negativos son también observables en las probetas 1 y 5 mientras que las muestras 6 y 7 tienen por el contrario ángulo de desfases menores.

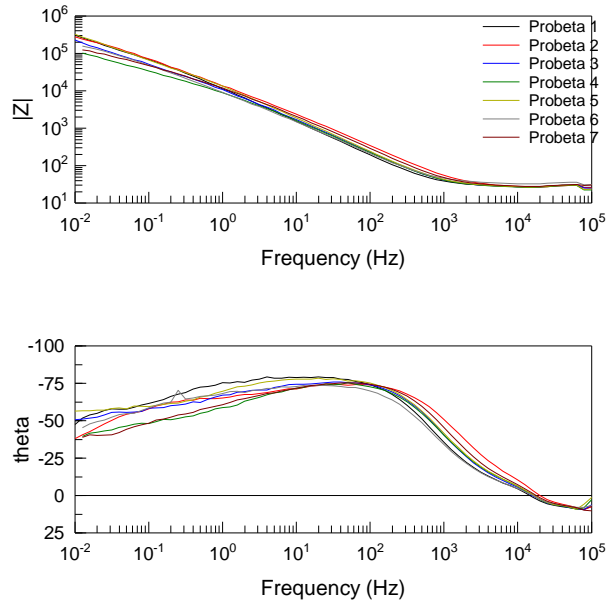


Figura 6.17. Diagramas de Bode de las muestras fabricadas por AM

También se han realizado los ensayos de EIS sobre las secciones transversales de las probetas 6 y 7 que son las que han mostrado un peor comportamiento electroquímico con objeto de conocer la posible importancia de la anisotropía microestructural de las probetas procesadas por SLM en la resistencia a la corrosión. En la Figura 6.18 se muestran los diagramas de Nyquist y Bode obtenidos en los que podemos observar que la sección transversal, paralela a la dirección de construcción de la pieza, posee un radio de semicírculo ligeramente mayor y también un módulo de impedancias ligeramente superior en la región de alta frecuencias lo que se traduce en un mejor comportamiento frente a la corrosión.

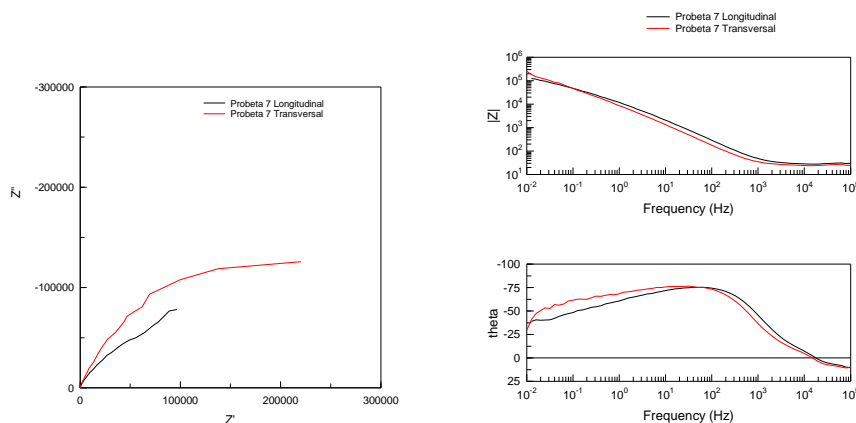


Figura 6.18. Diagramas de Nyquist y Bode de la muestra 7 con corte longitudinal y transversal

En la Figura 6.19 se muestran los resultados de los ensayos realizados sobre las probetas deformada plásticamente y pulvimetalúrgica. Podemos comprobar que los

diagramas de Nyquist y de Bode obtenidos son muy similares entre sí y similares a los obtenidos en las muestras procesadas por fabricación aditiva.

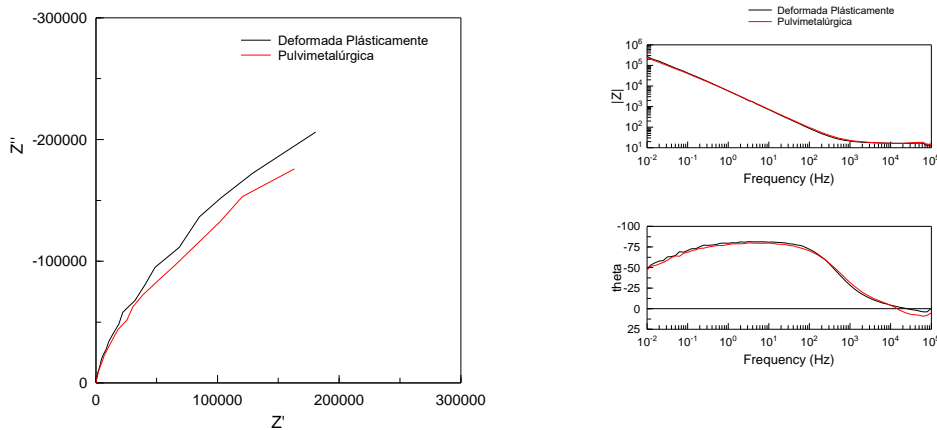


Figura 6.19. Diagramas de Nyquist y Bode de las muestras pulvimetalúrgicas y deformada plásticamente

Finalmente, y a modo de conclusión se realiza una comparativa entre las muestras obtenidas por fabricación aditiva que han dado los mejores resultados en cuanto a módulo de impedancias y se comparan con las muestras pulvimetalúrgica y deformada plásticamente.

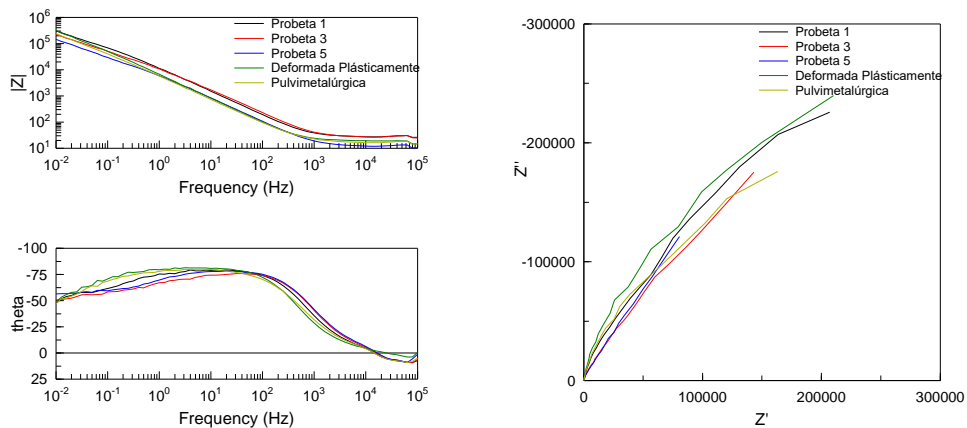


Figura 6.20. Diagramas de Nyquist y Bode de las muestras fabricadas por AM

En la Figura 6.20, observamos que la muestra 1 fabricada por SLM tiene un diagrama de Nyquist muy similar al de la probeta deformada plásticamente de mayor resistencia a la transferencia electrónica que la muestra pulvimetalúrgica que muestra un comportamiento similar al observado en la muestra número 2.

Esto también coincide con un mayor valor del módulo de impedancias en la región de bajas frecuencias para estas muestras que en buena correlación con los ensayos de polarización anódica son las que presentan una mayor resistencia a la corrosión.

## 6.7. Recubrimiento de Hidroxiapatita.

Una vez que se ha corroborado el buen comportamiento frente a la corrosión de las muestras obtenidas por fabricación aditiva se pensó en mejorar su comportamiento biofuncional a través de la realización de un tratamiento superficial de hidroxiapatita.

Para conseguir este revestimiento se han seguido dos estrategias. En primer lugar se ha seguido el método biomimético que consiste en sumergir la muestra en un medio de ensayo durante xx días a temperatura de 37°C y observar la formación de la capa sobre la superficie de la muestras mediante microscopía electrónica de barrido. En una segunda estrategia se ha realizado el revestimiento mediante electrodeposición utilizando una solución rica en fosfato de calcio y posterior tratamiento químico para conseguir la capa de sobre la superficie de las muestras que es analizada mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

### 6.7.1. Recubrimiento de Hidroxiapatita mediante métodos biomiméticos.

Siguiendo el método experimental de preparación de las disoluciones explicado en el capítulo 5.6.1, se han sumergido en una disolución de Hidroxiapatita 3 muestras de Ti6Al4V (muestra número 1, muestra número 3, muestra número 7), una muestra de Ti6Al4V deformada plásticamente y por último, muestra pulvimetalúrgica de Ti6Al4V.

Después de haber dejado las muestras sumergidas durante 30 días en el medio de hidroxiapatita, no vemos que se haya formado un recubrimiento homogéneo y de color blanquecino característico de la Hidroxiapatita en las superficies de las muestras como se aprecia en la Figura 6.21.



Figura 6.21. Muestra de Ti6Al4V después del método biomimético de deposición de HA.

Como este método de deposición no ha dado lugar a un recubrimiento de Hidroxiapatita, vamos a utilizar otro método de deposición de HA mediante técnicas electroquímicas y así, poder conseguir el recubrimiento de HA sobre las muestras de Ti6Al4V.



## 6.7.2. Recubrimiento de Hidroxiapatita mediante deposición electroquímica.

### 6.7.2.1. Análisis de la Hidroxiapatita a través de Difracción Rayos X.

Se realizó un estudio de difracción de rayos X sobre la sección superficial de la muestra número 7 sobre la que se había realizado una deposición de hidroxiapatita. Los resultados se incluyen en la Figura 6.22.

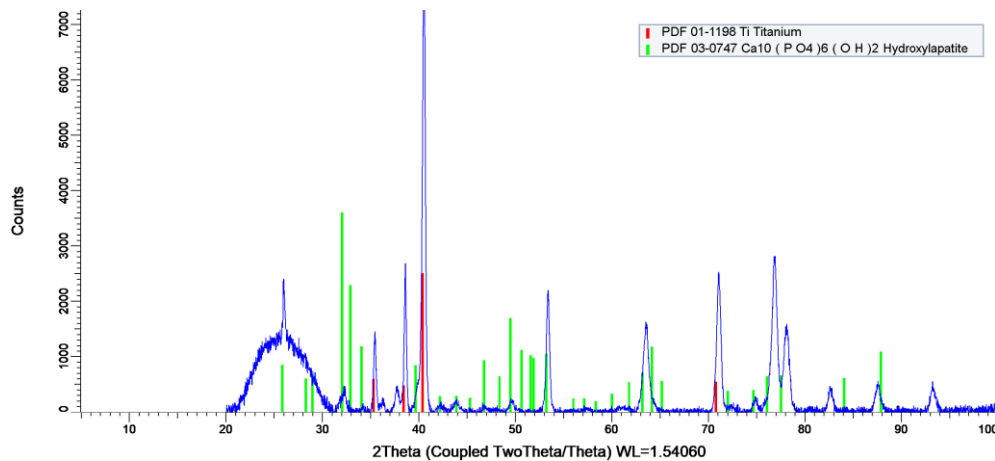


Figura 6.22. Diagrama de difracción de rayos X para el recubrimiento de Hidroxiapatita sobre el sustrato de la muestra número 7 de Ti6Al4V

Se observan claramente los picos correspondientes al sustrato de la aleación de Ti6Al4V, que por supuesto, coinciden con los ya comentados en la caracterización microestructural de la muestra 7, Figura 6.23. Se trata de titanio fase  $\alpha$  hexagonal que tal y como se muestra aparece ligeramente desplazado a ángulos ligeramente más altos por la presencia de vanadio y aluminio.

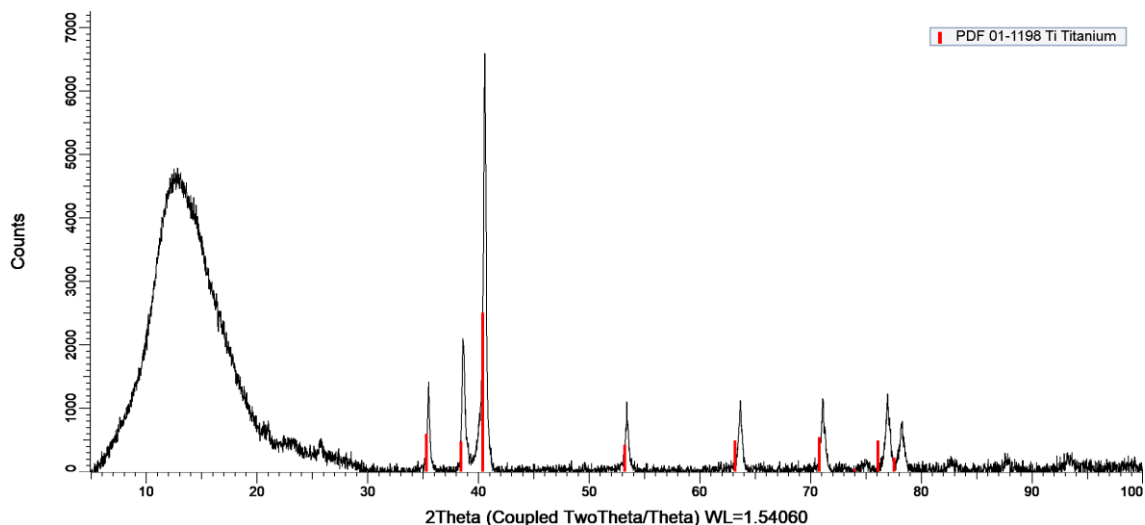


Figura 6.23. Diagrama de difracción de rayos X para la muestra número 7 de Ti6Al4V

Además, los picos correspondientes a la hidroxiapatita también son visibles, como muestra el espectro de la Figura 6.24, con lo que podemos concluir que realmente la capa depositada superficialmente sobre la muestra se corresponde con el fosfato de Ca de fórmula  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .

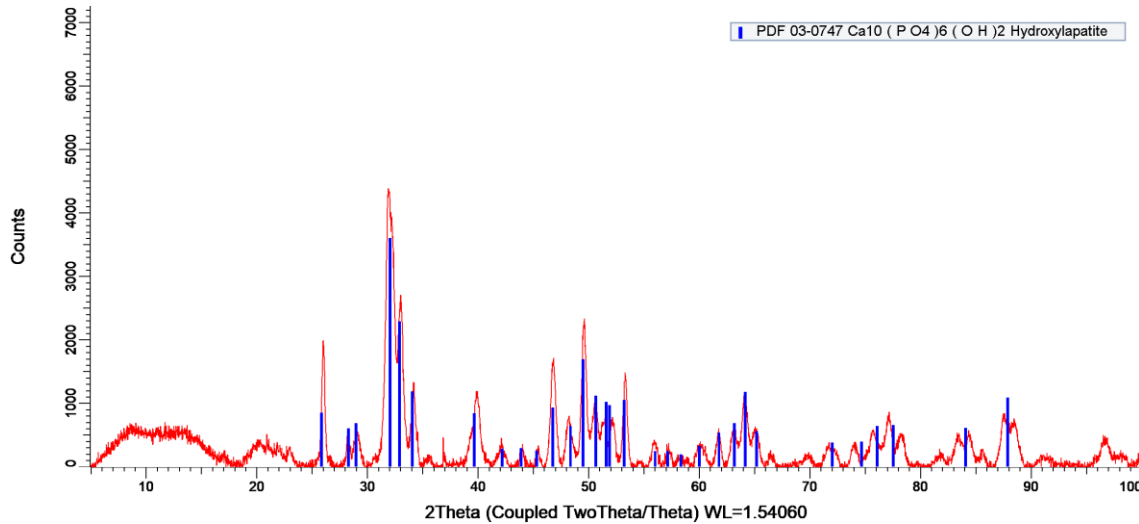


Figura 6.24. Diagrama de difracción de rayos X para el recubrimiento de Hidroxiapatita sobre el sustrato de la muestra de Ti6Al4V.

Por tanto podemos concluir que con este método hemos conseguido depositar sobre la superficie de las muestras una capa de hidroxiapatita de formulación similar a la del hueso cortical lo que podría favorecer el comportamiento biofuncional del implante. Los revestimientos superficiales han sido también analizados mediante microscopía electrónica de barrido, los resultados se exponen a continuación.

### 6.7.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

#### 6.7.3.1.1. Muestra Pulvimetalúrgica.

Visualmente se aprecia una capa blanca de bastante espesor sobre la superficie de la muestra.

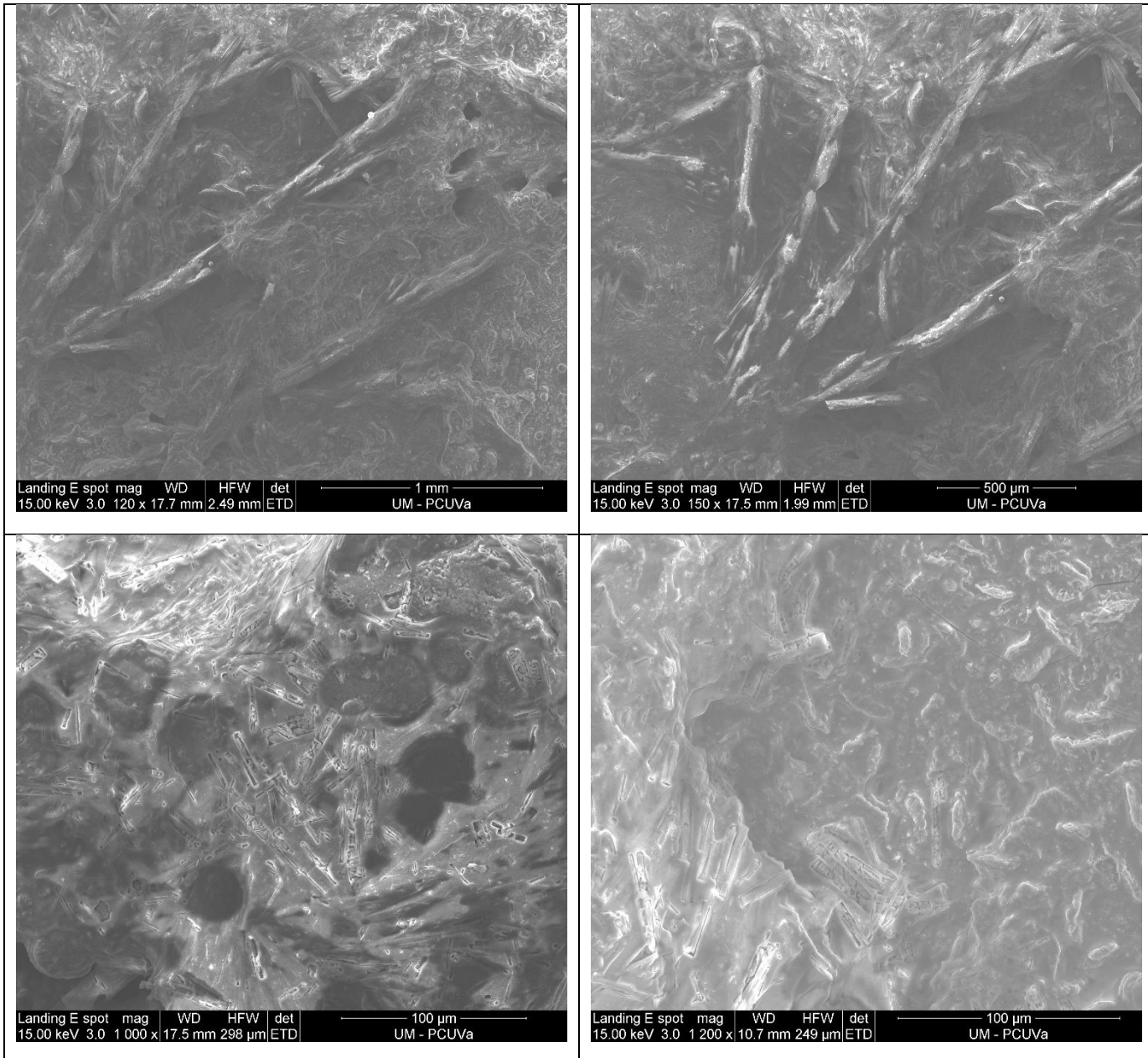


Figura 6.25. Deposición de Hidroxiapatita sobre el sustrato de la muestra de Ti6Al4V pulvimetalúrgica.

A bajos aumentos se observa una estructura bastante irregular, se observan filamentos de gran tamaño que unen las diferentes regiones que tienen un aspecto más granular. A mayores aumentos se aprecian formas en forma de bastoncillos de reducido tamaño y otras de morfología más gruesa tipo placa con formas más alargadas. Por último, se realizó un EDS general:

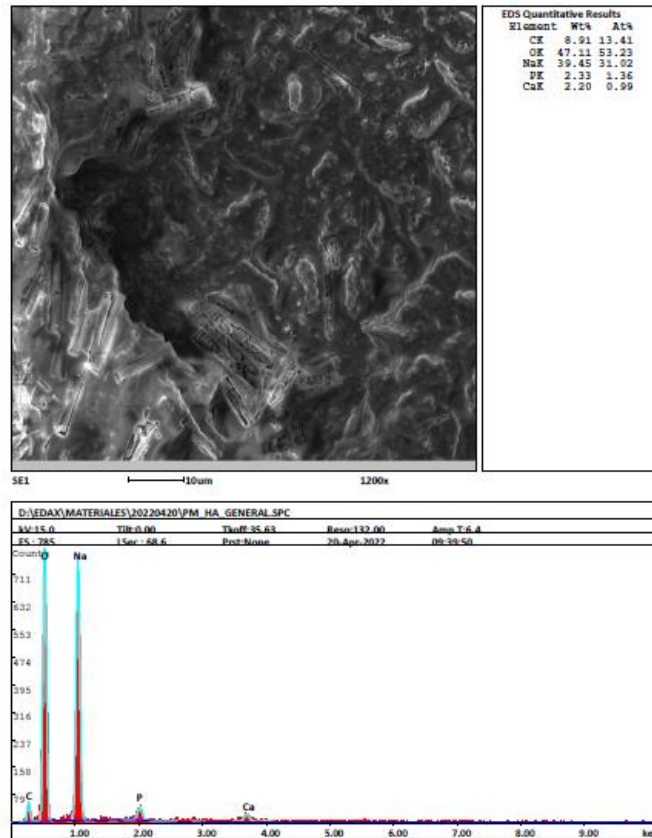


Figura 6.26. EDS general del recubrimiento de Hidroxiapatita sobre el sustrato de Ti6Al4V pulvimetalurgico.

Se trata claramente de fosfatos, pero son fosfatos con presencia de sodio en vez de calcio. La razón de ello es que para aumentar la fuerza iónica en la disolución se adicionó cloruro de sodio que ha podido hacer que se formen estos fosfatos de sodio en lugar de calcio.

Además, se realizaron dos EDS puntuales a mayores: en el primero, los bastoncillos eran más cortos y con un contenido en fósforo mucho mayor que en la relación de estequiometría calculada para crear las disoluciones que se utilizan en la deposición de hidroxiapatita; y en el segundo, sobre los bastoncillos más externos, pudimos observar que se trataba del espectro fundamental de un fosfato de sodio. En este EDS, no se observa en este caso el calcio.

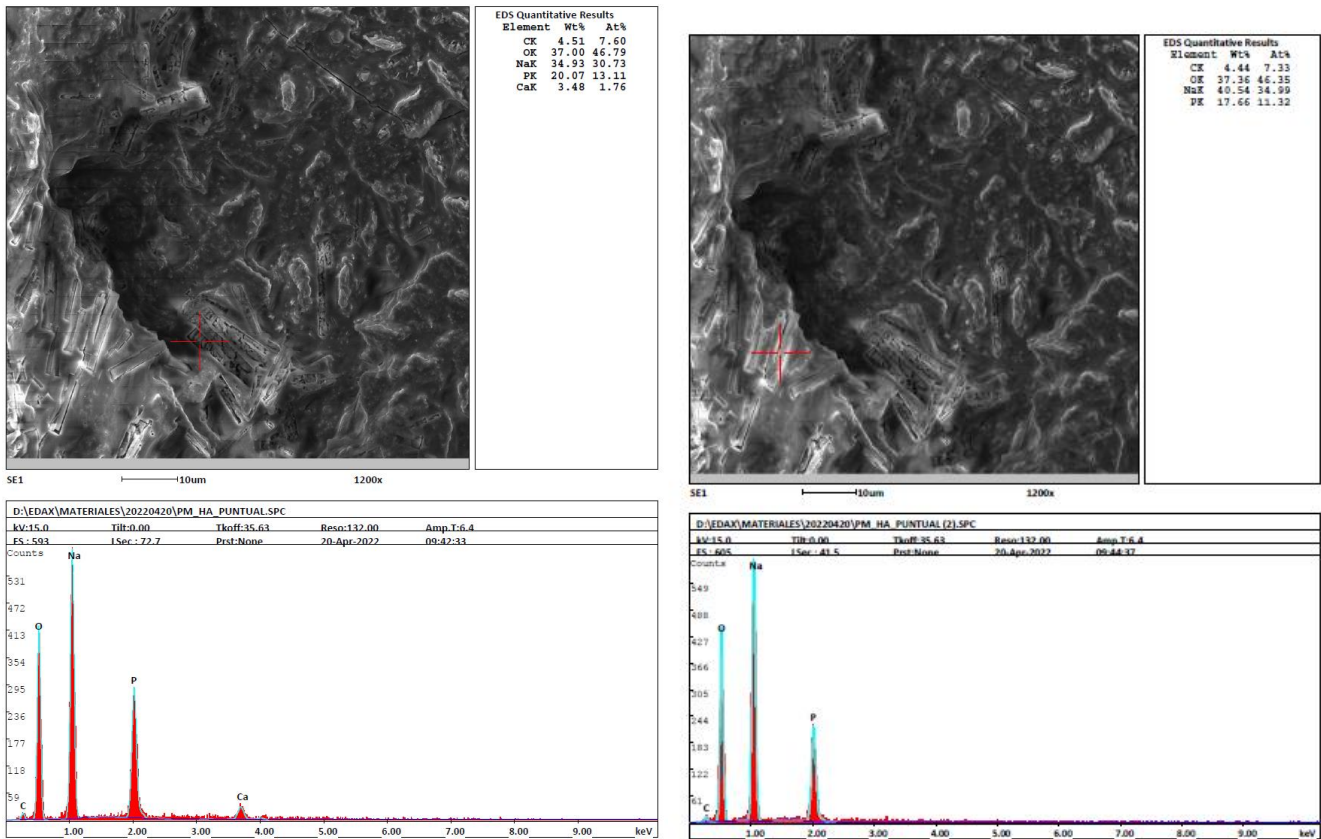
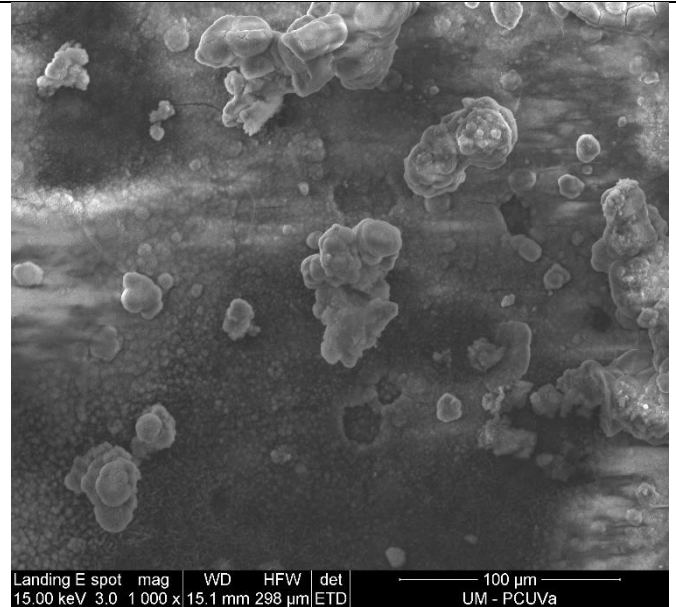
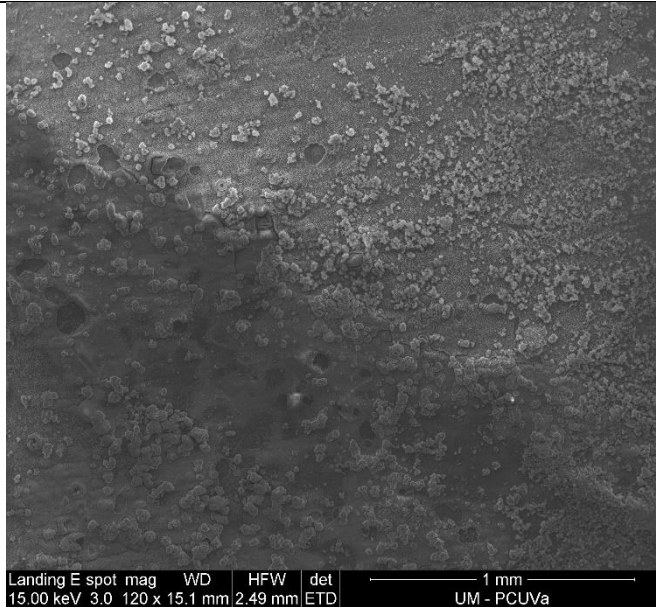


Figura 6.27. Análisis EDS puntual del recubrimiento de Hidroxiapatita sobre el sustrato de Ti6Al4V pulvimetalúrgico

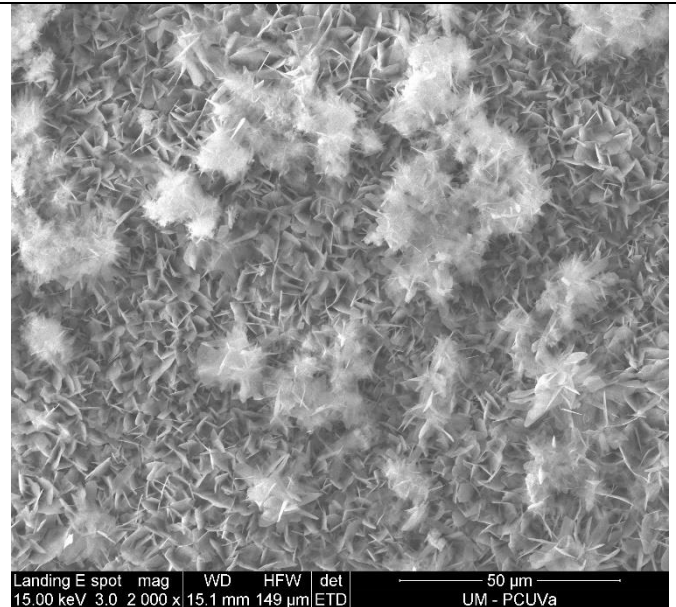
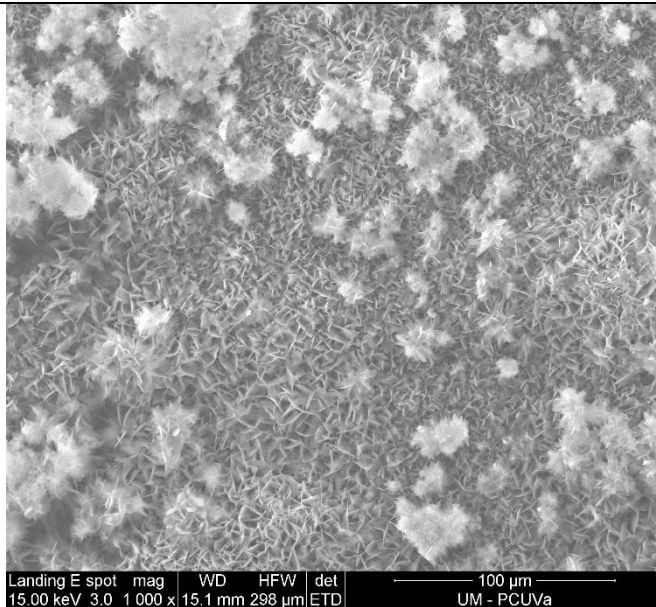
### 6.7.2.2. Muestra Deformada plásticamente.

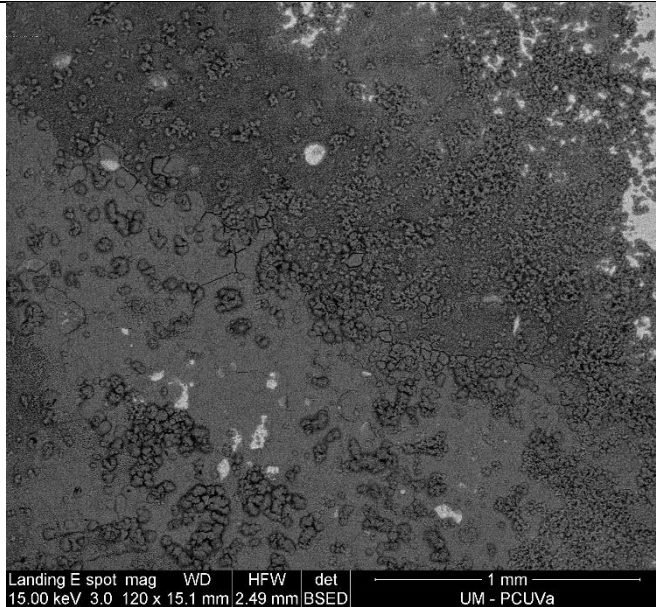
En este caso y para todos los siguientes se decidió eliminar el cloruro de sodio que se había añadido a mayores en el ensayo de la muestra pulvimetalúrgica ya que no se había conseguido el objetivo previsto en relación a la formación de fosfato de calcio. En las micrografías de la Figura 6.28, se observa un aspecto claramente diferente, no se observan los bastoncillos ni las estructuras fibrosas observadas en la muestra tratada con sodio. Hay dos zonas ligeramente distintas: una de ellas más plana de aspecto más regular en la que se observan bordes de grano (Figura 6.28 micro 2); y la segunda, donde se observa que han crecido agregados de mayor volumen (Figura 6.28 micro 3 y 4). Las micrografías Figura 6.28 micro 5 y 6 son las mismas superficies obtenidas con el detector de electrones retrodispersados.



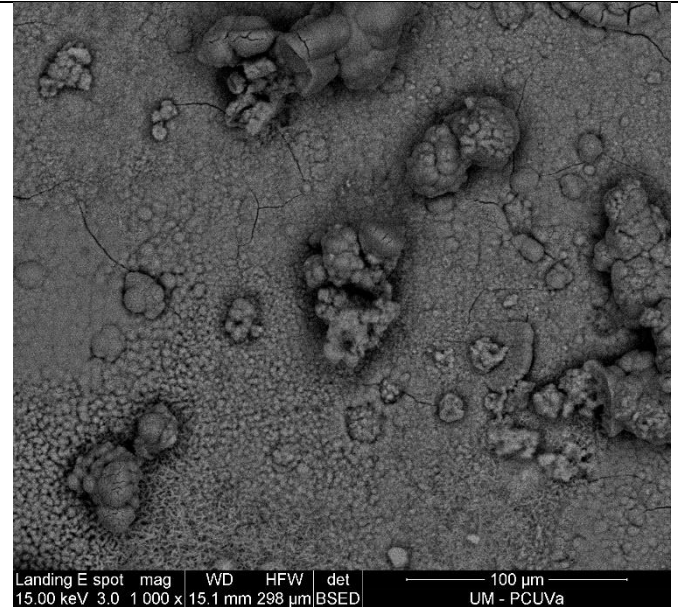
Micrografía número 1

Micrografía número 2





Micrografía número 5



Micrografía número 6

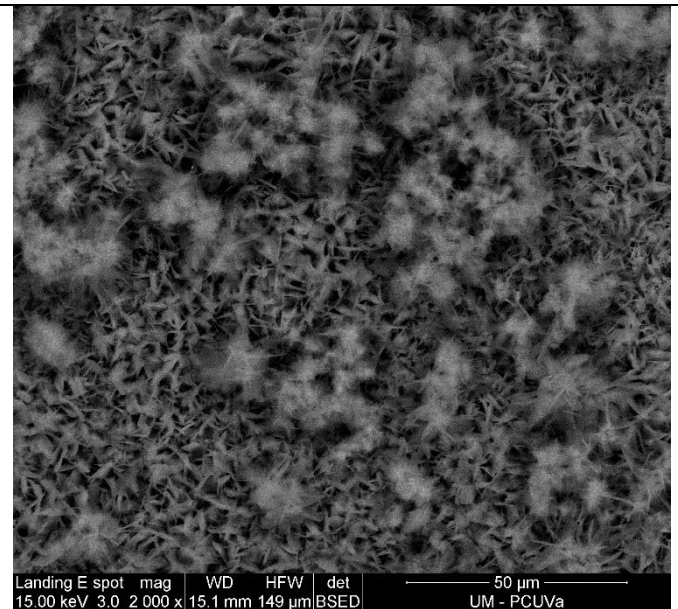
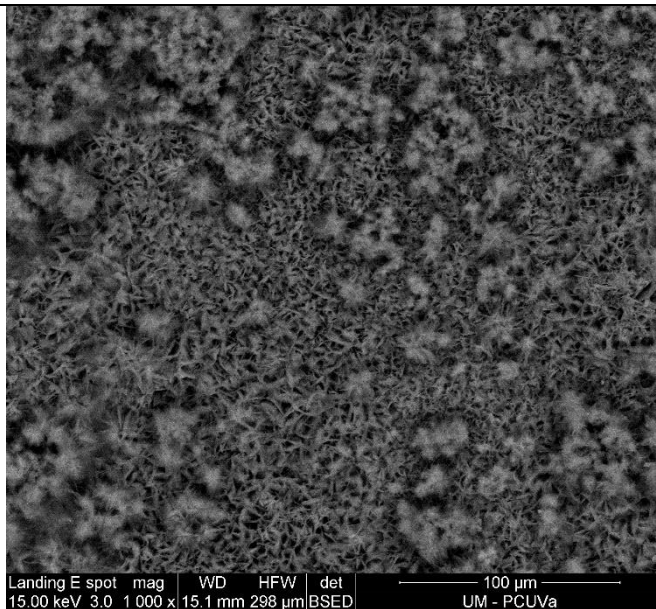


Figura 6.28. Deposición de Hidroxiapatita sobre el sustrato de la muestra de Ti6Al4Vdeformada plasticamente.

En la micro 2 correspondiente a la zona plana se observa que también hay agregados pero que han crecido menos que en otras zonas, indicando cierta irregularidad. El EDS general de esta zona se puede apreciar en la Figura 6.29.

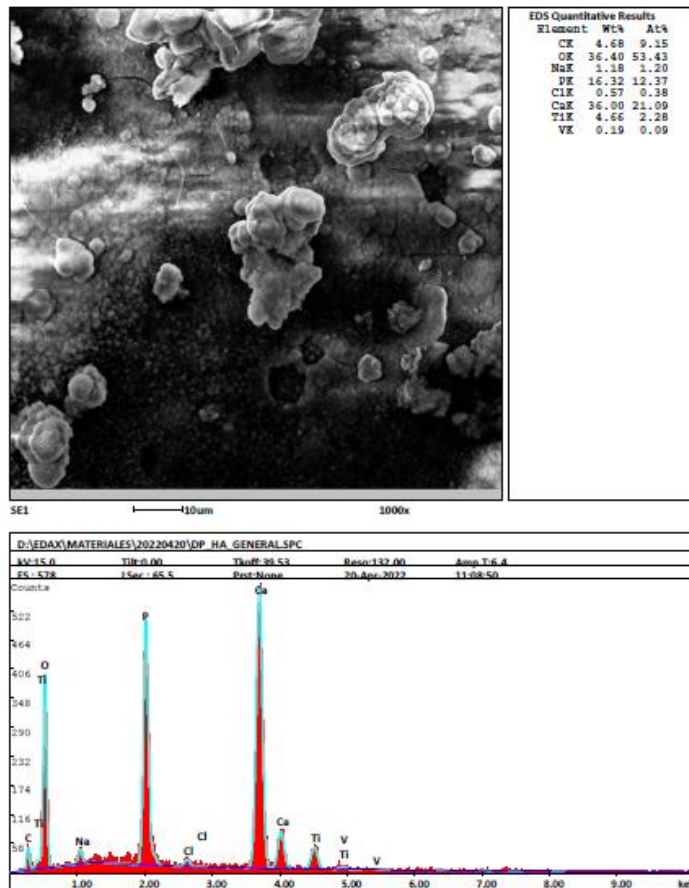


Figura 6.29. Análisis de EDS general para la muestra de Ti6Al4V deformada plásticamente.

A diferencia del caso de la muestra pulvimetalúrgica, se observan los picos del sustrato de las muestras (titanio y vanadio) lo que indica que el espesor de la capa de deposición de HA es claramente menor. Con respecto al revestimiento disminuye muchísimo la cantidad de sodio y aumenta claramente la cantidad de calcio que ahora ya es el elemento mayoritario, la relación calcio/fosforo es en este caso es muy alta del orden de 2,2.

Se observa también cloro residual lo que podría indicar que la muestra no ha sido suficientemente lavada y no se ha eliminado el cloruro de sodio que también se ha podido formar.

Se hicieron otros dos EDS puntuales sobre uno de los agregados, Figura 6.30.



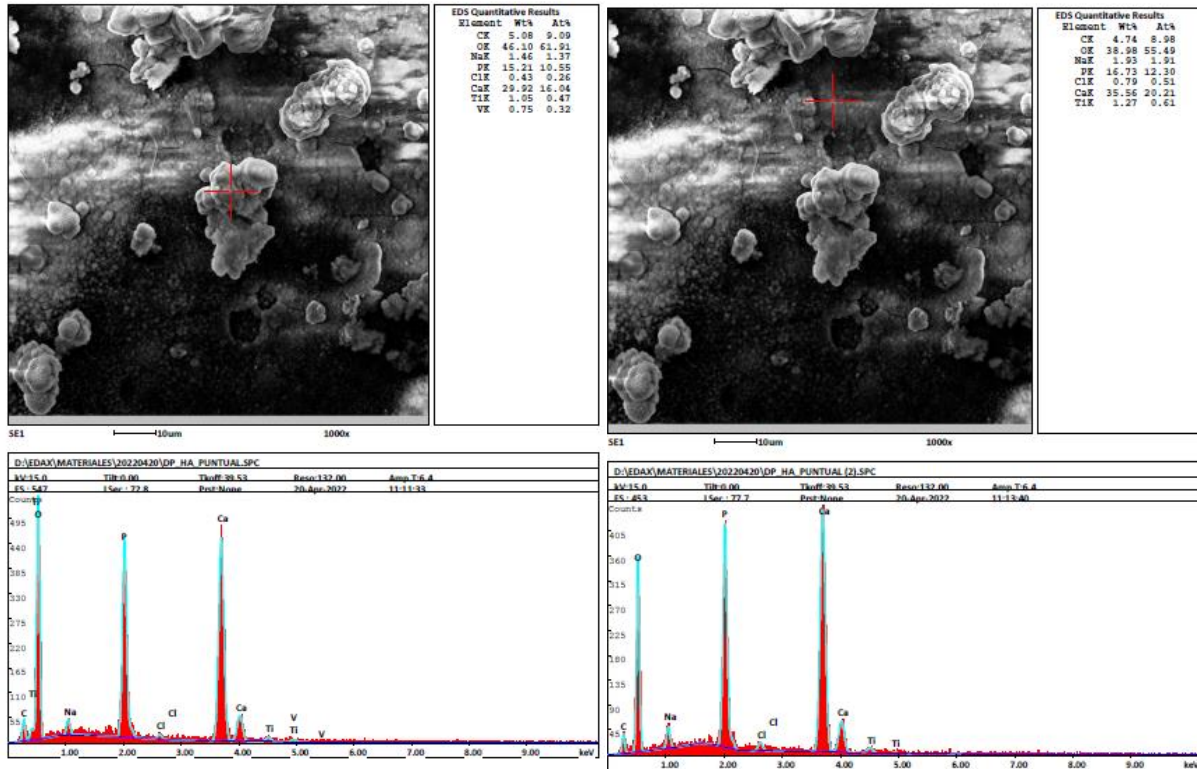


Figura 6.30. Análisis de EDS generales sobre varias zonas concretas de la muestra deformada plásticamente.

En el primero de todos, la relación Ca/P sigue muy elevada del orden de 1,96 y en el sustrato se ve algo menos ya que los agregados tienen mayor espectro, el resto de elementos es similar, excepto el oxígeno claramente más elevado.

En el segundo EDS, se hizo otro análisis puntual sobre la matriz, en esta es posible ver las láminas de la otra zona, pero son más finas y planas. El resultado es similar, ya que la relación Ca/P también es muy cercana a 2 y la cantidad de sodio, cloro y oxígeno claramente menor.

Se hicieron dos análisis EDS puntuales sobre la zona con láminas y agregados. (Ver Figura 6.31).

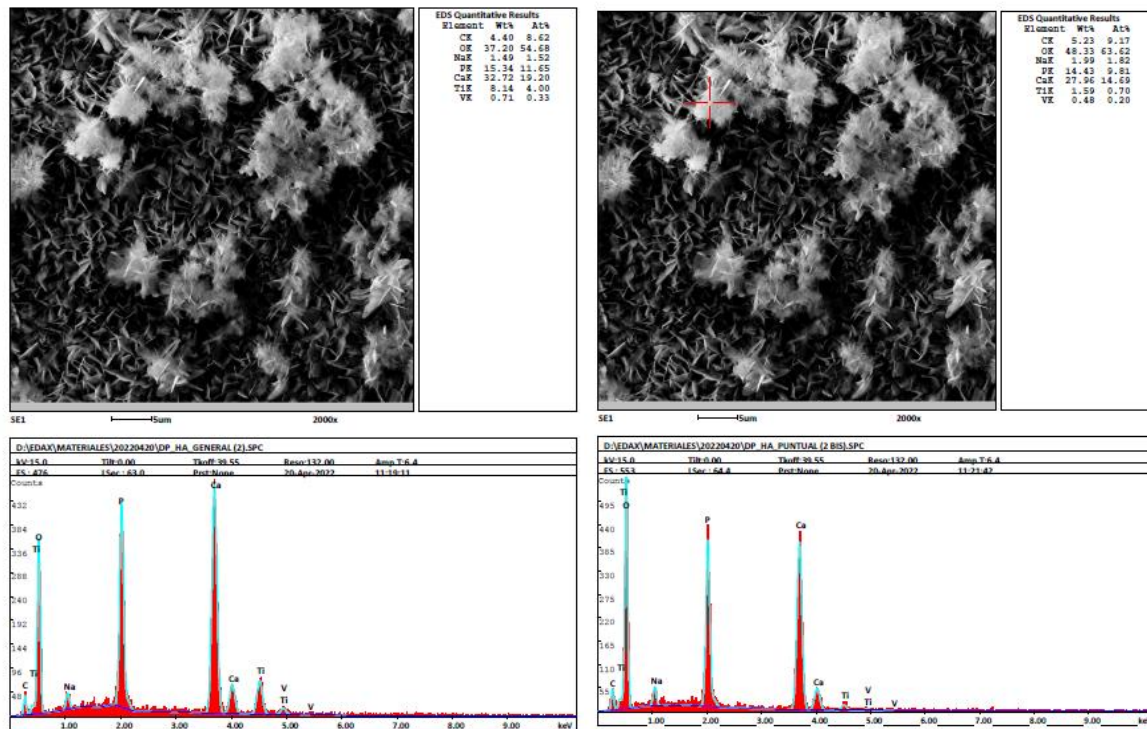
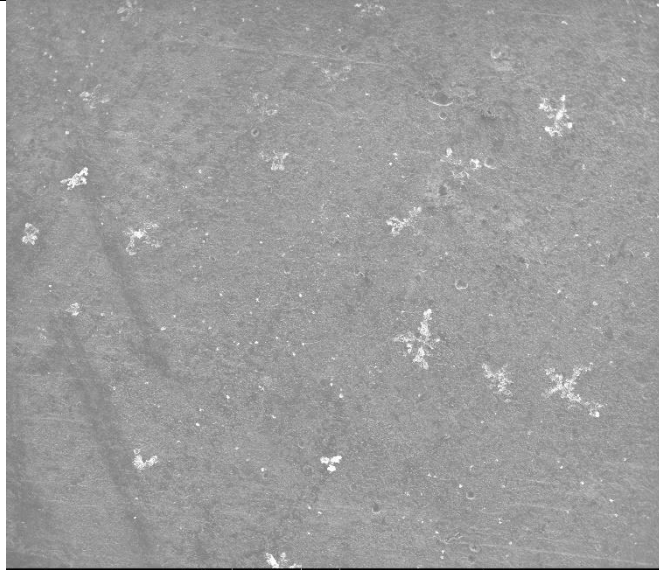


Figura 6.31. Análisis de EDS puntuales en la zona de agregados de la muestra deformada plásticamente

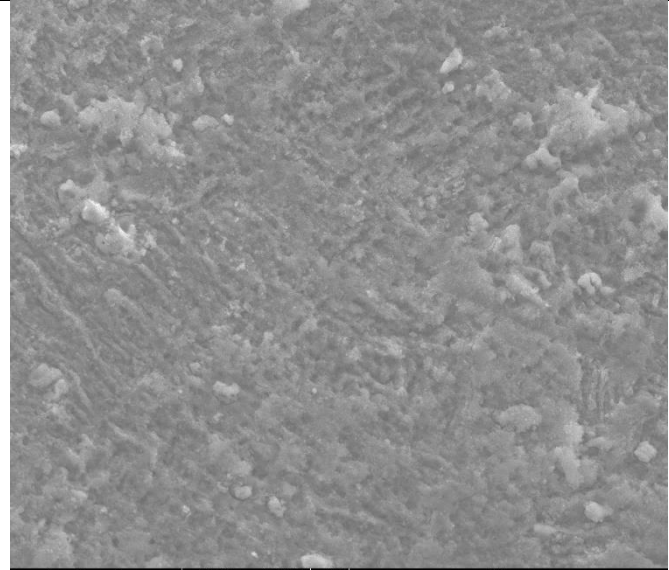
A pesar de que el aspecto es diferente la relación O/Ca/P es muy parecida y parece algo más fina que la zona anterior, ya que se aprecia más el sustrato de titanio. En la Figura 6.31, se aprecia como sube mucho el oxígeno como ya había pasado en los otros agregados y por consiguiente, baja la respuesta del titanio al ser de mayor espesor la capa del recubrimiento. También se modifica la relación Ca/P que ahora es más baja, en concreto de 1,93.

### 6.7.2.3. Muestra número 1 fabricada mediante AM.

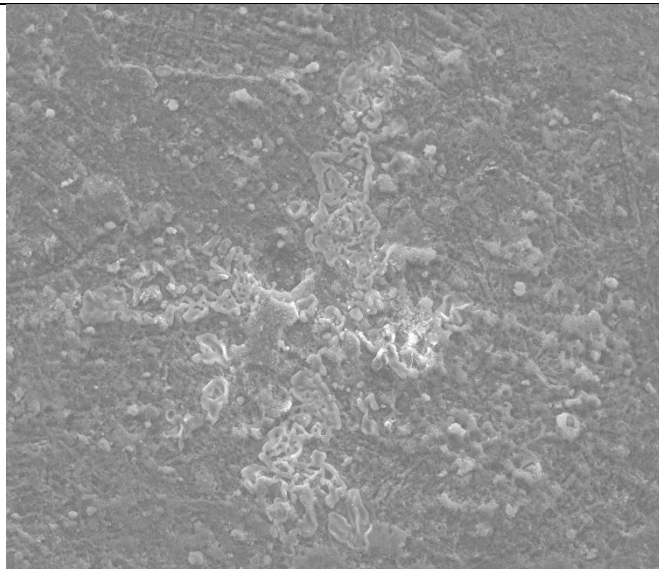
Visualmente, en la Figura 6.32 se observa una superficie mucho más ennegrecida y no se aprecia la capa blanca característica homogénea de los recubrimientos de Hidroxiapatita, aunque tiene zonas puntuales blanquecinas. Se trata de la muestra número 1 de Ti6Al4V a la que se le han realizado un tratamiento superficial de electro pulido.



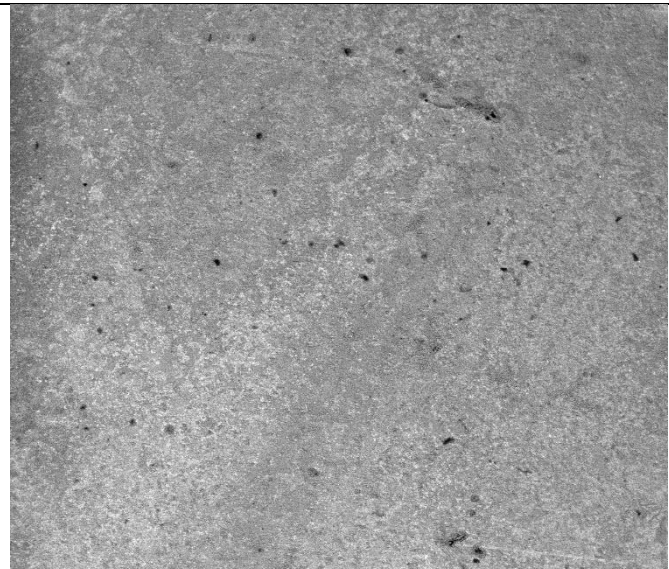
Landing E spot mag WD HFW det  
15.00 keV 3.0 120 x 11.6 mm 2.49 mm ETD  
1 mm  
UM - PCUVa



Landing E spot mag WD HFW det  
15.00 keV 3.0 2 000 x 11.6 mm 149 µm ETD  
50 µm  
UM - PCUVa



Landing E spot mag WD HFW det  
15.00 keV 3.0 1 000 x 11.6 mm 298 µm ETD  
100 µm  
UM - PCUVa



Landing E spot mag WD HFW det  
15.00 keV 3.0 120 x 11.6 mm 2.49 mm BSED  
1 mm  
UM - PCUVa

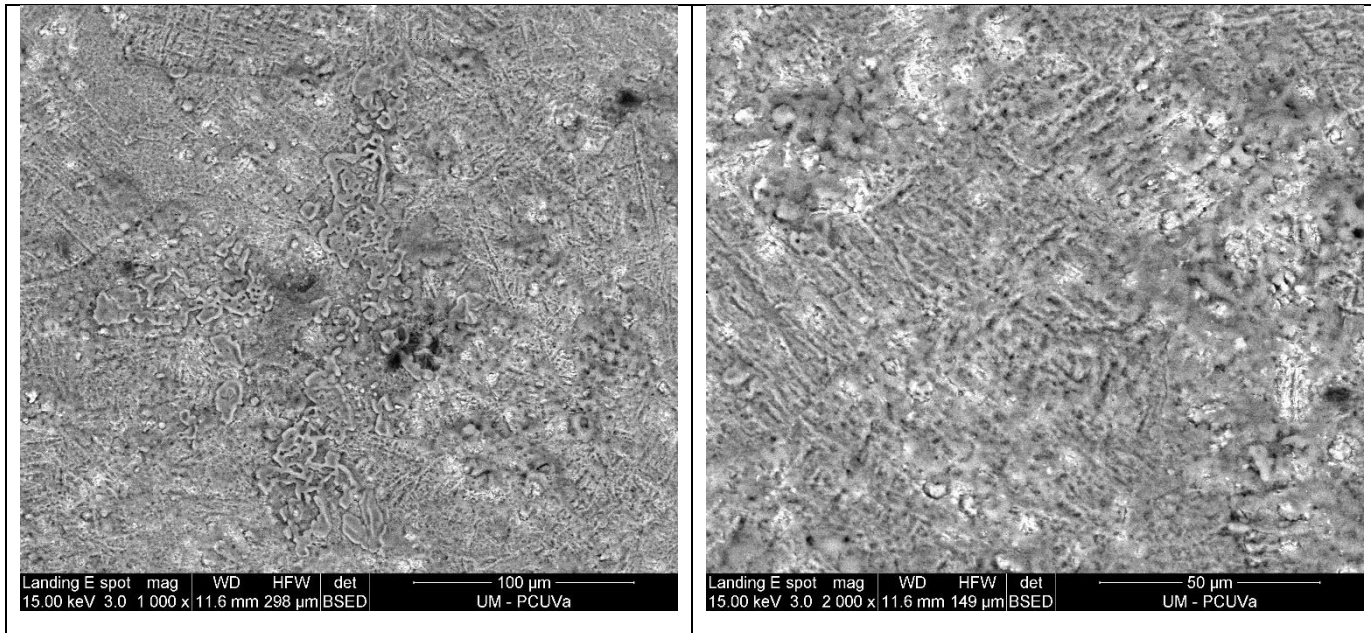


Figura 6.32. Micrográficas SEM del recubrimiento de HA en la muestra número 1 de Ti6Al4V

En la Figura 6.32 se observa una matriz más homogénea dentro de la cual hay algunos agregados más voluminosos.

Se hace un EDS general de toda la muestra, cuyos resultados se muestran en la Figura 6.33.

Se observa mucho más el sustrato que en otros casos, se ve la superficie con claridad de la muestra compuesta de titanio, aluminio y vanadio, lo que indica que la capa que se ha formado es de menor espesor. También vemos, que sale mucho oxígeno y titanio, por lo que se podría haber formado óxido de titanio mayoritariamente y algo de hidroxiapatita. También podemos ver los fosfatos formados por sodio y cloro. Las cantidades de calcio y fósforo se reducen mucho con respecto a las muestras anteriores, aunque la relación calcio/fósforo se mantiene muy alta superior a 1,67.

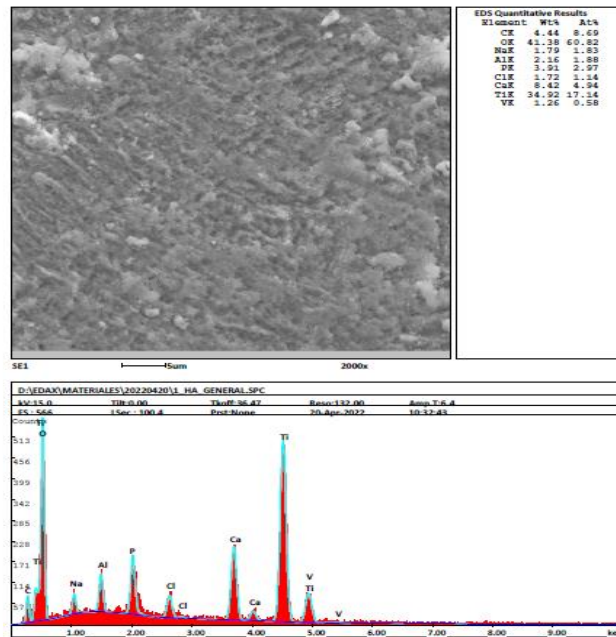


Figura 6.33. Análisis EDS general de toda la muestra 1 de Ti6Al4V

Se hace un EDS sobre una región puntual de la muestra 1, en este caso el espectro si parece corresponder a la hidroxiapatita, pero se sigue observando mucho más el sustrato que en la muestra deformada plásticamente. (Ver Figura 6.34)

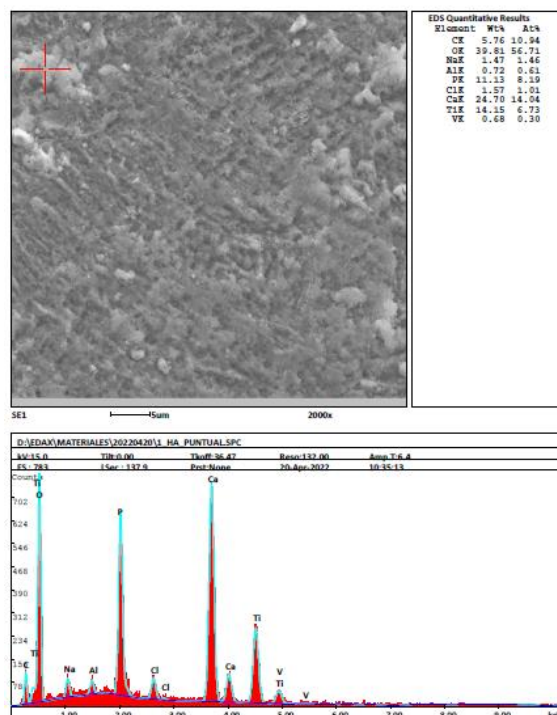


Figura 6.34. Análisis EDS puntual de la muestra 1 de Ti6Al4V

También podemos apreciar que sube mucho la cantidad de calcio y fósforo y baja mucho la señal del titanio, pero todavía el oxígeno está en valores muy altos y se ven

Universidad de Valladolid

todos los elementos de la aleación del sustrato. La relación calcio / fósforo sigue superior a 2 en masa.

A continuación, se hace el análisis puntual en otra región en la que han crecido algunos agregados con formas vermiculares que de acuerdo con la composición corresponden a la sal común. (Ver Figura 6.35)

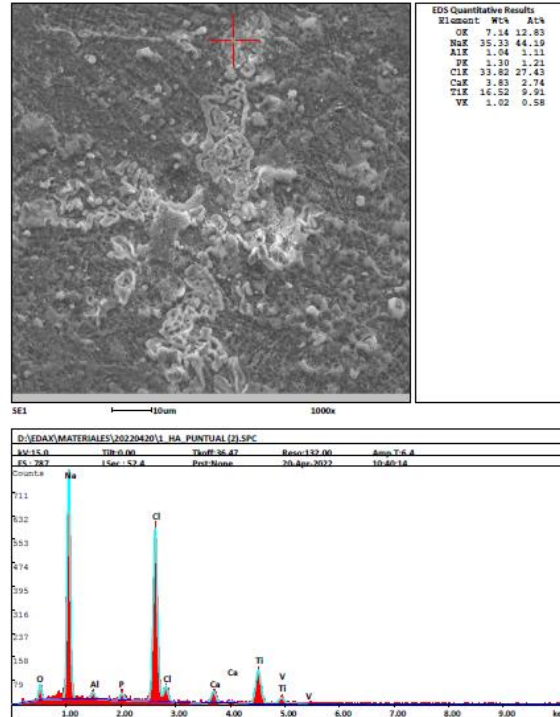
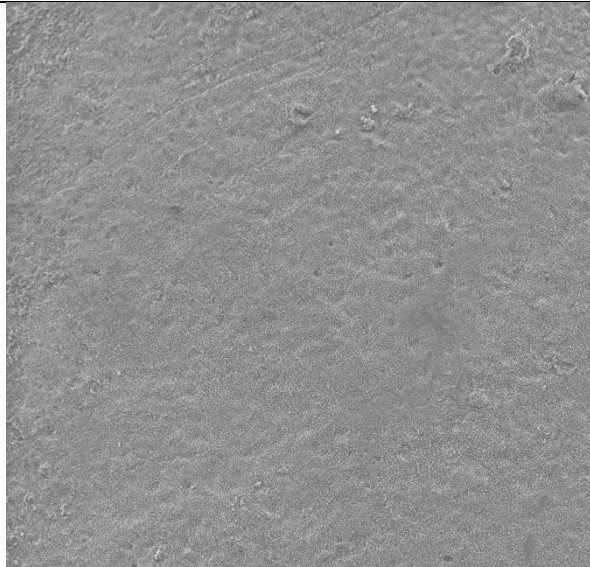


Figura 6.35. Análisis EDS puntual en zona de agregados de la muestra 1 de Ti6Al4V

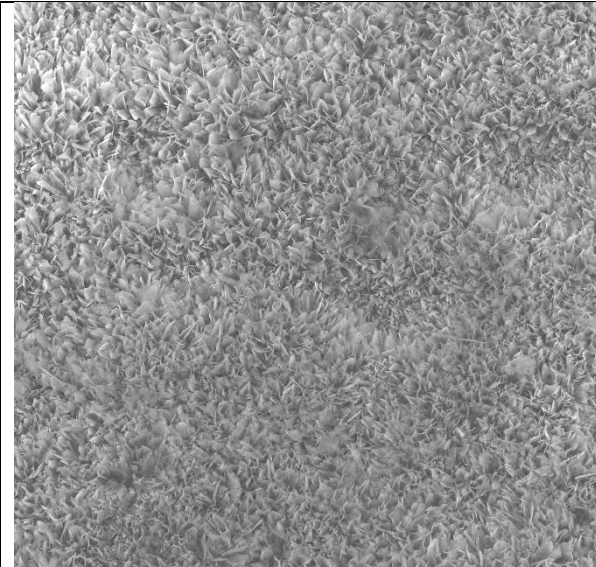
En este caso, el sodio puede provenir de la última etapa del proceso de deposición de la hidroxiapatita, en la que realizábamos un baño de NaOH con el objetivo de formar la capa de hidroxiapatita.

#### 6.7.2.4. Muestra número 3 fabricada mediante AM.

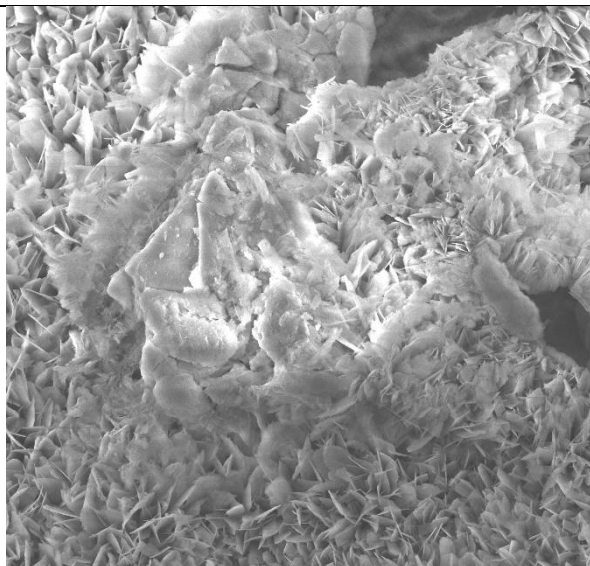
La muestra número 3, a diferencia de la muestra número 1, no tiene el tratamiento superficial de electropulido brillante característico. Debido al tratamiento térmico de post fabricación, esta muestra presenta la microestructura bifásica más gruesa de todas las muestras analizadas.



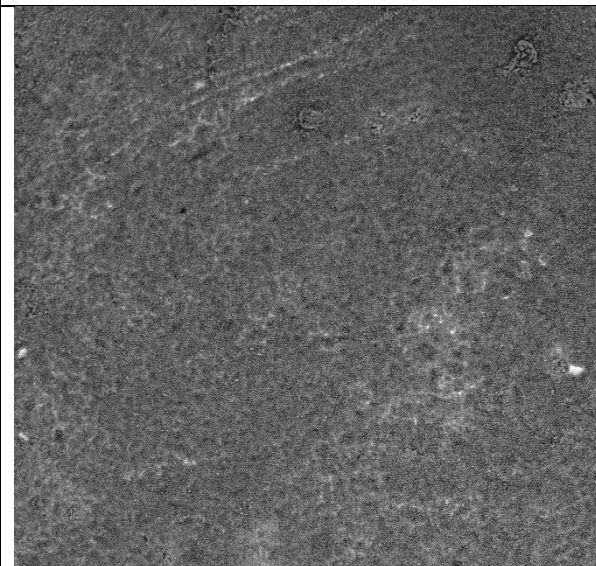
Landing	E spot	mag	WD	HFW	det	1 mm
15.00 keV	3.0	120 x	12.4 mm	2.49 mm	ETD	UM - PCUVa



Landing	E spot	mag	WD	HFW	det	100 μm
15.00 keV	3.0	1 000 x	12.9 mm	298 μm	ETD	UM - PCUVa



Landing	E spot	mag	WD	HFW	det	50 μm
15.00 keV	3.0	2 000 x	12.9 mm	149 μm	ETD	UM - PCUVa



Landing	E spot	mag	WD	HFW	det	1 mm
15.00 keV	3.0	120 x	12.4 mm	2.49 mm	BSED	UM - PCUVa

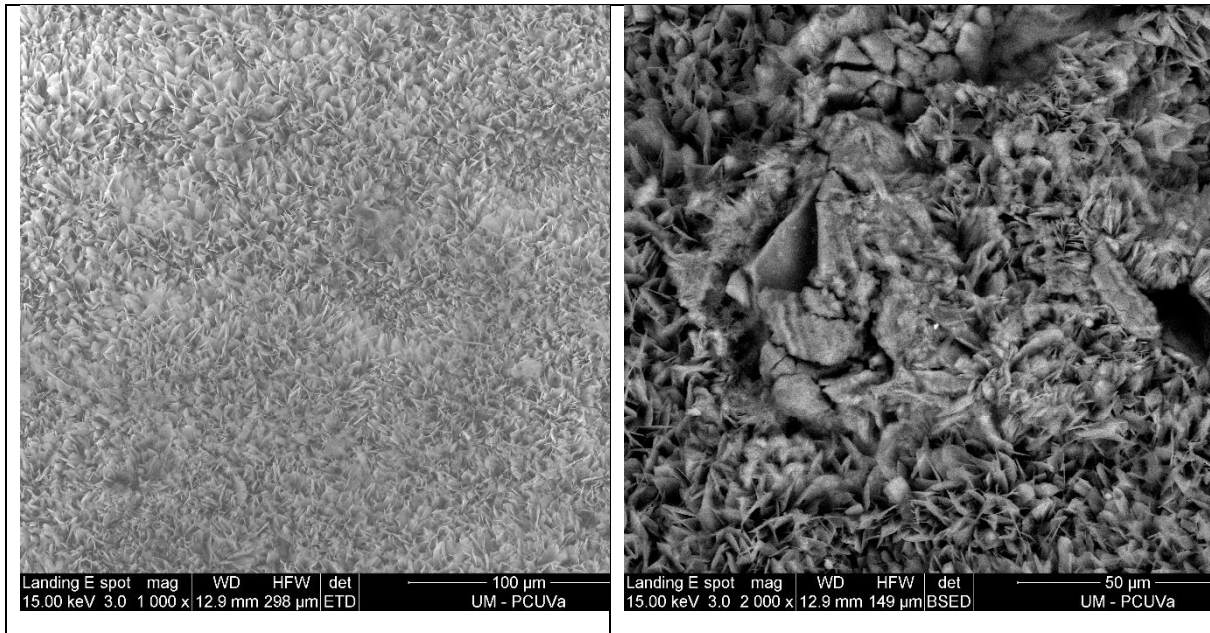


Figura 6.36. Micografías SEM de la muestra número 3 de Ti6Al4V.

En la Figura 6.36, se ve que la muestra presenta una estructura mucho más homogénea que el resto de ellas a bajos aumentos. A mayores aumentos, se aprecia un crecimiento en forma de laminillas muy finas que son mayoritarias, aunque también hay agregados más gruesos.

Se realiza un EDS general de la zona de las láminas que es la zona principal de la muestra y la mayoritaria, obteniéndose fósforo y calcio como elementos mayoritarios. También hay oxígeno y los elementos del sustrato se observan mucho menos que en la muestra 1, lo que indica que la capa es de mayor espesor. Por último, se sigue observando NaCl pero con una cantidad menor. La relación Ca/P es muy cercana a 2, por encima de la estequiométrica.



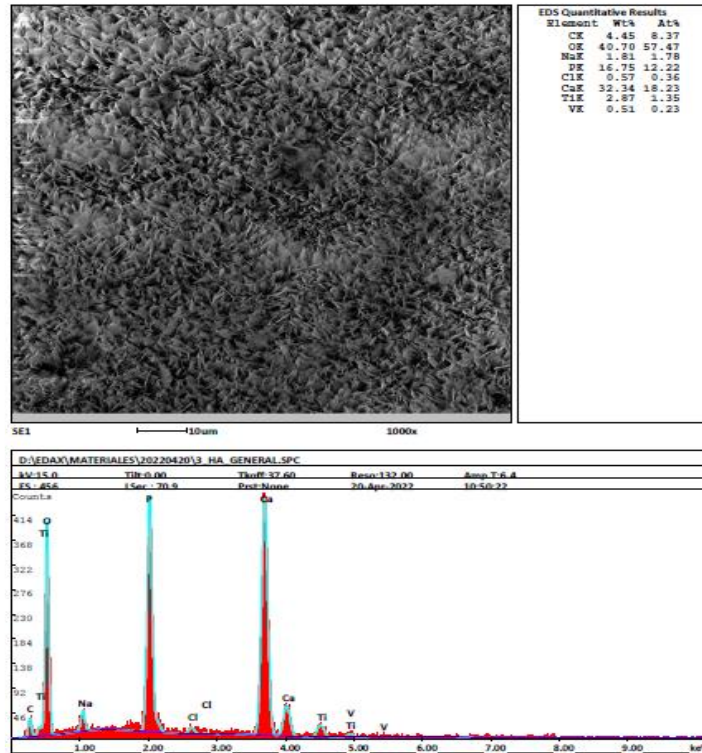


Figura 6.37. Análisis EDS general de la zona de láminas de la muestra 3 de Ti6Al4V

A continuación, se realiza un EDS puntual en una de las zonas en las que presenta mayores agregados más gruesos, pero que, a mayores aumentos, también se aprecia que tiene una estructura laminar.

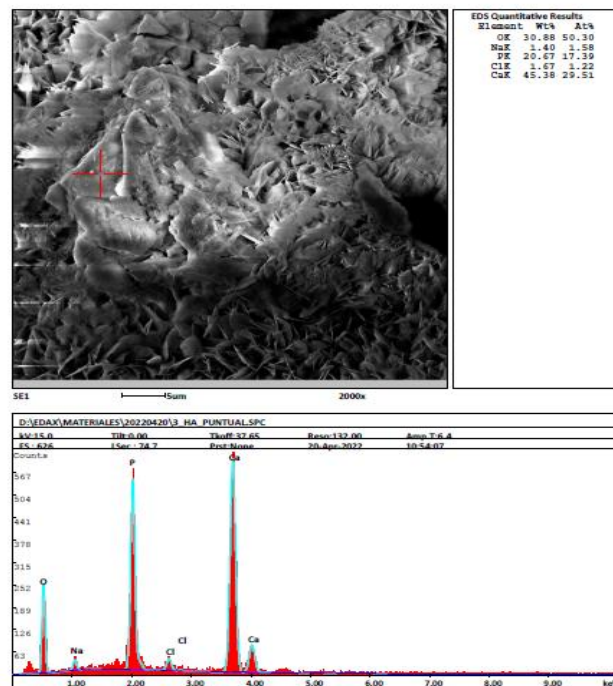
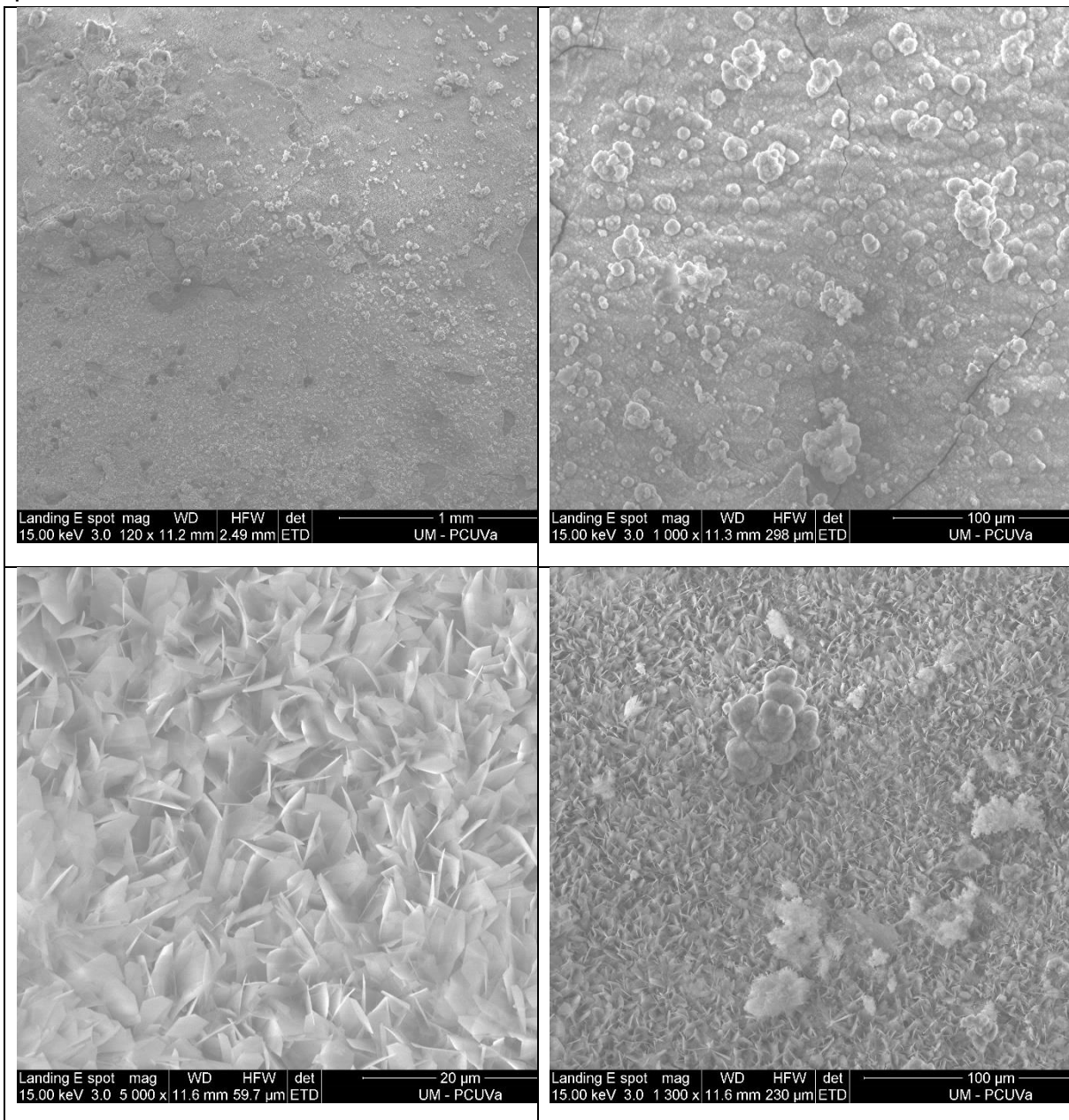


Figura 6.38. Análisis EDS puntual de la zona de agregados de la muestra 3 de Ti6Al4V.

En este caso, el sustrato casi no se observa, lo que indica que la capa es más gruesa y además baja mucho la cantidad de oxígeno en relación con la de fósforo y calcio. Se sigue observando NaCl, pero con una relación en este caso superior a 1,70, siendo la más alta de las registradas hasta ahora.

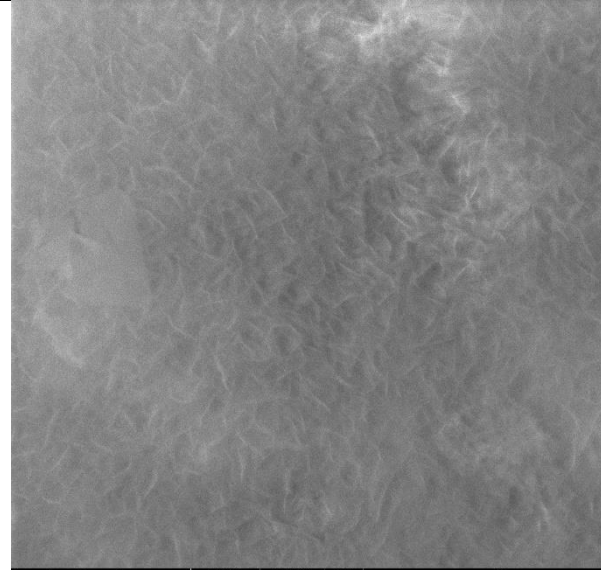
### 6.7.2.5. Muestra número 7 fabricada mediante AM.

En esta muestra, el aspecto de la capa es similar a la de la muestra 3, de hecho, estas dos muestras no están electropulidas. Tienen una superficie más rugosa que la muestra 1 y menos brillante. La principal diferencia entre ellas es microestructural, ya que en este caso la muestra 7 tiene una microestructura más fina.

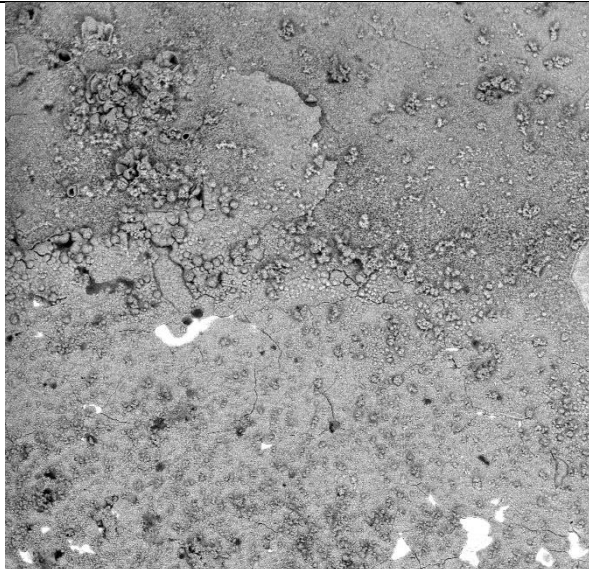




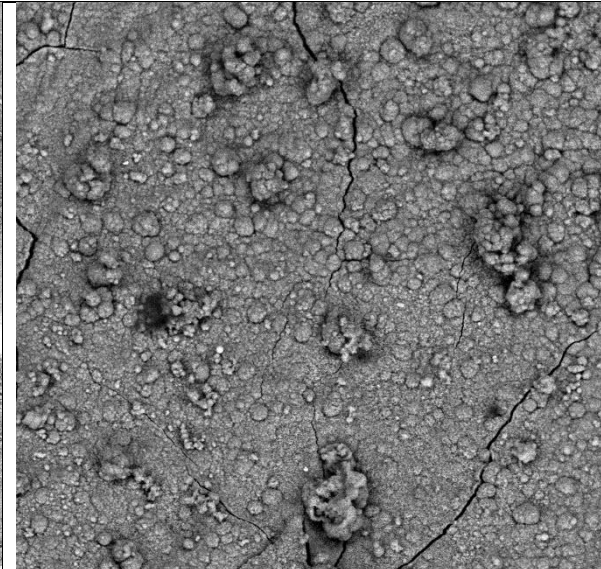
Landing E spot mag WD HFW det 20  $\mu$ m  
15.00 keV 3.0 5 000 x 11.6 mm 59.7  $\mu$ m ETD UM - PCUVa



Landing E spot mag WD HFW det 3  $\mu$ m  
15.00 keV 3.0 40 000 x 11.6 mm 7.46  $\mu$ m ETD UM - PCUVa



Landing E spot mag WD HFW det 1 mm  
15.00 keV 3.0 120 x 11.2 mm 2.49 mm BSED UM - PCUVa



Landing E spot mag WD HFW det 100  $\mu$ m  
15.00 keV 3.0 1 000 x 11.3 mm 298  $\mu$ m BSED UM - PCUVa

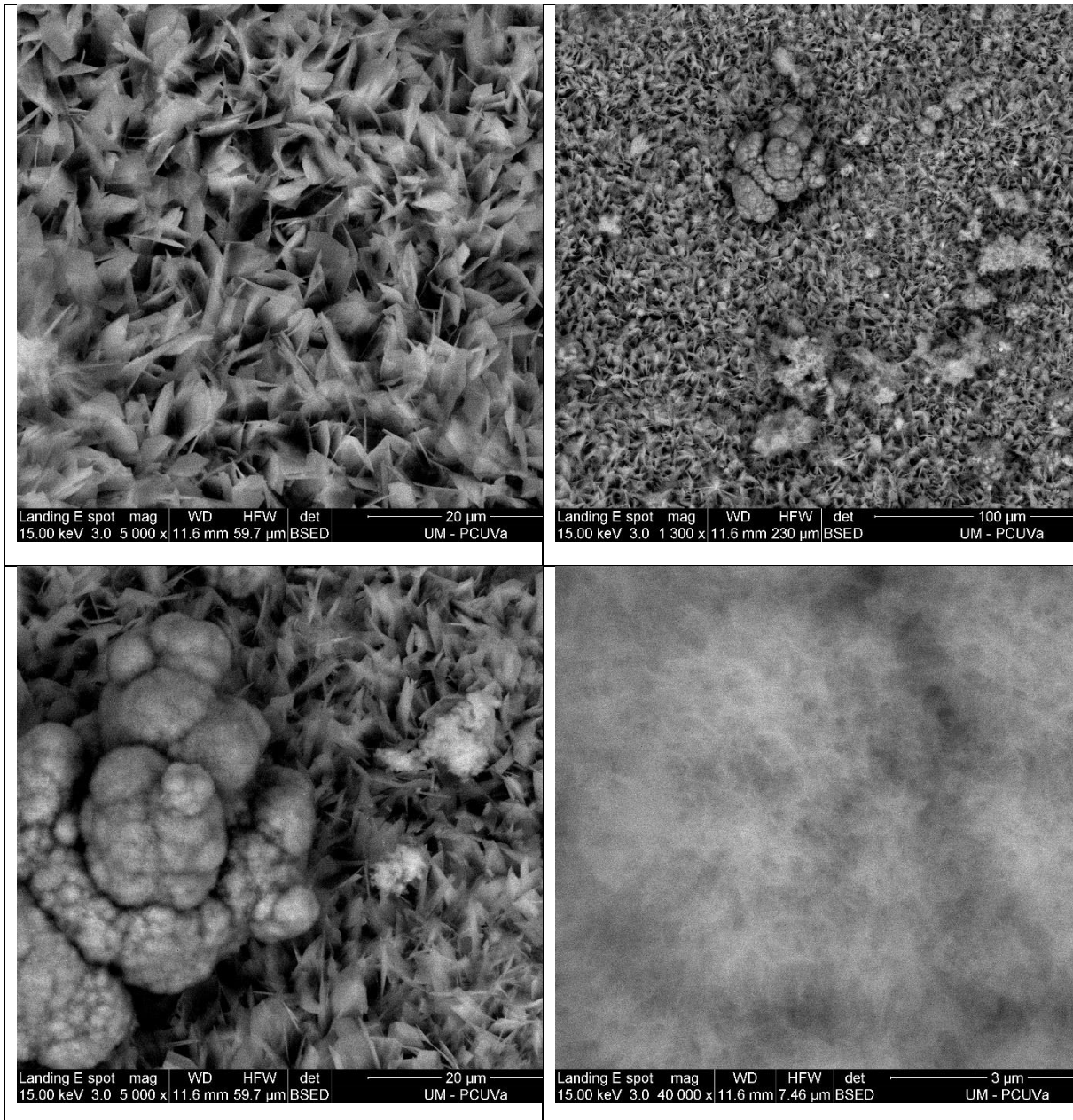


Figura 6.39. Micrografías SEM del recubrimiento de HA en la muestra número 7 de Ti6Al4V.

El aspecto es similar al de la muestra número 3, es bastante homogénea, aunque presenta dos zonas distintas: una primera zona más globular, que parecen como agregados que crecen tipo coliflor; y la segunda zona, una zona más plana en la que se observan límites o grietas.

Se hace un primer análisis EDS de la zona general mayoritaria en la superficie.

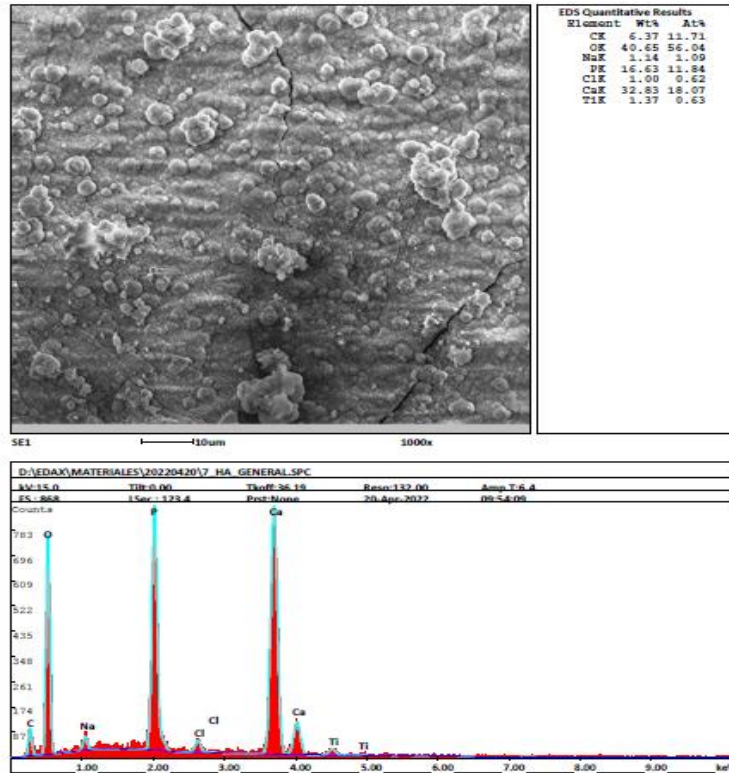


Figura 6.40. Análisis EDS general sobre el recubrimiento de HA en la muestra 7 de Ti6Al4V

Se observa un espectro similar al de la muestra 3 en el que el calcio y el fósforo superan en composición al oxígeno. También se ve el sustrato de titanio, pero muy poco, lo que indica que la capa se ha formado de manera correcta, y por último, se observa que la relación Ca/P es muy cercana a 1,52.

Se hace otro EDS puntual en uno de estos agregados que se observan en la matriz y el resultado es muy parecido, pero en este caso, baja la composición de oxígeno y sube mucho el fósforo y el calcio, en este caso la relación Ca/P es todavía más alta de casi 2,4.

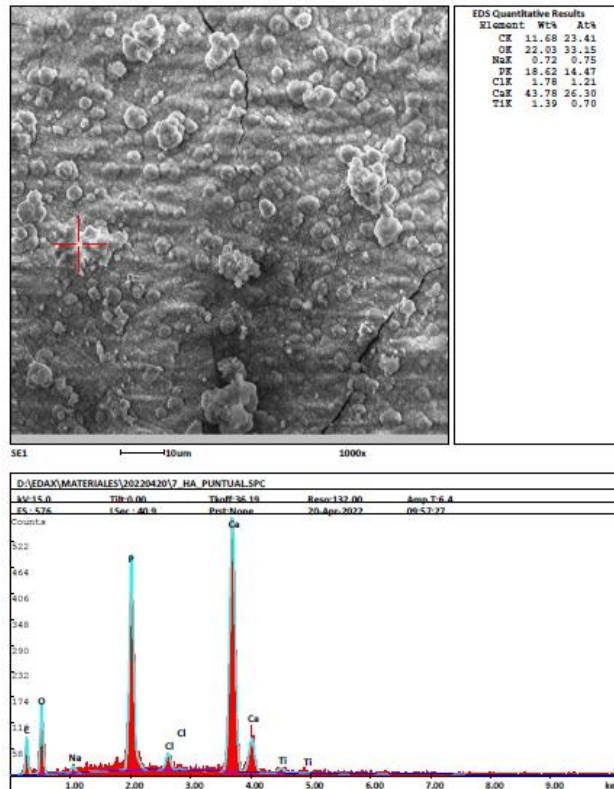


Figura 6.41. Análisis EDS puntual sobre zona agregados en el recubrimiento de HA en la muestra 7 de Ti6Al4V

Se hace otro EDS puntual en la zona de la matriz (Ver Figura 6.42) en la que se observa que el oxígeno es mucho mayor que en los agregados y la relación Ca/P sigue estando en torno a 2 en masa, siendo la relación en peso atómico de 1.45.

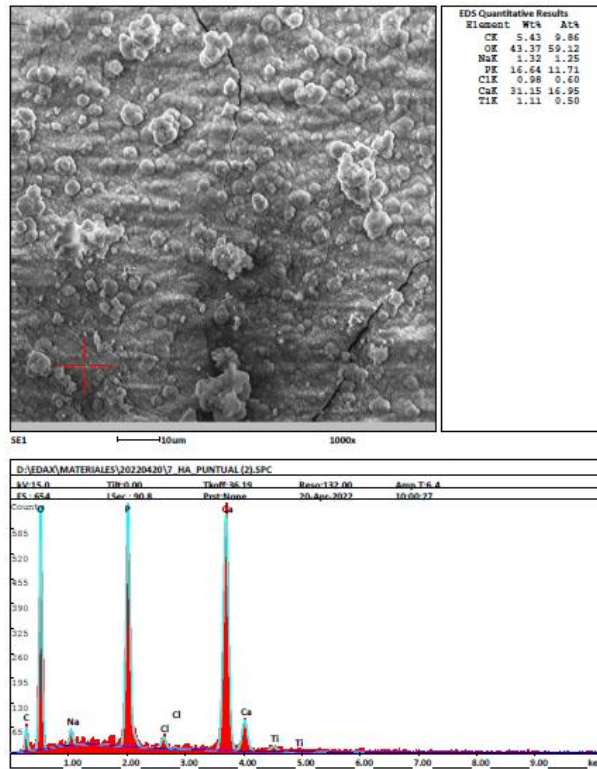


Figura 6.42. Análisis EDS puntual sobre zona agregados en el recubrimiento de HA en la muestra 7 de Ti6Al4V

Se hace otro análisis de EDS general en la zona de las laminillas y como se puede apreciar, el resultado es muy parecido al anterior, en el que teníamos bastante oxígeno y una relación Ca/P ligeramente inferior a 2. Además, no se aprecia elementos de la composición del sustrato.

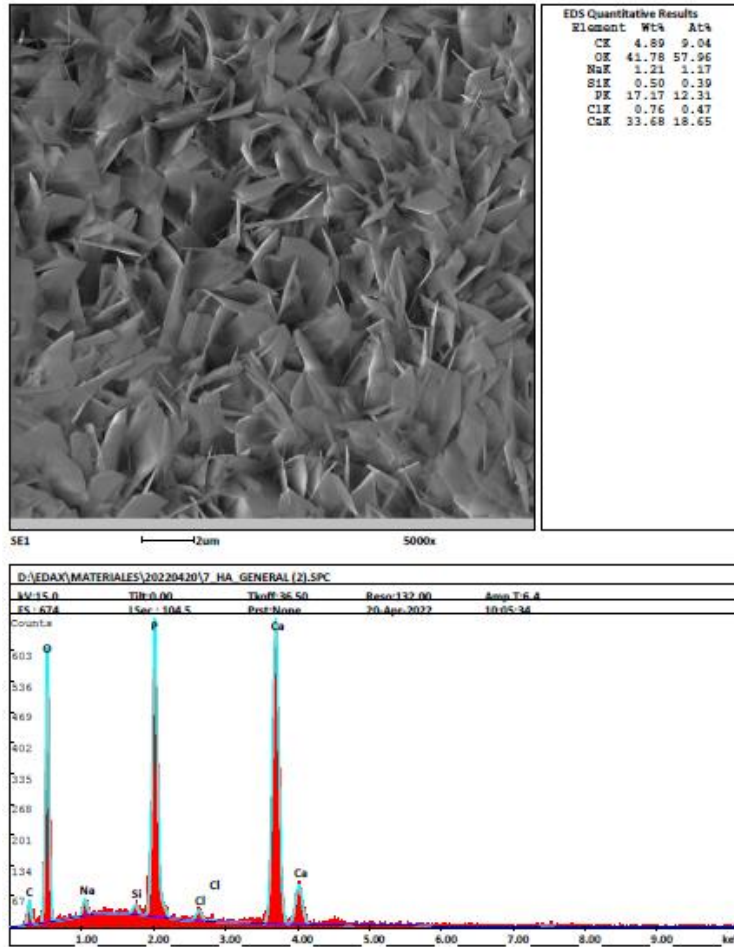


Figura 6.43. Análisis EDS general sobre zona agregados en el recubrimiento de HA en la muestra 7 de Ti6Al4V

Sobre una de las láminas de la Figura 6.43, se hace un EDS puntual sobre una de las láminas y se ve que baja la concentración de oxígeno y sube la de Ca y P que ahora si están en una relación de 2 en peso, en átomos es de 1,54.

Finalmente, en la Figura 6.44, se analizan los aglomerados más gruesos, en lo que podemos ver que baja la cantidad de oxígeno y sube la relación de calcio y fósforo. La relación entre Ca y P en átomos es de 1,59. Estos aglomerados cuando se ven a mayores aumentos, también tienen esa textura característica de láminas muy finas.



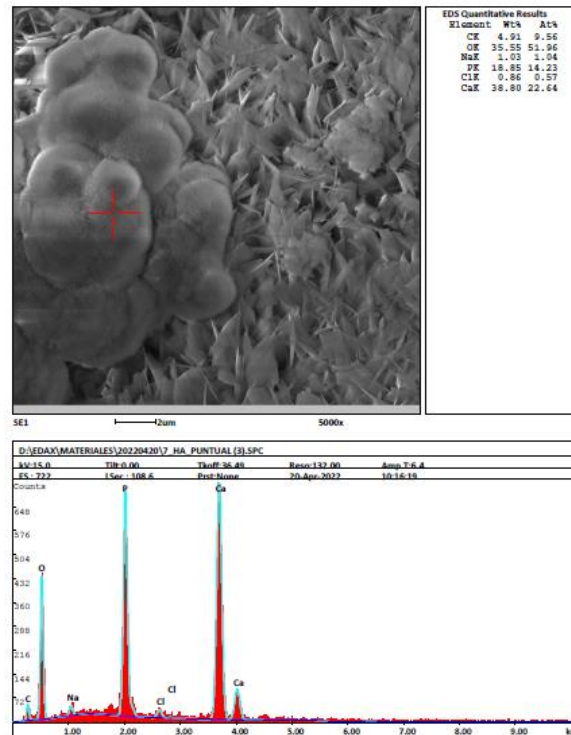


Figura 6.44. Análisis EDS puntual sobre zona agregados gruesos en el recubrimiento de HA en la muestra 7 de Ti6Al4V

Por tanto, podemos concluir que mediante la técnica de electrodeposición hemos formado satisfactoriamente una capa superficial de hidroxiapatita sobre las muestras que es más homogénea y de mayor espesor en las muestras obtenidas por fabricación aditiva que no han sido electropulidas con lo que podemos concluir que la rugosidad superficial típica del proceso de fabricación aditiva facilita el tratamiento superficial y permite obtener mejores resultados.

## 6.8. Ensayos Biocompatibilidad.

### 6.8.1. Ensayo de Alamar Blue o Actividad Metabólica.

Siguiendo el protocolo descrito en el capítulo 5.7 se han realizado los ensayos de biocompatibilidad para 8 muestras de Ti6Al4V con y sin recubrimiento (4 muestras con recubrimiento y 4 muestras sin recubrimiento).

Estos ensayos se han realizado por el Grupo *BioForge* en el edificio *Lucía* localizado en el Campus Delibes de la Universidad de Valladolid.

Los ensayos realizados son dos en primer término el ensayo “Alamar Blue” que mide el crecimiento y la proliferación de las células sobre la superficie de Ti6Al4V con y sin recubrimiento y en segundo término el ensayo de “Live and Dead” ensayo de viabilidad celular/citotoxicidad para establecer el número de células vivas y muertas presentes en dichas superficies. Además, se ha estudiado el crecimiento de las células los días 1, 3 y 7, cuyos resultados veremos a continuación, el objetivo es conocer no sólo la adhesión sino también la proliferación celular.

**Universidad de Valladolid**

En la Figura 6.45, recordamos la distribución de muestras que habíamos establecido para ambos ensayos. Para el ensayo de Actividad Metabólica, disponemos de 3 placas con 3 pocillos rellenos de disolución Alamar Blue en cada una de ellas; siendo la primera placa de ellas de muestra de Ti6Al4V sin recubrimiento; la segunda con muestras de Ti6Al4V con recubrimiento de Hidroxiapatita; y la tercera, va a ser el control que nos va a permitir comparar el crecimiento de las células en las muestras de Ti6Al4V y poder compararlo con dicha placa.

Para el ensayo de “Live and Dead” sólo vamos a disponer de 1 placa con la muestra de Ti6Al4V con recubrimiento, sin recubrimiento y la celdilla de control.



Figura 6.45. Distribución de las muestras de Ti6Al4V en las celdas de pocillos.

Para el primer día después de haber realizado la siembra de células sobre las superficies de Ti6AL4V, los valores medios de actividad metabólica son los que se muestran en la Figura 6.46. Podemos observar que los valores de fluorescencia medidos indican que se han adherido correctamente las células sobre las superficies de las muestras de Ti6Al4V con y sin recubrimiento en referencia a nuestro control, siendo superiores en la muestra de Ti6Al4V sin recubrimiento.

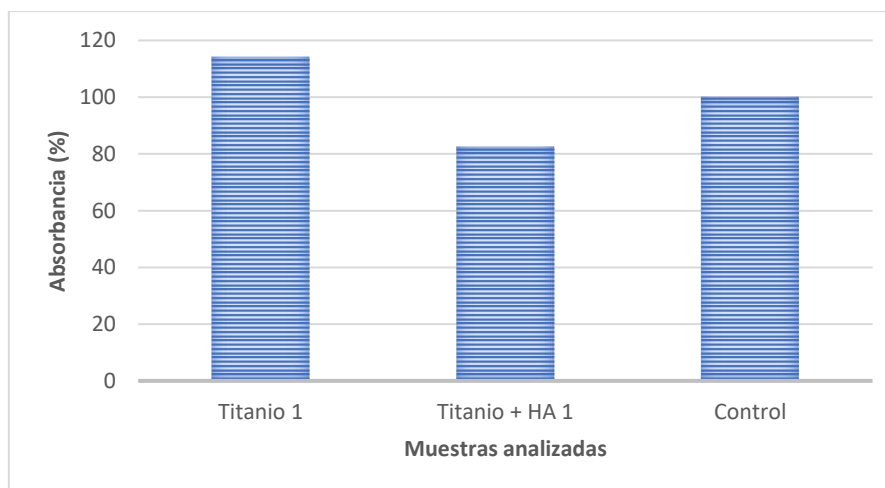


Figura 6.46. Resultados ensayo Alamar Blue del día 1.

Para el ensayo de actividad metabólica del día 3 que se puede visualizar en la Figura 6.47, podemos observar que en nuestras superficies tanto en la muestra revestida como en la de titanio de referencia se produce una disminución de la actividad metabólica respecto del control que indica que se ha producido un periodo de estacionalidad en el crecimiento celular y se ha reducido su actividad metabólica,

provocando la reducción del número células presentes sobre la superficie de las muestras de Ti6Al4V.

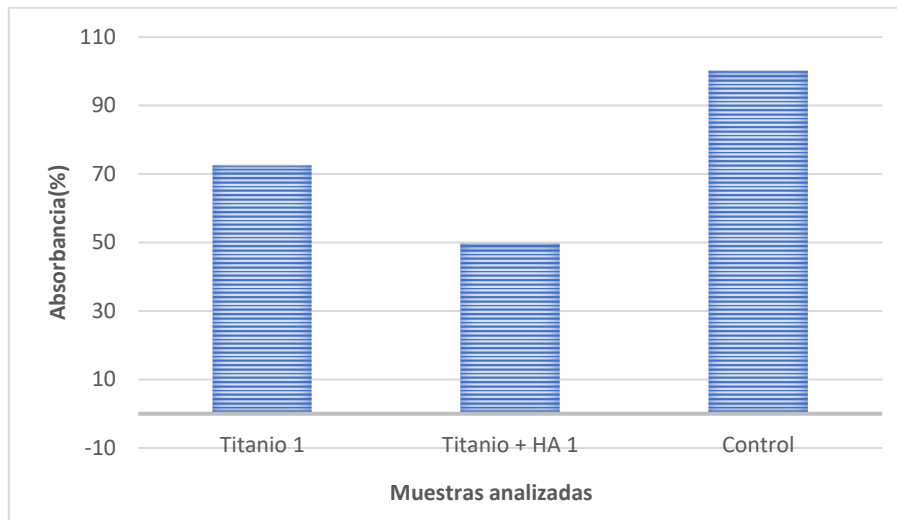


Figura 6.47. Muestras analizadas ensayo Alamar Blue después del tercer día.

En la Figura 6.48, después de 1 semana de haber realizado la siembra de las células, podemos ver que se mantienen los valores de estacionalidad en la actividad metabólica de las células obtenido para el tercer día con una pequeña reducción del número de células en las superficies de las muestras.

Esta reducción puede ser debido a que las muestras de Ti6Al4V puedan tener unos niveles de rugosidad superiores a los ideales de rugosidad provocando que las células no se desarrollen correctamente y esto provoque pequeñas pérdidas a nivel celular. También podríamos tener una contaminación de la superficie celular, provocada por falta de limpieza en algunas de las etapas de preparación de las muestras de Ti6Al4V. Esto provocaría que las células se contaminasen y como consecuencia de ello, se reduciría el número de células sobre la superficie.

En cualquier caso los valores obtenidos para 3 y 7 días están por encima de los valores críticos con lo que podemos decir que las muestras de Ti6AL4V con y sin recubrimiento son aptas para el crecimiento celular y podríamos decir, que son muestras biocompatibles. El tratamiento superficial realizado sobre la muestra de titanio sin revestir provoca una oxidación superficial que parece tener un efecto beneficioso respecto a la deposición de los revestimientos de hidroxiapatita.

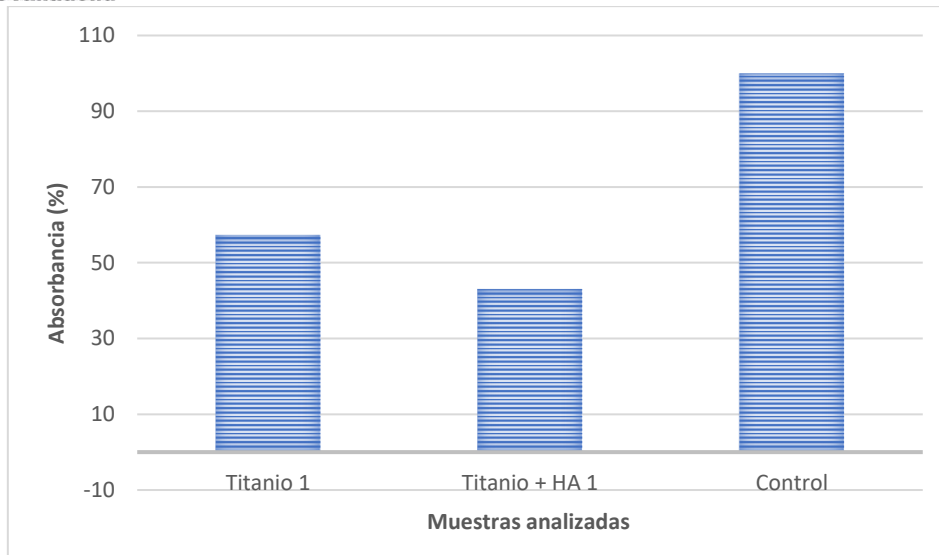


Figura 6.48. Muestras analizadas del ensayo de Alamar Blue después de 7 días.

### 6.8.2. Ensayo Live and Dead.

Los resultados del ensayo de viabilidad celular y toxicidad realizado sobre las células sembradas en el día número 3 se puede observar en la Figura 6.49 para la muestra de titanio Ti6Al4V sin recubrimiento (izquierda) y la muestra de Ti6Al4V con revestimiento (derecha).

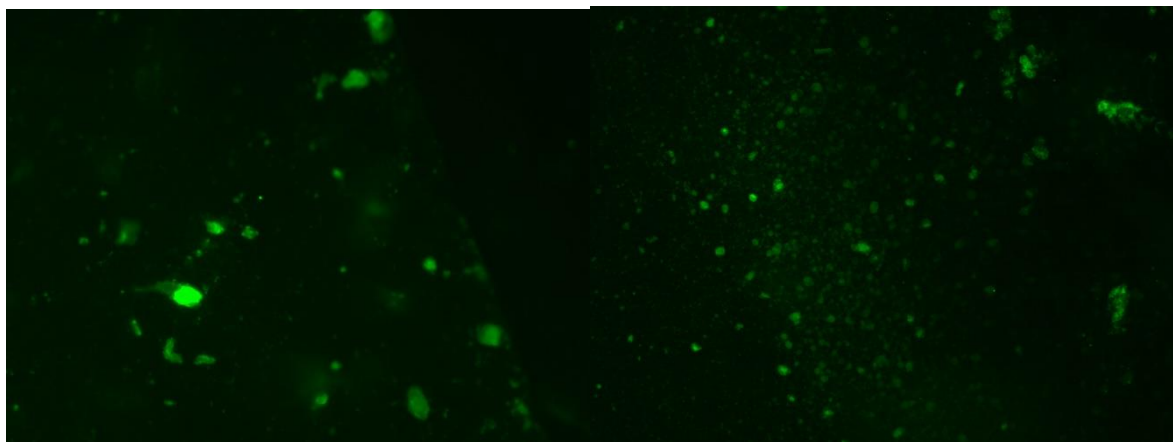


Figura 6.49. Resultado de la observación de las células después del ensayo Live and Dead, día 3.

Podemos ver que después de realizar el ensayo “Live and Dead” que tanto en la muestra sin revestimiento como con hidroxiapatita se observan las células se han teñido mayoritariamente de color verde y sólo hay algunas aisladas de color rojo. El color verde fluorescente se corresponde con células vivas sobre la superficie del recubrimiento de Hidroxiapatita. Por el contrario, el color rojo indica que las células no han sido capaces de sobrevivir a la realización del ensayo. En cuanto a su distribución, encontramos zonas en ambas muestras una distribución homogénea de las células lo que es indicativo de su desarrollo y proliferación celular.

**Universidad de Valladolid**

En las imágenes tomadas el día 7, después de la siembra se observa en la figura 6.50 nos indican que en ambos casos se aprecia una distribución homogénea de las células de color verde y siguen siendo minoritarias las células rojas, aunque han aumentado con respecto al día tres, lo que demuestra la biocompatibilidad de ambos materiales. En cuanto al efecto del revestimiento las imágenes indican un mayor desarrollo celular en los ensayos realizados sobre la muestra con hidroxiapatita (derecha) lo que sugiere que a largo plazo este tratamiento podría ser beneficioso.

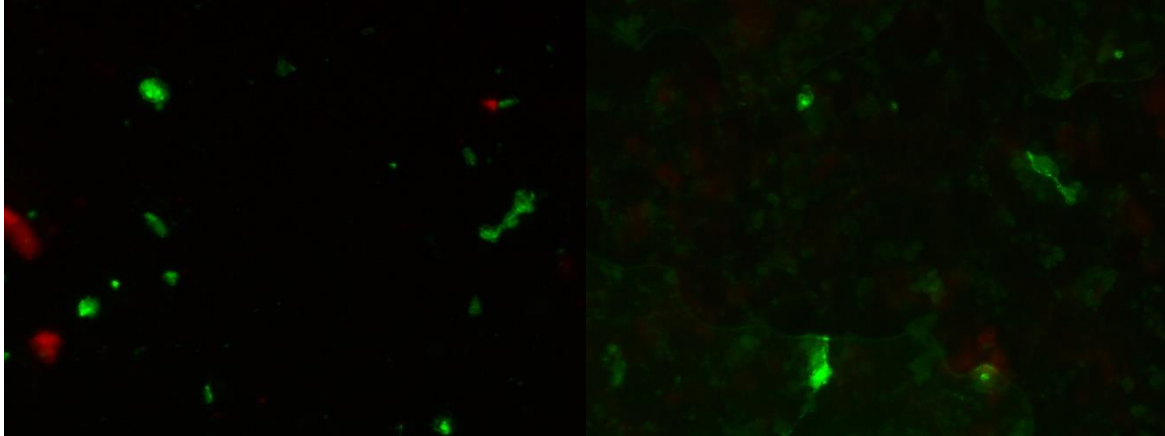


Figura 6.50. Resultado de la observación de las células después del ensayo Live and Dead, día 7.



## 7. CONCLUSIONES.

En este apartado se comentarán las conclusiones más importantes obtenidas tras la realización de los ensayos de caracterización de las muestras de Ti6Al4V fabricadas por técnicas de fabricación aditiva, y, tras la realización sobre las mismas del recubrimiento de Hidroxiapatita y de los ensayos de Biocompatibilidad.

1. El método de fabricación utilizado para estas muestras es la fabricación aditiva mediante dos técnicas importantes de la fusión en lecho de polvo, *Selective laser Melting* (SLM) y *Electrom Beam Manufacturing* (EBM). Se trata de técnicas rápidas, que permite fabricar piezas complejas como las de estudio de este trabajo en un periodo de tiempo corto, precisas y con buenos resultados en la combinación de propiedades mecánicas y microestructurales.
2. A la hora de fabricar mediante SLM y EBM será necesario conocer los requerimientos en cuanto a propiedades mecánicas y microestructurales, ya que, conociendo dichos requerimientos, podremos modificar los principales parámetros de fabricación del láser y parámetros de escaneado, y poder ajustarlo a la necesidad del proceso.
3. La técnica SLM y EBM presentan diferencias en cuanto al método y las condiciones de fabricación. Las principales diferencias erradican en que SLM utiliza un láser de alta potencia para fundir el polvo, mientras que EBM utiliza un haz de electrones. También hay cambios en cuanto a la cámara de fabricación, ya que SLM utiliza una cámara con un gas noble, principalmente Ar o He, mientras que EBM utiliza una cámara de fabricación al vacío.  
Por último, en EBM podemos realizar un precalentamiento de los polvos (en SLM se utiliza con poca frecuencia) y así poder evitar los problemas de tensiones residuales en las piezas fabricadas que aparecen cuando se fabrica por SLM.
4. Se estudiarán 7 muestras de Ti6Al4V que han sido fabricadas por SLM y EBM. A la mayoría de ellas, no se las ha realizado un tratamiento térmico, como son las muestras número 4 y número 7 que presentan una microestructura en estado de fabricación. Además, como estas técnicas generan piezas con anisotropía, también estudiaremos una sección transversal de las muestras número 6 y número 7 para ver sus propiedades en la dirección perpendicular a la de fabricación. A modo comparación, también se estudiarán muestras de Ti6Al4V fabricadas mediante técnicas tradicionales de pulvimetalurgia y deformación plástica.
5. El material de estudio es la aleación de titanio Ti6Al4V más conocida. Se trata de un material bifásico, compuesto por fases  $\alpha$  +  $\beta$ . La fase  $\alpha$  presenta una

estructura hexagonal compacta, mientras que  $\beta$  presenta una estructura cúbica centrada en el cuerpo. En cuanto a la morfología microestructural, podemos decir la mayoría de las muestras presentan una microestructura formada por las fases  $\alpha + \beta$  de tipo laminar “Windmännchen”. En cambio, para una minoría de las muestras de Ti6Al4V, podemos apreciar una microestructura formada por las fases  $\alpha + \beta$  con presencia de agujas aciculares de martensita  $\alpha'$ .

6. Podemos apreciar en las muestras de Ti6Al4V la formación de los granos columnares en la dirección de fabricación causados por el crecimiento de dichos granos según el gradiente térmico del proceso de fabricación según la dirección de crecimiento de la pieza (Eje Z). En los cortes transversales, como era de esperar, podemos apreciar, la sección perpendicular a estos granos columnares, formando un patrón de granos equiaxiales en la dirección perpendicular a la de fabricación.
7. Los valores de micro y macrodureza están aproximadamente en valores de 360 HV. Esto es así, ya que la mayoría de las muestras de Ti6Al4V presentan una microestructura laminar  $\alpha + \beta$  tipo “Windmännchen”. Los valores de microdureza más altos de 400 HV son resultado de microestructuras con presencia de fase martensítica acicular  $\alpha'$  que se caracteriza por ser una fase con valores de dureza mayores y buenas propiedades mecánicas.
8. Para las muestras de Ti6Al4V fabricadas por tecnología aditiva, en los ensayos electroquímicos a circuito abierto en medio fisiológico (PBS), confirman que dichas muestras tienen un potencial más noble en comparación con la muestra pulvimetalúrgica y a la muestra deformada plásticamente. También podemos afirmar, las secciones transversales a la dirección de fabricación tienen potenciales similares más negativos que las muestras longitudinales, causada principalmente por las diferentes microestructuras que presentan ambas caras. La muestra número 7 de Ti6Al4V es la que presenta un potencial más negativo debido a la microestructura martensítica que presenta.
9. Respecto al ensayo de polarización anódica, las que presentan un mejor comportamiento frente a la corrosión vuelve a ser la muestra número 7 con estructura bruta de fabricación que presenta un potencial más positivo y una densidad de corriente más alta, indicando que tiene una mayor velocidad de corrosión.





10. Por último, en los ensayos de espectroscopía de impedancias, todas ellas muestran una alta resistencia frente a la corrosión, siendo la muestra número 7 seguida del número 4 la que presenta una menor resistencia frente a la corrosión resultado de su microestructura en estado de bruto de fabricación. Respecto de secciones transversales de las muestras.
11. El método de deposición electroquímica es el método por el que se ha conseguido depositar el recubrimiento de Hidroxiapatita sobre las muestras de Ti6AL4V. Este recubrimiento presenta una estructura bastante irregular con pequeños filamentos de gran tamaño y de color blanquecinos. Mediante los ensayos de Espectroscopía de Energía Dispersiva podemos determinar que las relaciones de Calcio y Fósforo son parecidas a la relación estequiométrica utilizada en las disoluciones.
12. Los resultados de biocompatibilidad sugieren que ambos materiales son biocompatibles y si bien no se observa una mejora notable de la adhesión y la proliferación celular para los días 1 y 3 con la realización del revestimiento de hidroxiapatita si podría haber una mejora a más largo plazo. Como perspectiva de futuro se sugiere la necesidad de realización de nuevos ensayos de biocompatibilidad y el desarrollo de nuevas estrategias de deposición.



## 8. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] M. A. Hunter, Metallic titanium, Journal of the American Chemical Society, 1910, vol.32, pp.330.
- [2] Federico González Díez.” Titanio *poroso modificado con polímeros conductores y nanocomposites para su uso biomédico*”. Trabajo Fin de Grado. Universidad de Valladolid. 2020.
- [3] Lucía Reig Cerdá. “Desarrollo de piezas porosas de *Ti6Al4V* mediante técnicas *pulvimetalúrgicas*”. Tesis Doctoral. Universidad politécnica de Valencia.2009.
- [4] Carlos Sempere de Udaeta. “Estudio de las características mecánicas de aleaciones de *Ti* conformadas mediante *pulvimetalurgia*”. Proyecto fin de grado, Universidad Carlos III Madrid 2018.
- [5] Dr.Christoph Leyens, D. M *Titanium and Titanium Alloys*. 2003.
- [4] W. J. Kroll, *The production of ductile titanium*, Transactions of the American Electrochemical Society, 1940, vol.78.
- [5] M. J. Donachie, Titanium. A Technical Guide, USA: ASM International, 1988.
- [6] Roberto García Das Neves. “Procesamiento de polvos de *Ti* mediante asociación de técnicas coloidales y *pulvimetalúrgicas*”. Tesis Doctoral. Universidad Carlos II de Madrid.2014.
- [7] Alphons Anandaraj Antonysamy. “*Microstructure, texture and Mechanical Property Evolution during Additive Manufacturing of Ti6Al4V Alloy for Aerospace Application*”. Tesis Doctoral. University of Manchester. 2012.
- [8] Normative ASTM.
- [9] Página web Departamento de Materiales de la Universidad Carlos III Madrid:  
<https://www.ucm.es/atlasmetalografico/Ti6Al4V-e>
- [10] Hernán Felipe Leonidas Valenzuela Arancibia. “Estudio de pre-factibilidad técnica y económica de la manufactura aditiva por haz de electrones como método de fabricación de prótesis médica a partir de polvos de *Ti6Al4V*”. Tesis Doctoral. Universidad Técnica Federico Santa María.
- [11] Marcos Perlins Sánchez.” *Optimización mediante recubrimientos del comportamiento corrosivo y tribocorrosivo de la aleación Ti6Al4V para el uso de implantes dentales*”. Trabajo Fin de Grado. Universidad de Valladolid. 2019.
- [12] Javier Felipe Bello Marcos. “*Recubrimientos modificados con nanopartículas para mejorar la resistencia a la corrosión de aceros inoxidables pulvimetalúrgicos*”. Trabajo Fin de Grado. Universidad de Valladolid. 2018.
- [13]Química II 63.03. “*Fundamentos de corrosión*”.
- [14] Alberto Ugaz Lock e Isabel Díaz Tang. “*Principios de las técnicas electroquímicas en estudios de procesos de corrosión*”. Revista de Química. Vol. II. NO I. Junio de 1988.



- [15] Jesús Rodríguez García. “*Estudio de la generación de recubrimientos protectores sobre aleaciones de magnesio en presencia de líquidos iónicos próticos*”. Trabajo Fin de Grado. Universidad politécnica de Cartagena. 2018.
- [16] Ana Mellado Valero. “*Corrosión galvánica entre implantes dentales y supraestructuras protésicas diseñadas con aleaciones de distinta naturaleza*”. Trabajo Fin de Máster. Universidad politécnica de Valencia. 2011.
- [17] Albert E. Patterson, Sherri L. Messimer and Philip A. Farrington. “*Overhanging Features and the SLM/DMLS Residual Stresses Problem: Review and Future Research Need*”. Abril 2017.
- [18] Carmen Viera Viera. “*Comportamiento a fatiga de piezas de titanio Ti6Al4V fabricadas mediante Selective Laser Melting*”. Universidad de Sevilla. 2019.
- [19] Rita Pérez Martínez. “*Caracterización microestructural y tribo-mecánica de muestras de Ti6Al4V fabricadas combinando la fusión selectiva por láser y tratamientos termo-químicos de modificación superficial*”. Universidad Sevilla.2016.
- [20] Shunyu Liu, Yung C. Shin. “*Additive manufacturing of Ti6Al4V alloy: A review*”. Center for Laser-bases Manufacturing Engineering West Lafayette. USA. 2019.
- [21] Documentos COTEC sobre oportunidades tecnológicas. “*Fundación COTEC para la innovación Tecnologica de Fabricación Aditiva*”,2011.
- [22] Igape, “*Oportunidades industria 4.0 en Galicia*”. 2017.
- [23] Todd M.Mower, Michael J.Long “*Mechanical behavior of additive manufactured, powder-bed laser-fused materials*”. M.I.T Lincoln Laboratory, Lexington USA 2016.
- [24] Esteban, P. G., Bolzoni, L., Ruiz Navas, E. M. and Gordo.” *Introducción al procesado pulvimetalúrgico del titanio*”. *Revista de Metalurgia*. 2011. Vol. 47, no. 2
- [25] H. J. Rack, J. I. Qazi, Titanium alloys for biomedical applications, *Materials Science and Engineering: C*, 2006, vol.26.
- [26] Mitsuo Niinomi “*Mechanical Biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications*” Department of Biomaterial Science, Institute for Materials Research. Sendai, Japan.
- [27] Vamsi Krishna Balla, Julie Soderlinf, Susmita Bose, Amit Bandyopadhyay. “*Microstructure, mechanical and wear properties of laser Surface melted Ti6Al4V alloy*” School Mechanical and Materials Engineering, WA, USA.2014.
- [28] M.Preciado, P.M.Bravo, J.Calaf, D. Ballorca. “*Caracterización de Ti6Al4V fabricado mediante fusión por haz de electrones (EBM) por la técnica de miniatura punzonado*”. Área de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Mecánica. Universidad Burgos.2019.
- [29] “*Desarrollo de aleaciones ultraligeras para ser procesadas con tecnologías de fabricación Aditiva*”. Proyecto Ultraligero. Generalitat Valenciana. 2018.
- [30] Wenbin Qiu, Hao Deng, “*Corrosión behavior of additive manufactured Ti6Al4V in sulfamic acid cleaning solution*”. Sichuan University. 2020.
- [31] Atapour, M., Pilchak, A., Frankel, G. and Williams, J., 2011. “*Corrosion behavior of  $\beta$  titanium alloys for biomedical applications*”. *Materials Science and Engineering*. C(31)5.



- [32] Lore Thijs. “*Microstructure and texture of metal parts produced by Selective Laser Melting*”. Tesis Doctoral. Arenberg Doctoral School. 2014.
- [33] Thijs, L., Verhaeghe, F., Craeghs, T., Humbeeck, J. and Kruth, J., 2010. “*A study of the microstructural evolution during selective laser melting of Ti–6Al–4V*”. *Acta Materialia*, 58(9).
- [34] Inmaculada Tendero Lozano. “*Desarrollo de aleaciones binarias de Titanio-Manganeso pulvimetalúrgicas para aplicaciones biomédicas*”. Trabajo Fin de Grado. Universidad de Valencia. 2018.
- [35] Mierzejewska, Ż., 2019. “*Effect of Laser Energy Density, Internal Porosity and Heat Treatment on Mechanical Behavior of Biomedical Ti6Al4V Alloy Obtained with DMLS Technology*”. *Materials*, 12(14).
- [36] Galarraga, H., Warren, R., Lados, D., Dehoff, R., Kirka, M. and Nandwana, P., 2017. “*Effects of heat treatments on microstructure and properties of Ti-6Al-4V ELI alloy fabricated by electron beam melting (EBM)*”. *Materials Science and Engineering: A*, 685.
- [37] Sergio Romero Fuentes. “*Estudio comparativo de los Métodos de Fabricación Aditiva para el titanio y sus aleaciones*”. *Proyecto Final de Carrera*. Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona. 2017.
- [38] Dayron Oscar Ortiz Jaraba, John Agustín Schmalbach Trujillo. “*Evaluación de la resistencia a la corrosión de la aleación Ti6Al4V modificadas mediante oxidación térmica*”. Universidad Antonio Nariño. Colombia. 2020.
- [39] Koike, M., Greer, P., Owen, K., Lilly, G., Murr, L., Gaytan, S., Martinez, E. and Okabe, T., 2011. “*Evaluation of Titanium Alloys Fabricated Using Rapid Prototyping Technologies—Electron Beam Melting and Laser Beam Melting*”. *Materials*, 4(10).
- [40] Lütjering, G., 1998. “*Influence of processing on microstructure and mechanical properties of ( $\alpha+\beta$ ) titanium alloys*”. *Materials Science and Engineering: A*, 243(1-2).
- [41] Sing, S., An, J., Yeong, W. and Wiria, F., 2015. “*Laser and electron-beam powder-bed additive manufacturing of metallic implants: A review on processes, materials and designs*”. *Journal of Orthopaedic Research*, 34(3).
- [42] Santos, E., Osakada, K., Shiomi, M., Kitamura, Y. and Abe, F., 2004. “*Microstructure and mechanical properties of pure titanium models fabricated by selective laser melting*”. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, 218(7).
- [43] Brezinová, J., Hudák, R., Guzanová, A., Draganovská, D., Ižaričková, G. and Koncz, J., 2016. “*Direct Metal Laser Sintering of Ti6Al4V for Biomedical Applications: Microstructure, Corrosion Properties, and Mechanical Treatment of Implants*”. *Metals*, 6(7).
- [44] Guzanová, A., Ižaričková, G., Brezinová, J., Živčák, J., Draganovská, D. and Hudák, R., 2017. “*Influence of Build Orientation, Heat Treatment, and Laser Power on the Hardness of Ti6Al4V Manufactured Using the DMLS Process*”. *Metals*, 7(8).
- [45] Becker, T., Beck, M. and Scheffer, C., 2015. “*Microstructure and mechanical properties of direct metal laser sintered Ti-6Al-4V*”. *The South African Journal of Industrial Engineering*, 26(1).



- [46] Toh, W., Wang, P., Tan, X., Nai, M., Liu, E. and Tor, S., 2016. "Microstructure and Wear Properties of Electron Beam Melted Ti-6Al-4V Parts: A Comparison Study against As-Cast Form". *Metals*, 6(11).
- [47] Corinne Charles Murgau. "Microstructure Model for Ti6Al4V used in Simulation of Additive Manufacturing". Tesis Doctoral. University of Technology Lulea. Suecia. 2016.
- [48] Rui Pedro dos Santos Teixeira. "Processo Produtivo dos Implantes Subperiósteos através de CAD-CAM, CT e SLM". Proyecto fin de carrera. Instituto Universitario Ciências de Saúde. Portugal. 2018.
- [49] Yadroitsev, I., Krakhmalev, P., Yadroitsava, I. and Du Plessis, A., 2017. "Qualification of Ti6Al4V ELI Alloy Produced by Laser Powder Bed Fusion for Biomedical Applications". *JOM*, 70(3).
- [50] Qiang Chu, M., Yan Zhang, S., Qiao Su, G., Gen Ding, R., Wang, L. and Padde, S., 2020. "Research on Post-processing Microstructure and Property of Titanium Components with Selective Laser Melting (SLM)". *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 751(1).
- [51] S.Ferraris, S.Spriano, G.Pan, A.Venturello, C.L.Bianchi, R.Chiesa, M.G.Faga, G.Maina y E.Verné. "Surface modification of Ti6Al4V alloy for biomineralization and specific biological response: Part I, inorganic modification" de *Journal of Materials Science: Materials in Biomedicine*, Springer, 2011, pp.
- [52] H.Guleryuz y H.Cimenogl, "Surface modification of Ti6Al4V alloy by thermal oxidation" *Surface & Coatings Technology*, nº192, 2004.
- [53] Joan Lario-Femenía\*, Angélica Amigó-Mata, Ángel Vicente-Escudero, Francisco Segovia-López, Vicente Amigó-Borrás "Desarrollo de las aleaciones de titanio y tratamientos superficiales para incrementar la vida útil de los implantes". *Revista de metalurgia*, Vol 52, No 4, 2016.
- [54] Carlos Romero Villarreal. "Efecto del tamaño de poro en el comportamiento biomecánico y biofuncional de implantes de titanio". Trabajo Fin de Grado. Universidad de Sevilla. 2015.
- [55] Paloma Trueba Muñoz. "Diseño, fabricación y caracterización de compactos de titanio con porosidad de gradiente para aplicaciones biológicas". Trabajo Fin de Máster. Universidad de Sevilla.
- [56] Singh, R., Lee, P. D., Dashwood, R. J. and Lindley, T. C., 2010, Titanium foams for biomedical applications: a review. *Materials Technology*. 2010. Vol. 25, no. 3-4, p. 127-136.
- [57] Joan Lario Femenía. "Caracterización de aleaciones Ti.Nb-Ta obtenidas por vía pulvimetalúrgica". Trabajo Fin de Máster. Universidad Politécnica de Valencia. 2014.
- [58] José Luis Vázquez Gutiérrez. "Empleo de la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biológica de Co-Cr-Mo". Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia. 2007.
- [59] Juan Mendoza Flores, Rubén Durán Romero y Joan Genescá Llongueras. "Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en corrosión".



- [60] Margarita Victoria García-Garduño, José Reyes-Gasga, “ *La Hidroxiapatita, su importancia en los tejidos mineralizados y su aplicación biomédica*”, Instituto de Física, UNAM, México, 2006
- [61] H. Melero, J. Fernandez, “ *Recubrimientos bioactivos: Hidroxiapatita y Titania*”, Centro de Proyección Térmica (CPT). Universidad de Barcelona. 2011.
- [62] J.M. Guilemany, “ *Los recubrimientos de Hidroxiapatita en las prótesis articulares*”. 2016.
- [63] Andrea Carolina Uvillús Herrera, “ *Estudio de la deposición de Hidroxiapatita sobre sustratos metálicos para aplicaciones biomédicas en presencia de campos magnéticos y por métodos electroquímicos*”, Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria. 2018.
- [64] ABD Serotec, “ *BUF012A/B alamarBlue® Product Datasheet*”, 2009, Endeavour House, Langford Business Parl, Kidlington, Oxford.
- [65] Probes Invitrogen, “ *LIVE/DEAD® Viability/Cytotoxicity Kit \*for mammalian cells\**”, December 2005.

