



Modificación superficial y elaboración de un mapa de desgaste de prototipos de prótesis biomédicas obtenidos en aleación de Ti6Al4V por manufactura aditiva con fusión de haz de electrones

Angie Lizeth Ramírez González

Trabajo de investigación presentado para optar al título de
Ingeniera de Materiales

Asesora

Maryory Astrid Gómez Botero, Doctor (PhD) en Ingeniería de Materiales

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería
Ingeniería de Materiales
Medellín, Antioquia, Colombia
2023

Cita	(Ramírez González, 2023)
Referencia	Ramírez González, A. L. (2023). <i>Modificación superficial y elaboración de un mapa de desgaste de prototipos de prótesis biomédicas obtenidos en aleación de Ti6Al4V por manufactura aditiva con fusión de haz de electrones</i> . [Trabajo de grado profesional]. Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.
Estilo APA 7 (2020)	



Grupo de Investigación Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales (CIDEMAT).

Sede de Investigación Universitaria (SIU).



Centro de Documentación Ingeniería (CENDOI)

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Rector: John Jairo Arboleda Céspedes.

Decano: Julio César Saldarriaga Molina.

Jefe departamento: Francisco Javier Herrera Builes.

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

Dedicatoria

A mi familia, quienes fueron mi guía y motivación en cada momento, su apoyo fue incondicional para llegar a la meta.

Agradecimientos

Un agradecimiento especial a mi tutor Juan Guillermo Castaño, y a mi asesora Maryory Astrid Gómez por darme la oportunidad de integrarme a este proyecto, gracias por su asesoría, apoyo y por brindarme los conocimientos que complementan mi formación como Ingeniera de Materiales.

Agradezco al Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales por abrirme sus puertas, donde sin duda, estaré orgullosa de haber pertenecido.

Tabla de contenido

Resumen	7
Abstract	8
Introducción	9
1 Planteamiento del problema	10
2 Justificación.....	11
3 Objetivos	12
3.1 Objetivo general	12
3.2 Objetivos específicos.....	12
4 Marco teórico y estado del arte	13
5 Metodología	16
5.1 Obtención del prototipo por EBM.....	16
5.2 Preparación de las muestras	16
5.3 Anodizado	16
5.4 Rugosidad.....	17
5.5 Microdureza	17
5.6 Ángulo de contacto.....	18
5.7 Biotribología.....	18
5.8 Caracterización.....	20
6 Resultados	21
7 Conclusiones	42
Referencias	43

Lista de tablas

Tabla 1 Composición y condiciones del baño de anodizado.....	17
Tabla 2 Diseño de experimentos para generar el mapa de desgaste.	19
Tabla 3 Composición solución SBF.....	20
Tabla 4 Ángulo de contacto.....	23

Lista de figuras

Figura 1 Diseño CAD y fabricación mediante manufactura aditiva por EBM.	21
Figura 2 Curva voltaje vs tiempo del proceso de anodizado.	22
Figura 3 Gráfica de barras de microdureza y rugosidad.	23
Figura 4 Registros de los coeficientes de fricción vs tiempo.	25
Figura 5 Gráficas de coeficiente de fricción en a) muestras EBM y b) muestras EBM anodizadas.	27
Figura 6 Gráficas de tasa de desgaste empleando a) 5 N, b) 8 N y c) 10 N.	28
Figura 7 Superficie respuesta y mapa de contorno del coeficiente de fricción en a), b) muestras EBM y c), d) muestras EBM anodizadas.	30
Figura 8 Superficie respuesta y mapa de contorno de la tasa de desgaste en a), b) muestras EBM y c), d) muestras EBM anodizadas.	31
Figura 9 Huellas de desgaste observadas mediante microscopía óptica en a) muestra forjada, b) muestra EBM y c) muestra EBM anodizada.	32
Figura 10 Imágenes SEM muestra 30 RPM y 5 N anodizada con su respectivo espectro de composición.	34
Figura 11 Mapa elemental EDS muestra 30 RPM y 5 N anodizada.	35
Figura 12 Imágenes SEM muestra 50 RPM y 5 N anodizada con su respectivo espectro de composición.	36
Figura 13 Mapa elemental EDS muestra 50 RPM y 5 N anodizada.	37
Figura 14 Imágenes SEM muestra 70 RPM y 10 N anodizada con su respectivo espectro de composición.	38
Figura 15 Mapa elemental EDS muestra 70 RPM y 10 N anodizada.	38
Figura 16 Imágenes SEM muestra 70 RPM y 10 N EBM con su respectivo espectro de composición.	39
Figura 17 Espectro micro-Raman de muestras EBM anodizadas evaluadas a a) 30 RPM y 5 N, b) 50 RPM y 5N, c) 70 RPM y 10 N, y d) muestra EBM evaluada a 70 RPM y 10 N.	40

Resumen

Las articulaciones de la cadera pueden dañarse por causas metabólicas (enfermedad degenerativa) o mecánicas (fractura), limitando su funcionalidad. Para restaurar el movimiento articular, la articulación debe ser reemplazada por una prótesis de cadera. En las articulaciones se producen fenómenos de lubricación, fricción y desgaste que, a su vez, son muchas veces responsables del fallo de la prótesis, provocando su aflojamiento.

El objetivo del presente estudio es evaluar el comportamiento biotribológico de un prototipo de prótesis de cadera Ti6Al4V fabricada mediante manufactura aditiva por fusión de haz de electrones (EBM) y posteriormente modificada superficialmente por anodizado, además, para efectos de comparación se estudió esta misma aleación obtenida por forja. Una vez obtenido el prototipo, se pulieron algunas muestras para tener un sustrato base y otras se pulieron para anodizado, en ambos casos para la posterior realización de pruebas biotribológicas.

Las pruebas biotribológicas se realizaron en un tribómetro de bola sobre disco utilizando contracuerpos de alúmina de 6 mm de diámetro. Se obtuvieron huellas de desgaste de 4 mm de diámetro, utilizando como medio solución de SBF a una temperatura de 37 °C.

Las muestras fabricadas por EBM y posteriormente anodizadas mostraron los valores más altos de coeficientes de fricción, mientras que las muestras fabricadas por forja y EBM mostraron coeficientes de fricción similares, además, las muestras anodizadas obtuvieron la menor tasa de desgaste seguidas por las muestras fabricadas por EBM.

Palabras clave: anodizado, comportamiento biotribológico, EBM, huellas de desgaste.

Abstract

Hip joints can be damaged by metabolic (degenerative disease) or mechanical (fracture) causes, limiting their functionality. To restore joint movement, the joint must be replaced by a hip prosthesis. Lubrication, friction and wear phenomena occur in the joints, which, in turn, are often responsible for the failure of the prosthesis, causing its loosening.

The aim of the present study is to evaluate the biotribological behavior of a prototype Ti6Al4V hip prosthesis fabricated by electron beam melting (EBM) additive manufacturing and subsequently surface modified by anodizing, in addition, for comparison purposes, this same alloy obtained by forging was studied. Once the prototype was obtained, some samples were polished to have a base substrate and others were polished for anodizing, in both cases for subsequent biotribological tests. The biotribological tests were performed in a ball-on-disk tribometer using 6 mm diameter alumina counterbodies. Wear tracks of 4 mm in diameter were obtained, using SBF solution at a temperature of 37 °C as the medium.

The samples fabricated by EBM and subsequently anodized showed the highest values of friction coefficients, while the samples fabricated by forging and EBM showed similar friction coefficients, in addition, the anodized samples showed the lowest wear rate followed by the samples fabricated by EBM.

Keywords: anodizing, biotribological behavior, EBM, wear tracks.

Introducción

Convencionalmente, los vástagos de cadera se fabrican utilizando procesos de mecanizado CNC y cuando se fabrica un implante, se llega a desperdiciar hasta un 80% del material. Hoy en día, por medio de los procesos alternativos de fabricación de manufactura aditiva (AM), se pueden obtener diferentes piezas para uso en la industria biomédica como vástagos de cadera personalizados con un adecuado consumo de material y geometrías superficiales no conseguidas por el proceso en CNC. Los procesos de fabricación aditiva tienen varios beneficios asociados, tales como: utilización de materiales, gran flexibilidad de diseño y adaptación de propiedades. Estos beneficios se maximizan principalmente cuando se utilizan polvos como materia prima debido a su flexibilidad en el manejo localizado y al bajo desperdicio de material (Scherillo F et al., 2020).

Esta tecnología ha sido objeto de desarrollo e investigación en el grupo de Manufactura Aditiva perteneciente al Sports Tech Research Centre, Mid Sweden University. En dicha universidad y en conjunto con la Universidad de Antioquia, Universidad Pontificia Bolivariana y el Instituto Tecnológico Metropolitano se desarrollaron prototipos de prótesis de cadera en Ti6Al4V implementando la tecnología de manufactura aditiva (AM) por fusión de haz de electrones (EBM) con el fin de investigar las condiciones óptimas y requerimientos necesarios para escalar el prototipo diseñado en la industria biomédica. Teniendo en cuenta que se trata de una prótesis de cadera es de esperar que se genere un gran desgaste de la pieza debido a la fricción que se produce al entrar en contacto con el hueso y realizar movimientos de la rutina diaria tales como caminar o correr, por tal motivo se analizó el efecto de un tratamiento superficial en la prótesis con el fin de reducir el desgaste generado y así mismo aumentar el tiempo de uso de la prótesis dentro del cuerpo.

1 Planteamiento del problema

El titanio y sus aleaciones son materiales comúnmente implementados para la fabricación de prótesis biomédicas considerando su resistencia a la corrosión, alta resistencia específica, baja densidad y bajo módulo de elasticidad. Sin embargo, la superficie de estos materiales no presenta buenas propiedades mecánicas y tribológicas, lo cual genera altas tasas de desgaste en el material cuando es sometido a una carga dinámica reduciendo el tiempo de vida de la prótesis dentro del cuerpo, por lo tanto, se hace necesario recurrir a técnicas que permitan generar un recubrimiento en el material de tal manera que éste soporte la fricción generada entre la prótesis y el hueso, y el sustrato sufra el menor desgaste posible. Teniendo en cuenta lo anterior en el presente proyecto se pretende evaluar el desempeño biotribológico de la aleación Ti6Al4V manufacturada mediante fusión por haz de electrones y modificada superficialmente por anodizado. Las pruebas biotribológicas se realizarán en un tribómetro de tipo esfera sobre disco a 37 °C en solución SBF con el fin de simular las condiciones fisicoquímicas a las que se encuentra expuesta una prótesis en su vida en servicio.

2 Justificación

Para reducir los efectos de la protección contra tensiones excesivas, algunos factores importantes para tener en cuenta en el implante son la rigidez, el ajuste y la adhesión entre el implante y el hueso.

El método de manufactura aditiva por EBM, ofrece ventajas para mejorar problemas asociados a estos factores, tales como:

- Posibilidad de fabricar prótesis con estructura celular abierta para cambiar la rigidez del implante.
- Capacidad de producir piezas porosas en la aleación Ti6Al4V con una resistencia a la compresión y módulo de Young compatible con las del hueso natural (Li X et al., 2009).

Adicional a la técnica de fabricación por medio de EBM, es importante generar una capa de protección que otorgue al material resistencia a la corrosión y al desgaste, por lo cual la técnica de anodizado es una opción que permite lograr el propósito planteado. El anodizado mejora la capacidad de resistencia de las superficies con respecto a las influencias externas atmosféricas y al ataque por sustancias químicas. Las propiedades mecánicas de los anodizados son de gran importancia y por medio del estudio del coeficiente de fricción y la tasa de desgaste de la superficie anodizada se hace posible comparar de manera cualitativa cuanto es la resistencia relativa de esta capa de óxido ante la tribocorrosión (Rodríguez S et al., 2016). La construcción de un mapa de desgaste biotribológico de la aleación Ti6Al4V fabricada por EBM con y sin anodizado, aporta conocimientos al estado del arte debido a que no se ha encontrado en la literatura este tipo de estudios, además permite conocer con buen detalle rangos de cargas y velocidades en los que sería mejor el desempeño de estos materiales para tenerlos en cuenta en la fabricación de estos implantes y las condiciones particulares de los pacientes a los que se les implantarían.

3 Objetivos

3.1 Objetivo general

Obtener un mapa de desgaste biotribológico de la aleación Ti6Al4V fabricada por manufactura aditiva por fusión de haz de electrones y con recubrimiento mediante anodizado.

3.2 Objetivos específicos

3.2.1 Evaluar la influencia del tratamiento de anodizado sobre la microdureza, ángulo de contacto, rugosidad y morfología de las muestras de la aleación Ti6Al4V manufacturadas por EBM, en comparación con las muestras EBM sin anodizar.

3.2.2 Analizar el efecto de la variación de tres cargas y tres velocidades diferentes en el desempeño biotribológico de las muestras de la aleación Ti6Al4V con y sin anodizado.

3.2.3 Relacionar la morfología superficial de las huellas generadas durante las pruebas biotribológicas, empleando técnicas de caracterización SEM-EDS y espectroscopía micro-Raman con el mapa de desgaste obtenido.

4 Marco teórico y estado del arte

En las últimas décadas, se han desarrollado métodos de manufactura aditiva (AM), inicialmente conocidos como manufactura rápida, con producción de piezas metálicas 100% densas. Una de las aplicaciones más relevantes ha sido la producción de implantes médicos con geometría personalizada, diseñados a partir de imágenes digitales (tomografías computarizadas) de la anatomía del paciente, debido a que éstos suelen tener bajas tasas de producción y alta complejidad (Cronskär M et al., 2013). Lo anterior dificulta la fabricación de este tipo de implantes por métodos convencionales como lo es el mecanizado por CNC. Uno de los métodos de manufactura aditiva (AM) utilizados en la fabricación de implantes personalizados, es la fusión por haz de electrones (EBM), el cual ha mostrado grandes capacidades en la fabricación de distintos implantes; un ejemplo de ello son los vástagos de cadera ortopédicos a la medida con buenas propiedades del material, generando piezas de titanio de célula abierta, con estructuras acetabulares e integradas (Thundal S, 2008).

El proceso EBM utiliza un haz de electrones de alta potencia enfocado para fundir y fusionar de forma selectiva partículas de polvo metálico en capas de 0.07 a 0.25 mm de espesor. El material se deposita en la plataforma de construcción en forma de una capa uniforme y densa, que posteriormente se precalienta con un escaneo de baja potencia y alta velocidad de un haz de electrones, calentando la superficie del polvo a una temperatura de aproximadamente 750–850 °C, seguido de fusión selectiva de partículas según la sección transversal 2D del modelo CAD (Szymczyk P, 2022). La capa posterior se construye directamente sobre la anterior, proporcionando la durabilidad de todo el modelo. El proceso se repite capa por capa hasta que se completa la pieza 3D deseada. El polvo sinterizado que rodea la pieza ayuda a sostener las superficies orientadas hacia abajo durante el proceso de construcción. Sin embargo, el polvo ligeramente sinterizado se romperá durante el proceso de tamizado posterior a la construcción, lo que permitirá recuperar y reutilizar la mayor parte del polvo sin fundir (Harrysson O et al., 2008).

Todo el proceso depende de múltiples parámetros que se pueden personalizar libremente. La fabricación participa en un entorno de alto vacío de 10^{-3} mbar, lo que garantiza una alta pureza y reduce el riesgo de absorción de hidrógeno, mientras que la temperatura elevada minimiza el riesgo de aparición de tensiones residuales térmicas y, por lo tanto, distorsión y deformación (Szymczyk P, 2022). Dependiendo de los parámetros de fabricación, el proceso EBM puede

proporcionar piezas listas para usar de alta calidad debido a la reproducibilidad geométrica optimizada, la densidad relativamente alta del material, que puede incluso superar el 99.9% y, por lo tanto, propiedades mecánicas mejoradas.

La buena biocompatibilidad de las aleaciones de titanio las convierte en materiales idóneos para el reemplazo de tejidos duros y ser implantados en el cuerpo. Como se mencionó anteriormente, la formación de una capa pasiva es la responsable de estas buenas características de biocompatibilidad y resistencia a la corrosión debido a su alta estabilidad fisicoquímica (Thundal S, 2008). Sin embargo, la superficie del titanio y de sus aleaciones no presentan buenas propiedades tribológicas, implicando daños en el material cuando es sometido a una carga dinámica o estática (Johns SM et al., (1996). Diferentes técnicas de modificación superficial permiten mejorar las propiedades superficiales de estos materiales, formando recubrimientos que permitan una mejor adhesión química al hueso. En los últimos años, el anodizado ha tomado gran interés como metodología de modificación superficial de aleaciones de titanio, este proceso electroquímico permite depositar una capa artificial de óxido sobre una superficie metálica, la cual incrementa su resistencia a la corrosión y al desgaste. Al proceso se le conoce como anodizado u oxidación anódica, ya que; la pieza a tratar se conecta al polo positivo de una fuente de corriente continua, después, se sumerge en un electrolito cuyo reactivo puede ser un ácido o una base. El cátodo de la fuente se conecta a una superficie metálica y se sumerge en el electrolito para así completar el circuito (Lizano K, 2016). La fuente proporciona un voltaje al circuito, y el proceso electroquímico ocurre permitiendo la formación de una capa de óxido de mayor espesor cuya composición, propiedades y morfología son modificadas en función de las variables del proceso tales como el control del voltaje, la corriente, la temperatura y la composición del electrolito (Echeverry-Rendón M et al, 2015).

Los recubrimientos obtenidos poseen una variedad de morfologías y su composición depende de los elementos presentes en la solución de anodizado, permitiendo la formación de compuestos biocompatibles en el recubrimiento. Así mismo, los recubrimientos formados presentan mejores propiedades mecánicas y menor desgaste del material y daños a partes del cuerpo con los que estará en contacto (Wang YM et al, 2006). El proceso de anodizado es una técnica de modificación superficial de bajo costo, los parámetros del proceso se pueden controlar fácilmente para producir los recubrimientos requeridos, amigable ambientalmente, no hay emisiones tóxicas al ambiente y los recubrimientos obtenidos presentan una buena adherencia al sustrato (Thundal S,

2008). Lo anterior, permite la fácil implementación del proceso a escala industrial debido a la versatilidad de la técnica (Dong H, 2010).

5 Metodología

5.1 Obtención del prototipo por EBM

El diseño en 3D del prototipo de prótesis de cadera se llevó a cabo en la Mid Sweden University empleando un software de diseño asistido por computador CAD. Los prototipos se fabricaron mediante la tecnología de manufactura aditiva (AM) por fusión de haz de electrones (EBM).

5.2 Preparación de las muestras

Una vez obtenido el prototipo y las probetas de ensayo a partir del equipo de manufactura aditiva (AM) por fusión de haz de electrones (EBM) se cortaron muestras en forma de disco en una cortadora de precisión con dimensiones de 18.02 mm de diámetro y 3.77 mm de espesor, luego las muestras se pulieron utilizando papel de lija de SiC con diferentes tamaños de grano, iniciando desde 100, 320, 400, 600, 1000, 1200 y posteriormente se sometieron a paño empleando alúmina para conseguir un acabado tipo espejo. El anterior procedimiento de pulido, se realizó para todas las muestras previo a la ejecución de las pruebas biotribológicas con el fin de obtener rugosidades similares.

5.3 Anodizado

Para realizar el montaje se dispuso de la solución preparada en un beaker de acero inoxidable el cual actuó como cátodo, mientras que la muestra pulida suspendida en un alambre de titanio y sumergida en la solución actuó como ánodo. En la **Tabla 1** se presenta la formulación empleada para preparar la solución de anodizado para las muestras de Ti6Al4V, y además las condiciones necesarias para el proceso en modo galvanostático.

Tabla 1*Composición y condiciones del baño de anodizado.*

Concentración	P-Si (g/L)
Na ₃ PO ₄ 12H ₂ O	10.00
Na ₂ SiO ₃ 5H ₂ O	2.00
EDTANa ₂	3.72
NaOH	2.00
Condiciones	
pH	13.22
Conductividad (ms/cm ¹)	17.91
Densidad de corriente (mA/cm ²)	50.00
Tiempo (s)	1000

5.4 Rugosidad

Se determinó la rugosidad superficial tanto de las muestras fabricadas por forja y EBM, como las muestras EBM anodizadas ya que las diferencias en su rugosidad superficial conllevan a un efecto directo en su desempeño biotribológico. Se empleó un perfilómetro BRUKER Dektak XT capaz de detectar los picos y valles existentes en la superficie de las muestras, con un recorrido longitudinal de 1500 μm a una velocidad de 100 $\mu\text{m/s}$.

5.5 Microdureza

Se evaluó la microdureza Vickers de las muestras fabricadas por la técnica de forja y EBM con el fin de conocer variaciones significativas a partir del método de fabricación implementado, para lo cual se empleó una carga de 5 N durante 15 segundos en cada muestra en un equipo Instron Tukon 2100 B. Cabe anotar que la microdureza de las muestras anodizadas no fue posible evaluarla debido a la alta rugosidad de estos recubrimientos.

5.6 Ángulo de contacto

Se analizó el ángulo de contacto generado entre las superficies de las muestras fabricadas por forja, EBM, EBM anodizada empleando agua y solución SBF en un Goniómetro estándar Ramé-Hart modelo 250-F4.

5.7 Biotribología

Para las pruebas biotribológicas se propuso el diseño de experimentos de la **Tabla 2** con el fin de realizar un mapa de desgaste en 3D y comparar el comportamiento de la aleación Ti6Al4V al implementar la combinación de tres cargas y tres velocidades diferentes, además, fue posible conocer el coeficiente de fricción, la tasa de desgaste y los mecanismos de desgaste generados en los dos tipos de muestras, la primera corresponde a una muestra de Ti6Al4V fabricada mediante manufactura aditiva por fusión de haz de electrones (EBM) la cual se pulió previamente a la prueba, y la segunda es la muestra fabricada por EBM y posteriormente anodizada. Adicionalmente, se contó con una muestra patrón fabricada por la técnica de forja, esto con el fin de tener una referencia del comportamiento que suelen tener las prótesis de cadera cuando se fabrican mediante métodos convencionales. Para cada condición se realizó limpieza de las muestras en etanol mediante baño ultrasónico durante 5 minutos y luego se pesaron en una micro balanza Mettler Toledo UMX5 con una precisión de $\pm 0.1 \mu\text{g}$ para determinar la pérdida de masa durante las pruebas biotribológicas, este procedimiento se realizó antes y después de cada prueba para encontrar la tasa de desgaste, los ensayos se realizaron por duplicado durante 40 minutos en un tribómetro de tipo esfera sobre disco empleando como contracuerpos esferas de alúmina con una dureza de 21 GPa (2141 HV) de 6 mm de diámetro y generando huellas de desgaste de 4 mm de diámetro.

Tabla 2*Diseño de experimentos para generar el mapa de desgaste.*

Carga (N)	Velocidad (RPM)	Ensayos EBM	Ensayos EBM anodizada
5	30	2	2
	50	2	2
	70	2	2
8	30	2	2
	50	2	2
	70	2	2
10	30	2	2
	50	2	2
	70	2	2

Teniendo en cuenta que las pruebas biotribológicas se plantearon para prototipos de prótesis de cadera se consideró un medio con el fin de simular los fluidos corporales, por lo tanto, se empleó una solución SBF a una temperatura de 37 °C, cuya composición se especifica en la **Tabla 3**.

Tabla 3*Composición solución SBF.*

Concentración	g/L
NaCl	7.99
KCl	0.22
K ₂ HPO ₄ .6H ₂ O	0.23
CaCl ₂	0.28
MgCl ₂ .6H ₂ O	0.31
NaHCO ₃	0.35
Na ₂ SO ₄	0.07
HCl 0.1M	10 mL

5.8 Caracterización

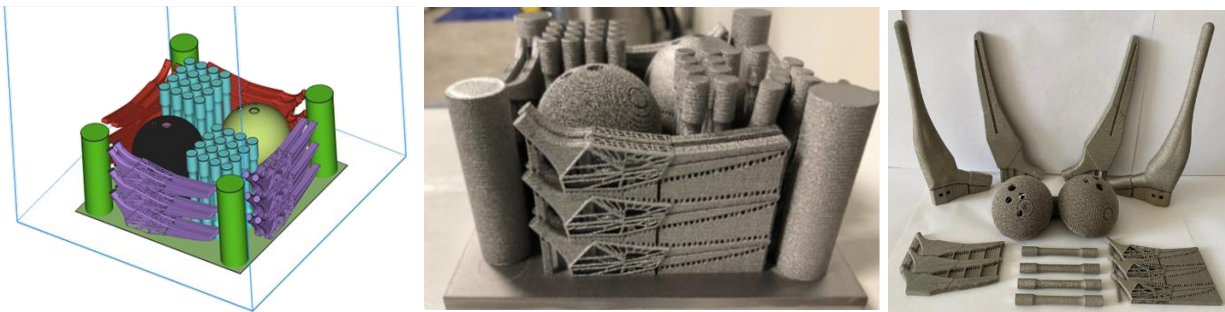
Las huellas de desgaste generadas en las pruebas biotribológicas se caracterizaron empleando un microscopio Nikon Eclipse MA 100, un espectrómetro Raman confocal Horiba Jobin Yvon modelo Labram HR de alta resolución y un microscopio electrónico de barrido termoiónico JEOL-JSM 6490LV a diferentes aumentos, con el fin de identificar posibles mecanismos de desgaste en los diferentes pares biotribológicos.

6 Resultados

El diseño CAD modelado en 3D y los prototipos de la prótesis de cadera fabricados en aleación Ti6Al4V mediante manufactura aditiva (AM) por fusión de haz de electrones (EBM) se presentan en la **Figura 1**, adicionalmente se fabricaron cilindros a partir de los cuales se cortaron las muestras para el anodizado y las pruebas biotribológicas.

Figura 1

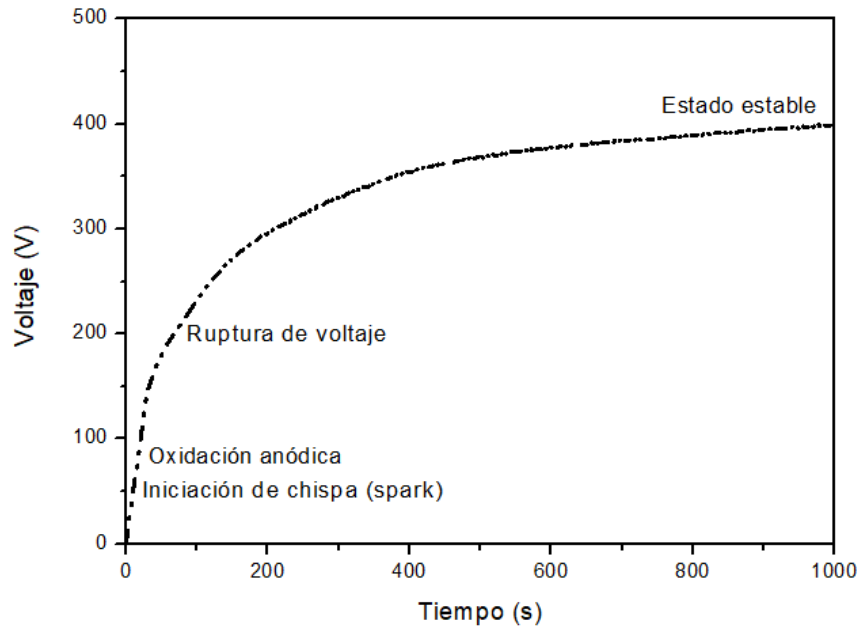
Diseño CAD y fabricación mediante manufactura aditiva por EBM.



La **Figura 2** muestra la curva obtenida para los anodizados realizados a las muestras Ti6Al4V fabricadas mediante EBM. El comportamiento presentado fue el esperado para este tipo de aleación con una pendiente inicial alta donde se presenta la chispa usualmente conocida como spark por su nombre en inglés, luego se da una ruptura del voltaje donde disminuye su velocidad de crecimiento hasta que comienza a estabilizarse la capa anódica.

Figura 2

Curva voltaje vs tiempo del proceso de anodizado.

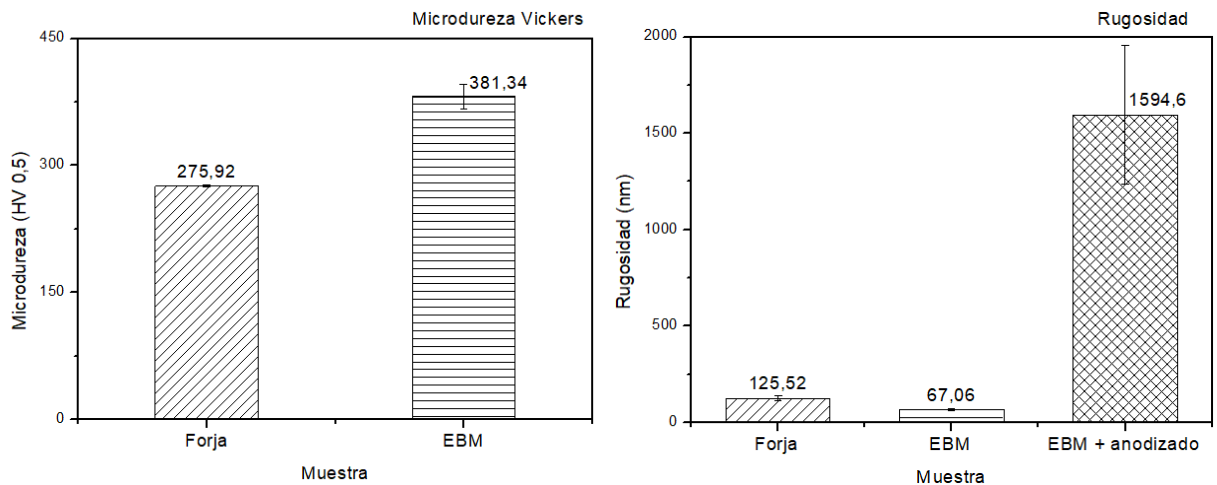


Las pruebas de microdureza y rugosidad se realizaron con el fin de conocer las condiciones de partida de las muestras según su método de fabricación y modificación superficial. Los estudios arrojaron los resultados presentados en la **Figura 3**, donde se dio a conocer que la muestra EBM posee una microdureza Vickers mayor que la muestra patrón (forja). Esto se debe a que en el proceso EBM se funden los polvos a alta temperatura y se realiza un enfriamiento rápido en cada capa produciendo una mayor compactación de las partículas. Además, en la muestra EBM al poseer una mayor microdureza en comparación a la muestra forjada, se produce una menor tasa de desgaste como se verá más adelante.

Por otro lado, al evaluar la rugosidad superficial de los tres tipos de muestras (forja, EBM y EBM anodizada), se evidenció que la muestra EBM anodizada posee una rugosidad mayor en comparación con las muestras EBM y forjada. Esto a causa de que el recubrimiento generado durante el anodizado es de naturaleza porosa que pudo ser creada por las descargas y la generación de gas que acompaña al proceso.

Figura 3

Gráfica de barras de microdureza y rugosidad.



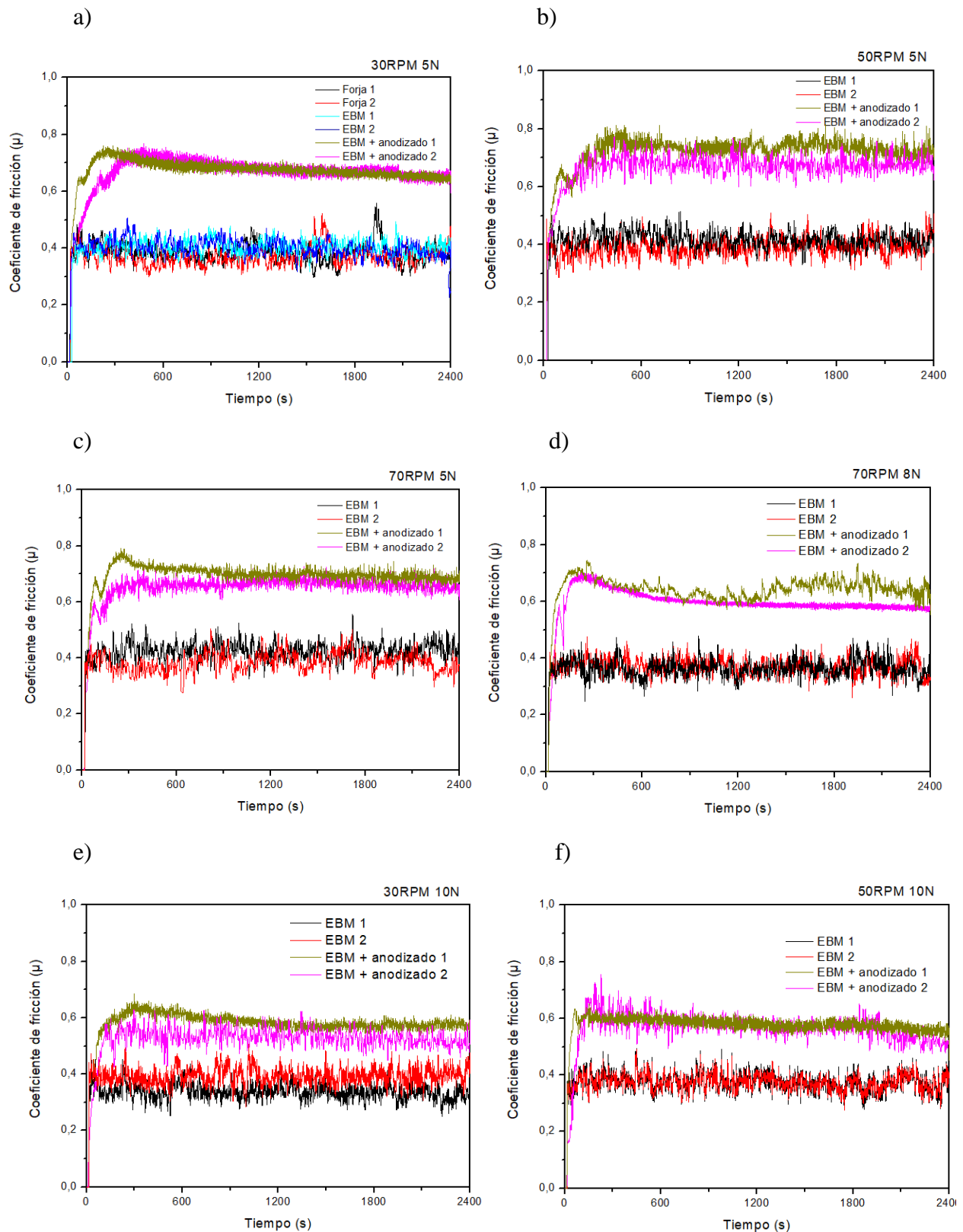
Las medidas del ángulo de contacto se presentan en la **Tabla 4**, demostrando que, al implementar el agua como líquido, se obtienen ángulos de contacto mayores en comparación al caso donde se emplea como medio una solución SBF, por lo tanto, menor será su energía de superficie y tendrá poca capacidad de adhesión mientras que para los tres casos evaluados con la solución SBF se forman menores ángulos de contacto y de esta manera la superficie puede alcanzar un potencial de adhesión elevado debido a su grado de activación superficial.

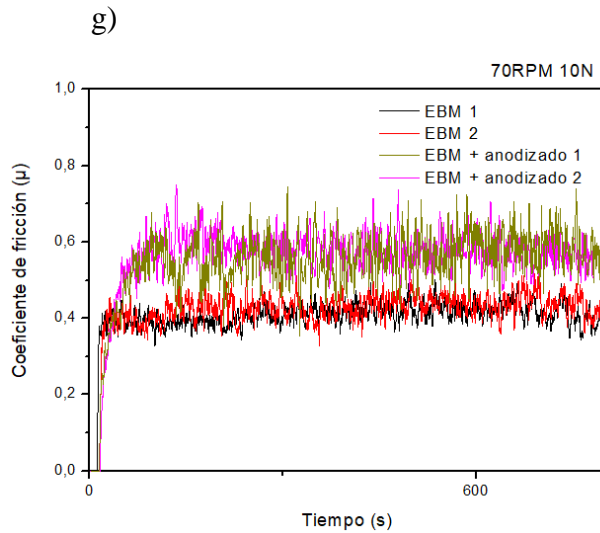
Tabla 4

Ángulo de contacto.

Ángulo de contacto			
Medio	Forja	EBM	EBM anodizada
Agua	91.04	99.40	72.95
SBF	88.50	75.85	71.35

Los registros de Coeficientes de fricción vs Tiempo obtenidos en las pruebas biotribológicas se presentan en la **Figura 4**, partiendo de las condiciones propuestas y especificadas en la **Tabla 2**. En los registros de fricción se observan dos etapas: i) al inicio de las pruebas se observan coeficientes de fricción inestables debido a la etapa de acoplamiento entre las superficies tribológicas durante la cual, se pulen rugosidades, se desgastan posibles capas superficiales presentes en los cuerpos tribológicos, en todas las pruebas esta etapa es más prolongada para las muestras fabricadas por EBM y posteriormente anodizadas, la cual dura alrededor de 400 s excepto en la condición de 70 RPM y 10 N que duró alrededor de 100 s. ii) Después de la etapa de acoplamiento inicial se observa un régimen estable de los registros de fricción hasta terminar las pruebas, durante este régimen se observa que los registros oscilan alrededor de un valor promedio del coeficiente de fricción hasta terminar las respectivas pruebas biotribológicas. El valor del coeficiente de fricción que se observa en este régimen estable corresponde al coeficiente de fricción del sistema biotribológico evaluado. Se puede afirmar que de acuerdo con los registros de fricción presentados en la **Figura 4**, las muestras fabricadas por EBM y anodizadas evaluadas a 30 RPM y 5 N (**Figura 4-a**) presentaron los registros más suaves y estables a lo largo de todo el registro. En general para todas las velocidades y cargas utilizadas, al menos una de las muestras obtenidas por EBM y anodizadas mostraron el registro más suave en cada gráfica de la **Figura 4**, excepto en la condición de 70 RPM y 10 N en la cual estas muestras precisamente muestran los registros con mayores fluctuaciones respecto a las muestras EBM evaluadas con estas mismas condiciones.

Figura 4*Registros de los coeficientes de fricción vs tiempo.*

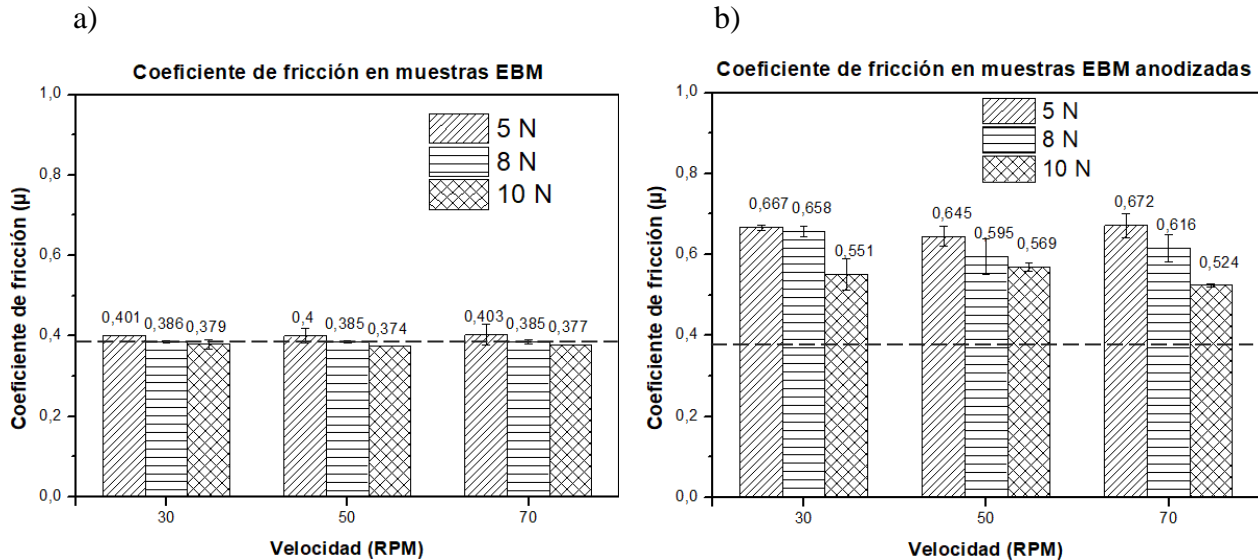


Los coeficientes de fricción de las muestras EBM se mantuvieron entre 0.374 y 0.403 al variar las cargas y velocidades presentadas en la **Figura 5-a**, lo cual no representa un cambio significativo cuando se implementan diversas condiciones debido a la superficie pulida y homogénea de las muestras en todos los casos al momento del ensayo biotribológico, sin embargo, se observa una ligera tendencia a mostrar mayores coeficientes de fricción a menores cargas y menores coeficientes de fricción en la medida en que se incrementa la carga. Mientras que para el caso de las muestras EBM anodizadas, se obtuvo un coeficiente de fricción mayor en comparación a las muestras EBM debido a que el anodizado otorgó a las muestras una superficie altamente rugosa y porosa, además, este recubrimiento por su naturaleza cerámica es más duro y normalmente entre cuerpos de mayor dureza se generan mayores coeficientes de fricción. El comportamiento de estas muestras anodizadas fue similar para las situaciones en las que se mantuvo fija la carga y solo se varió la velocidad, tal como se representa en la **Figura 5-b**, por lo tanto, la condición que posee un mayor efecto sobre el coeficiente de fricción en las muestras EBM anodizadas es la carga aplicada. Adicionalmente, se analiza que al mantener constante una velocidad y aumentar la carga, el coeficiente de fricción disminuye, por lo cual las condiciones son inversamente proporcionales, similar al comportamiento mostrado por las muestras EBM.

Para ambas figuras, se presenta mediante una línea discontinua horizontal el coeficiente de fricción de las muestras forjadas el cual corresponde a 0.38 siendo similar al coeficiente de fricción obtenido para las muestras EBM, debido a que tuvieron la misma preparación superficial previamente al ensayo biotribológico.

Figura 5

Gráficas de coeficiente de fricción en a) muestras EBM y b) muestras EBM anodizadas.



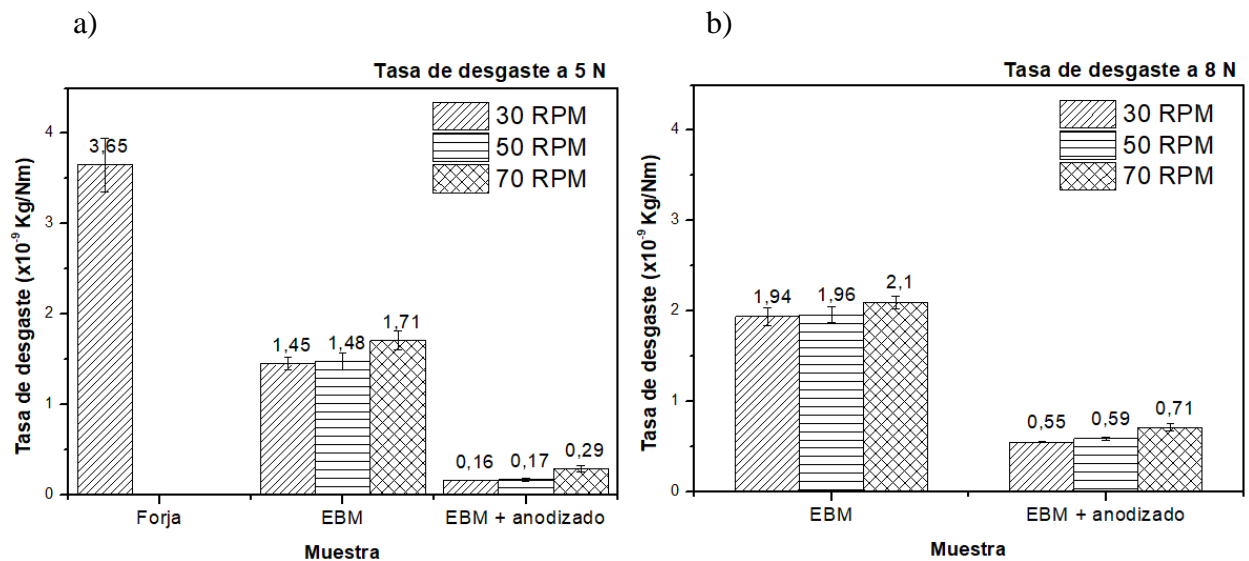
En la **Figura 6** se representan las tasas de desgaste obtenidas a partir de las pruebas biotribológicas. En la **Figuras 6-a** se muestran las velocidades de 30 RPM, 50 RPM y 70 RPM sometidas a una carga de 5 N dando como resultado una tasa de desgaste similar al comparar las muestras EBM con velocidades de 30 RPM y 50 RPM, y un leve incremento para el caso de 70 RPM. Además, en la **Figura 6-a**, se reporta la tasa de desgaste de una muestra forjada con el fin de mostrar que la técnica de fabricación por EBM permite obtener menores tasas de desgaste en comparación a ésta y así prolongar el uso de la prótesis dentro del cuerpo. Así mismo, las muestras EBM anodizadas bajo las tres condiciones de velocidad evaluadas mostraron tasas de desgaste cercanas entre ellas con un ligero incremento cuando se utiliza la mayor velocidad de 70 RPM. De acuerdo a los valores de tasas de desgaste encontrados se puede afirmar que el proceso EBM disminuye alrededor de un 60 % el desgaste cuando la prótesis es fabricada por este proceso respecto al proceso de forja, mientras que la prótesis fabricada por EBM y posteriormente anodizada mostró tasas de desgaste reducidas alrededor de un 86 % respecto al proceso de fabricación por EBM sin anodizar, todo lo anterior para la carga de 5 N.

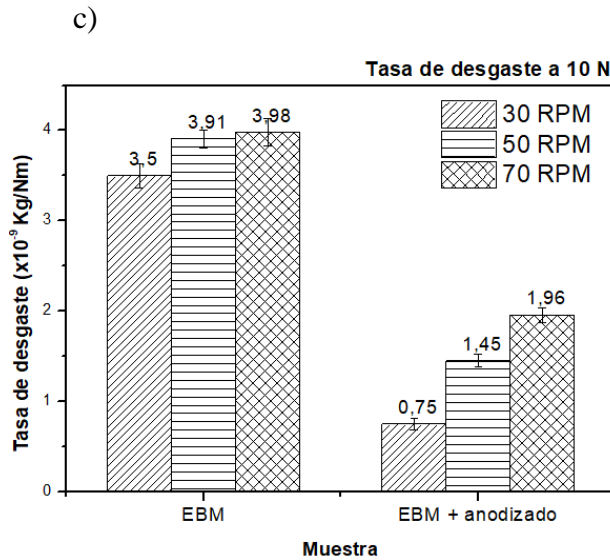
La **Figura 6-b** compara las tres velocidades mencionadas anteriormente pero empleando una carga de 8 N donde se encontró una tendencia similar al caso anterior donde la tasa de desgaste muestra valores mayores para las muestras fabricadas por EBM respecto a las muestras anodizadas. Para esta carga las tasas de desgaste incrementaron respecto a la carga de 5 N, para las muestras

fabricadas por EBM las tasas de desgaste aumentaron alrededor de un 32 %, mientras que en las muestras anodizadas incrementó alrededor de un 250 %. Las tasas de desgaste con la velocidad más alta estudiada (70 RPM) exhibieron valores ligeramente superiores a los obtenidos con las otras velocidades. Finalmente, la **Figura 6-c** presenta las mayores tasas de desgaste en las muestras EBM y EBM anodizadas al emplear las velocidades anteriores con una carga de 10 N, en este caso, al ser la mayor carga aplicada es de esperar que la tasa de desgaste incremente en comparación con las dos cargas anteriores. Con la carga de 10 N las tasas de desgaste para las muestras fabricadas por EBM incrementaron alrededor de un 100 % respecto a la carga de 8 N y para las muestras anodizadas respecto a la misma carga el incremento fue alrededor de un 145 %. De forma similar como sucedió con las cargas anteriores, con 10 N también se observa un ligero incremento en la tasa de desgaste con la velocidad de 70 RPM respecto a las otras dos velocidades.

Figura 6

Gráficas de tasa de desgaste empleando a) 5 N, b) 8 N y c) 10 N.

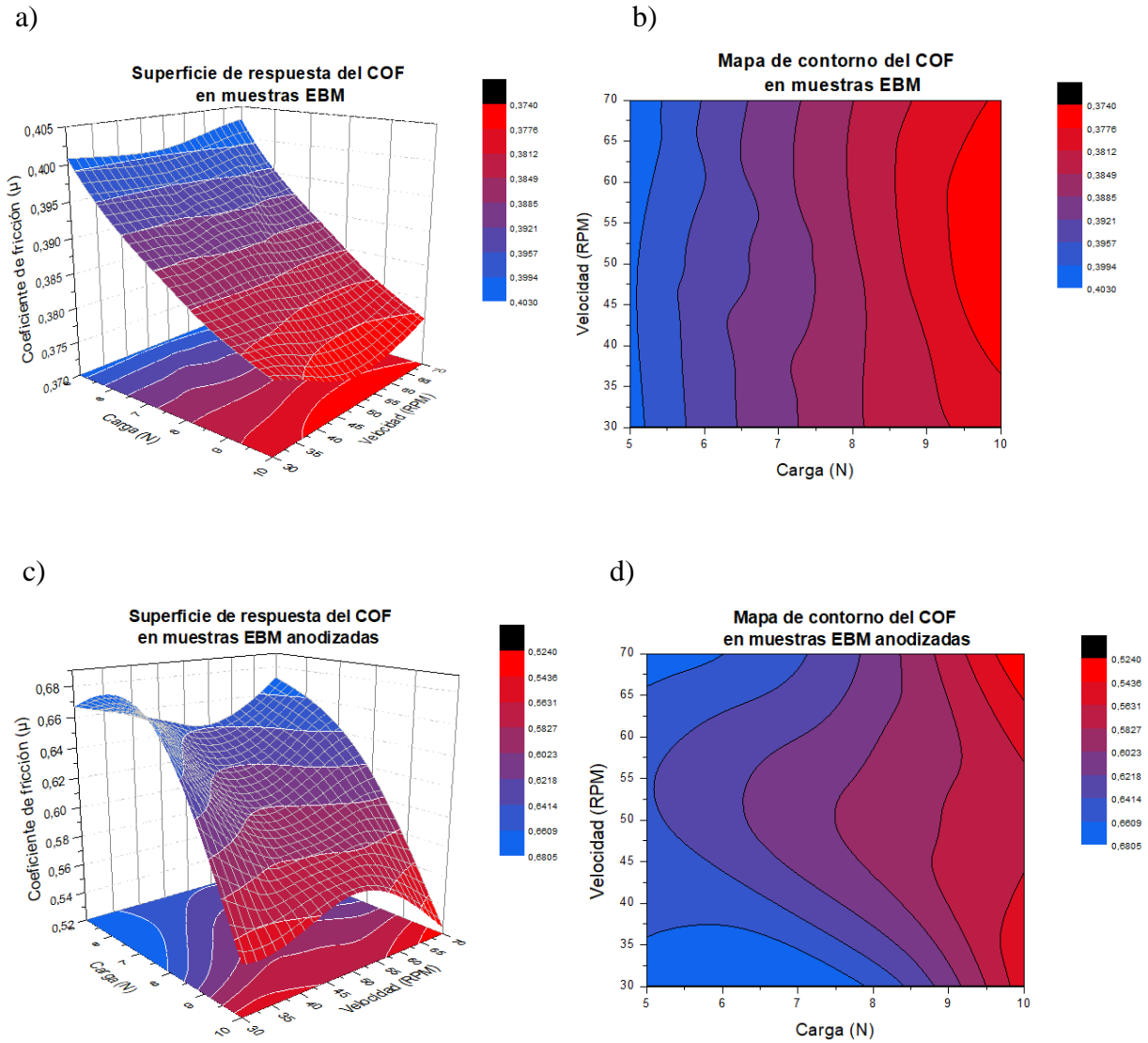




De acuerdo con las condiciones empleadas en las pruebas biotribológicas y a los coeficientes de fricción y tasas de desgaste obtenidos fue posible elaborar superficies de respuesta y mapas de contorno para las dos situaciones de estudio, la **Figura 7-a**, corresponde a la superficie de respuesta de las muestras fabricadas mediante manufactura aditiva por EBM con su respectivo mapa de contorno del coeficiente de fricción representado en la **Figura 7-b**, y la **Figura 7-c**, corresponde a esta misma situación con el proceso adicional del recubrimiento por anodizado y su mapa de contorno se presenta en la **Figura 7-d**. Para ambas situaciones se obtuvo una superficie de respuesta donde se evidencia que los mayores coeficientes de fricción se producen al emplear las cargas más bajas, y los menores coeficientes de fricción empleando cargas más altas, es decir que su efecto es inversamente proporcional, tal como se analizó en la **Figura 5**.

Figura 7

Superficie respuesta y mapa de contorno del coeficiente de fricción en a), b) muestras EBM y c), d) muestras EBM anodizadas.

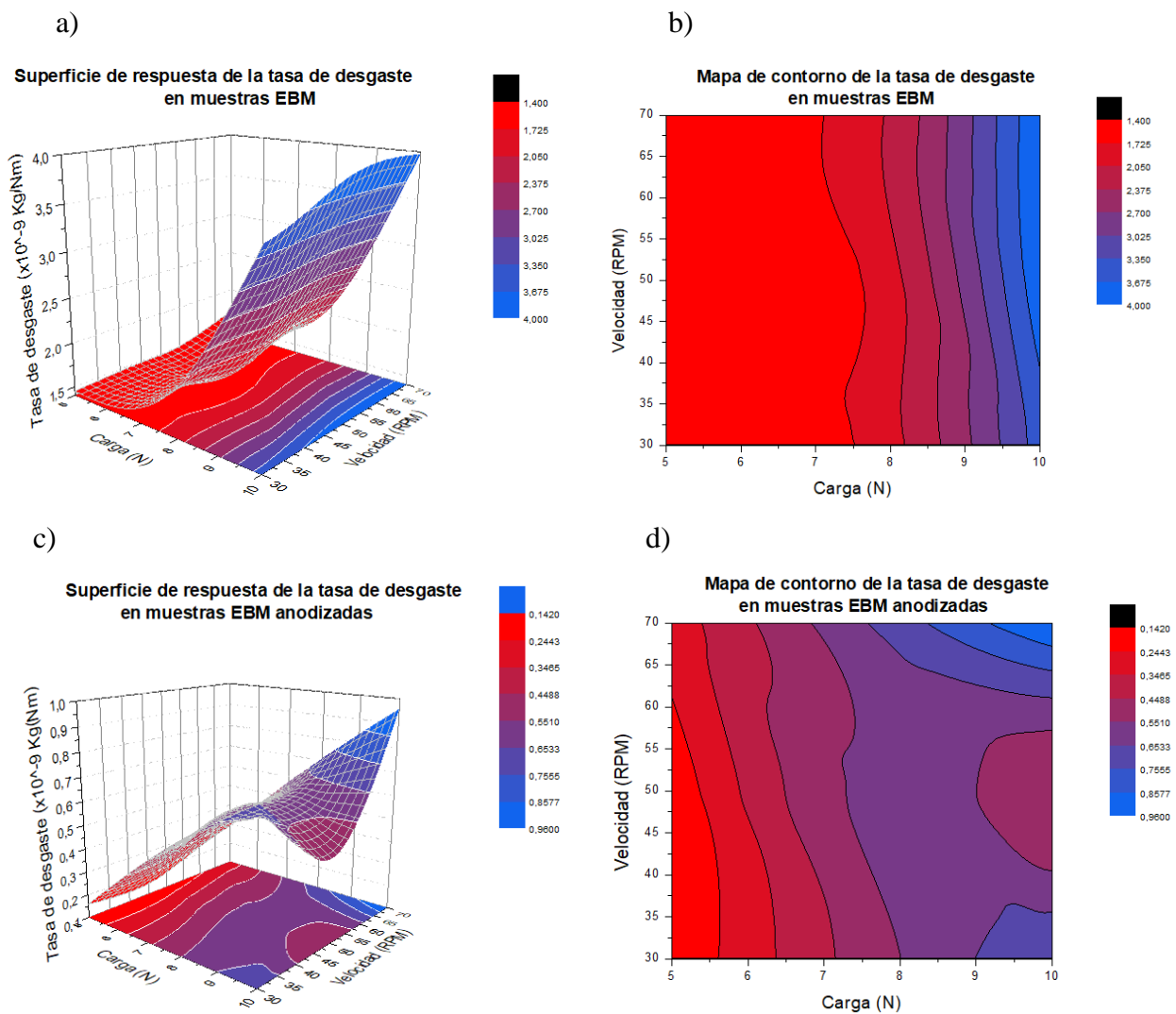


Por otro lado, en la **Figura 8** se presentan las superficies de respuesta y mapas de contorno obtenidos a partir de la tasa de desgaste. La **Figura 8-a** corresponde a la superficie de respuesta de la muestra fabricada mediante EBM y su respectivo mapa de contorno se presenta en la **Figura 8-b**, además la superficie de respuesta de la muestra EBM anodizada y su mapa de contorno se encuentran en la **Figura 8-c** y **8-d** respectivamente. Para ambos casos se presenta un comportamiento contrario al evidenciado en el coeficiente de fricción, ya que la tasa de desgaste muestra un aumento a medida que la carga también aumenta, es decir que su efecto es directamente

proporcional. En estas superficies de respuesta se evidencia que la carga presenta un mayor efecto tanto en los coeficientes de fricción como en las tasas de desgaste, mientras que el efecto de la velocidad de las pruebas fue mínimo. En las muestras anodizadas se percibe un poco más el efecto de la velocidad de prueba que en las muestras fabricadas por EBM tanto en los coeficientes de fricción como en las tasas de desgaste.

Figura 8

Superficie respuesta y mapa de contorno de la tasa de desgaste en a), b) muestras EBM y c), d) muestras EBM anodizadas.

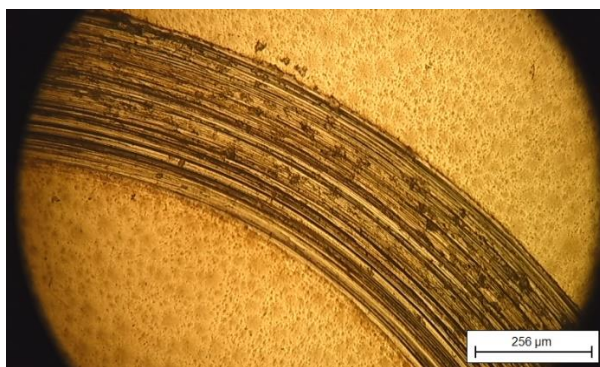


Las huellas de desgaste observadas mediante el microscopio óptico posterior a las pruebas biotribológicas bajo las condiciones de ensayo de 30 RPM y 5 N se presentan en la **Figura 9**. La huella de desgaste de la muestra fabricada mediante forja correspondiente a la **Figura 9-a** presenta una huella de desgaste de mayor ancho en comparación con la huella de desgaste generada en la muestra EBM de la **Figura 9-b**. Lo anterior demuestra que el método de fabricación mediante manufactura aditiva por EBM permite disminuir el desgaste generado en la prótesis cuando está en contacto con el hueso comparado con métodos de fabricación convencionales como la forja. Sin embargo, es posible mejorar aún más esta característica empleando un tratamiento superficial como el anodizado tal como se observa en la **Figura 9-c** donde se puede apreciar una huella de desgaste con menor ancho respecto a las demás muestras analizadas. Además, para los tres casos es posible determinar que el mecanismo de desgaste que tiene lugar sobre las muestras posterior a las pruebas biotribológicas es la abrasión, debido a los surcos paralelos a la dirección de deslizamiento que genera el contracuerpo de alúmina mientras realiza los recorridos establecidos. En la muestra anodizada, además de los surcos característicos de la abrasión se observa material adherido alrededor de la huella, el cual puede ser proveniente del contracuerpo o material desprendido desde el mismo recubrimiento de anodizado y posteriormente apisonado por el mismo contracuerpo.

Figura 9

Huellas de desgaste observadas mediante microscopía óptica en a) muestra forjada, b) muestra EBM y c) muestra EBM anodizada.

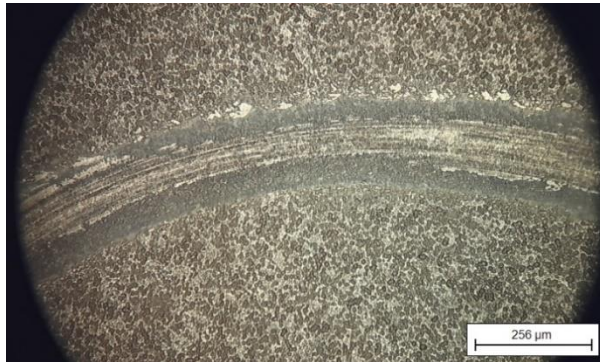
a)



b)



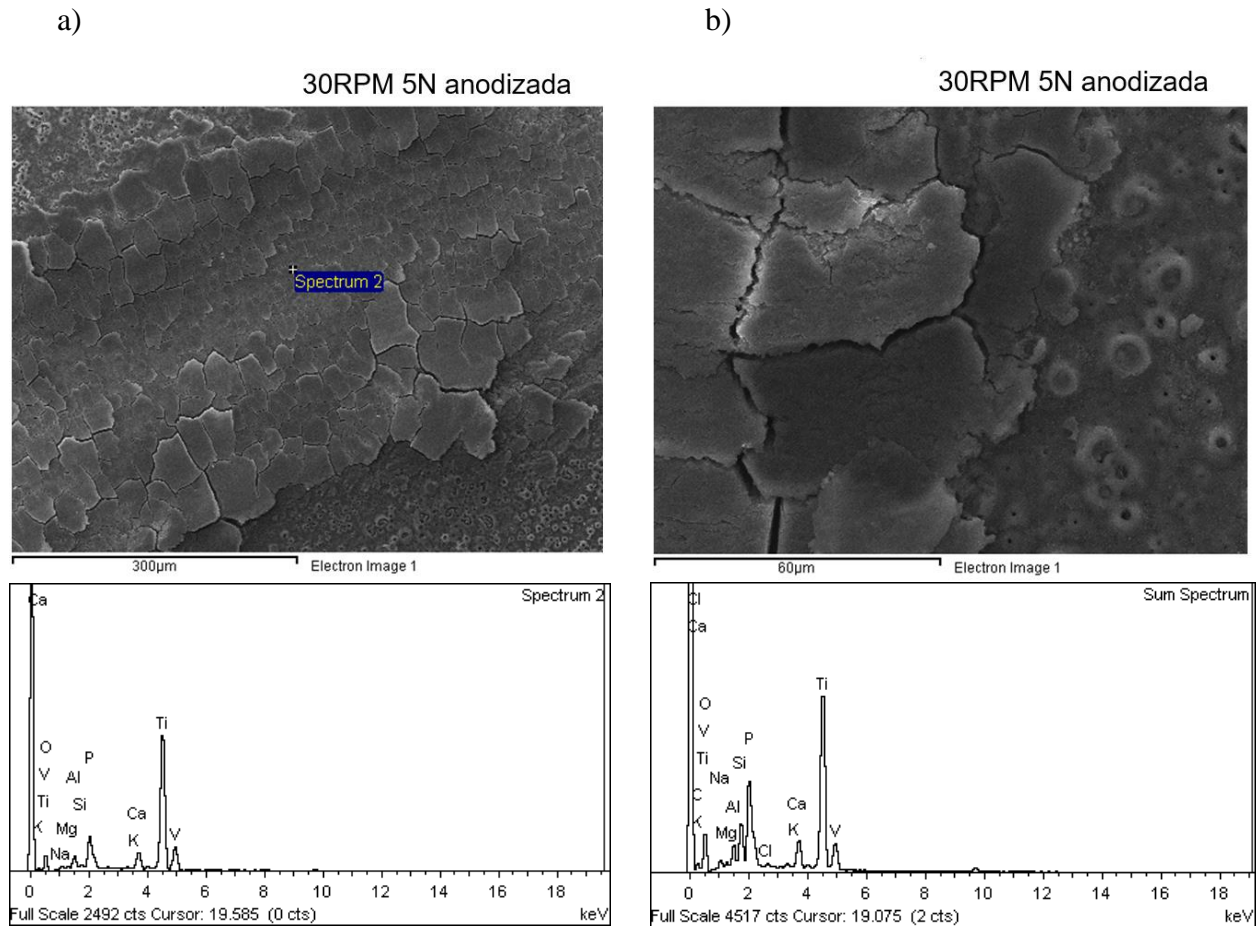
c)



Las imágenes SEM de la **Figura 10** corresponden a la muestra EBM anodizada evaluada biotribológicamente a 30 RPM y 5 N, estas imágenes permiten observar la superficie del recubrimiento posterior a la huella de desgaste producida por el contracuerpo de alúmina. Se evidencia la ruptura de la capa anódica más externa donde el contracuerpo realiza su recorrido y se analiza su espectro de composición donde, en la **Figura 10-a** los elementos que componen mayoritariamente la muestra son Ti (49.44%W), O (33.76%W), F (5.41%W), Ca (3.91%W), Al (2.37%W) y V (2.22%W). Y en la **Figura 10-b**, analizando otro punto de la muestra se compone mayoritariamente por O (35.58%W), Ti (32.68%W), C (12.27%W), P (7.03%W), Si (3.85%W), Ca (3.42%W), Al (1.72%W), correspondientes a la aleación, la solución de anodizado y también la solución SBF que pudo quedar como residuo al caracterizar la muestra. En estas imágenes SEM se observa evidencia del desgaste por fatiga donde hay formación de grietas en el recubrimiento y cuando éstas se encuentran dan lugar al desprendimiento de partículas del material y luego son apisonadas por el contracuerpo, algo que se observó mediante microscopía óptica.

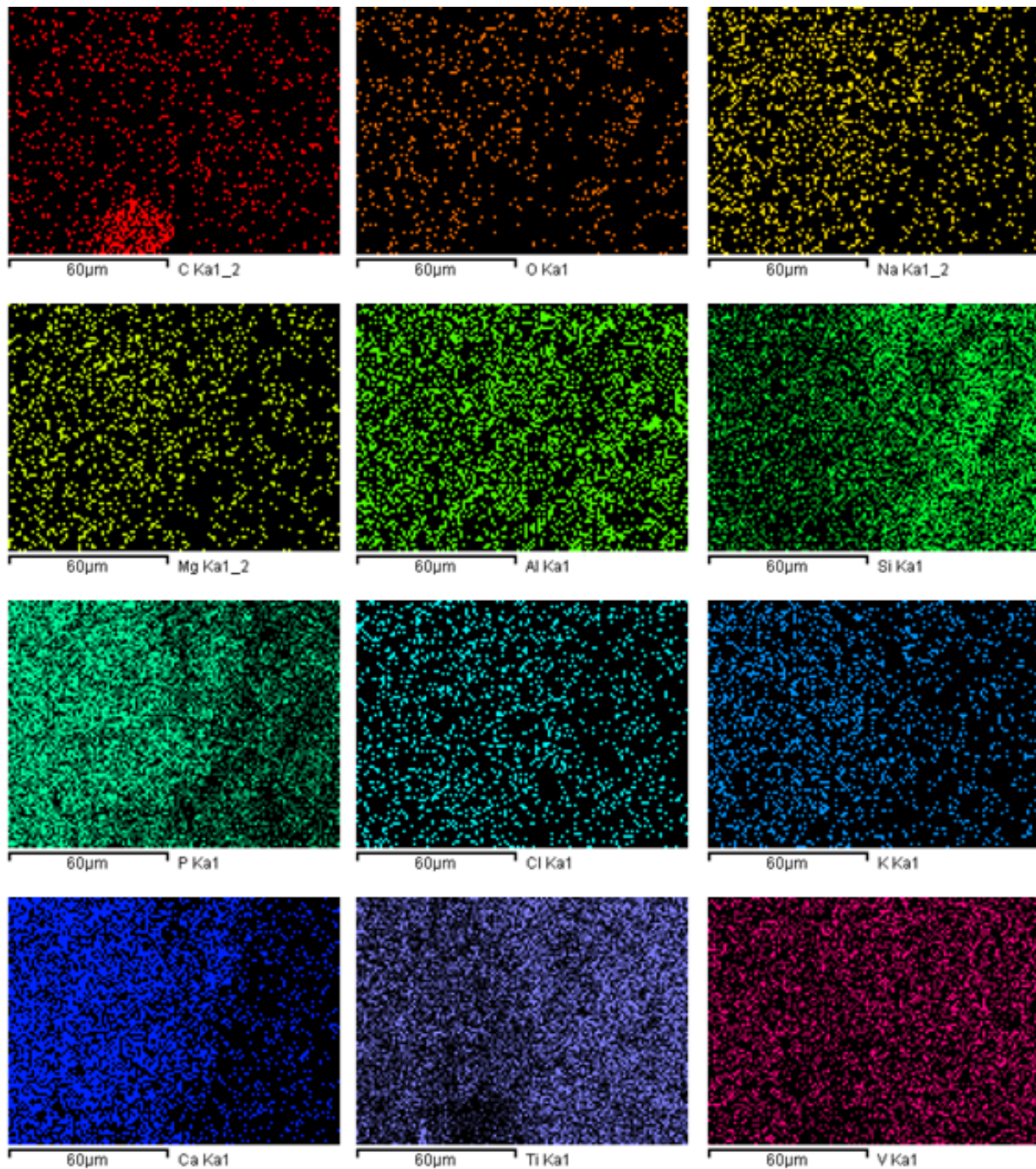
Figura 10

Imágenes SEM muestra 30 RPM y 5 N anodizada con su respectivo espectro de composición.



Paralelo al análisis del espectro de composición, para el caso de la **Figura 10-b**, se tiene el mapa de composición elemental EDS (**Figura 11**) donde visualmente se aprecian los elementos que componen la muestra en la zona caracterizada, como se mencionó anteriormente, estos elementos corresponden a la naturaleza de la aleación Ti6Al4V, su capa anódica donde el fósforo, silicio, sodio y oxígeno tienen un gran aporte, y además, residuos de la solución SBF que quedaron posterior a la prueba biotribológica donde tienen lugar el sodio, potasio, cloro, fósforo, calcio, magnesio, carbono y oxígeno.

Figura 11
Mapa elemental EDS muestra 30 RPM y 5 N anodizada.



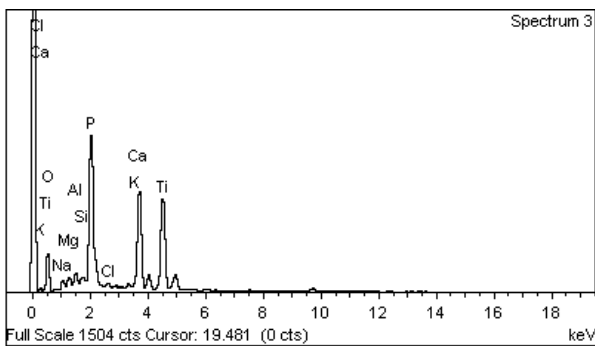
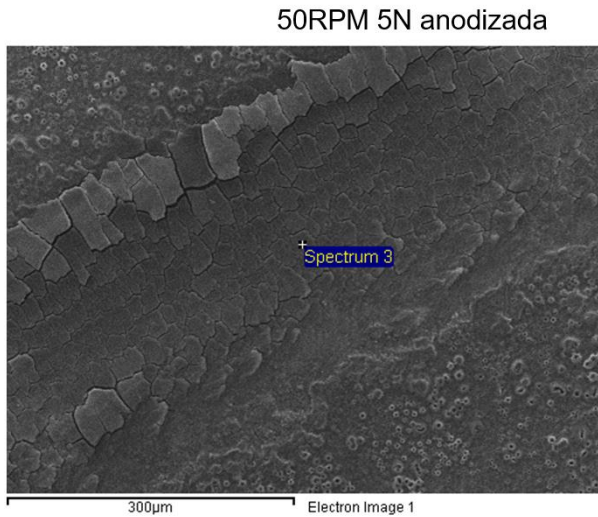
La **Figura 12** presenta las imágenes SEM tomadas a la muestra EBM anodizada evaluada biotribológicamente bajo las condiciones de 50 RPM y 5 N, las cuales mostraron un comportamiento similar al caso anterior al implementar 30 RPM y 5 N, debido a que la variación

de la velocidad no representa un cambio significativo en la huella de desgaste cuando se mantiene la misma carga. En estas imágenes también es evidente el mecanismo de desgaste por fatiga.

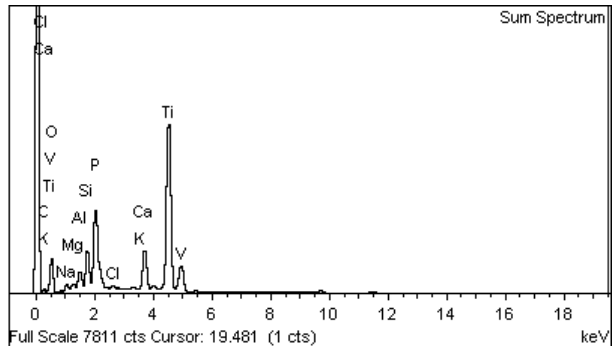
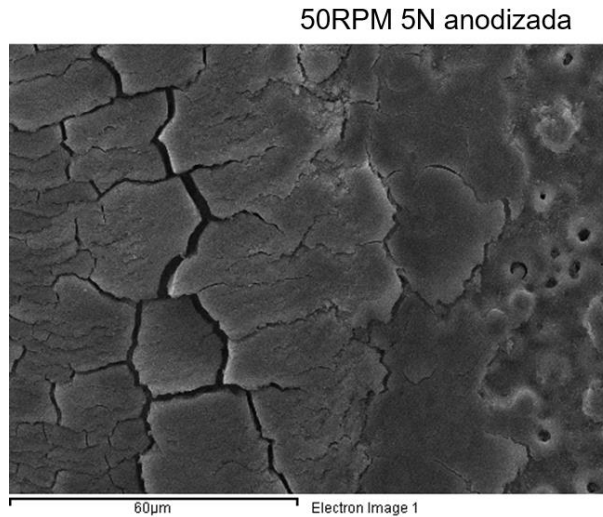
Figura 12

Imágenes SEM muestra 50 RPM y 5 N anodizada con su respectivo espectro de composición.

a)



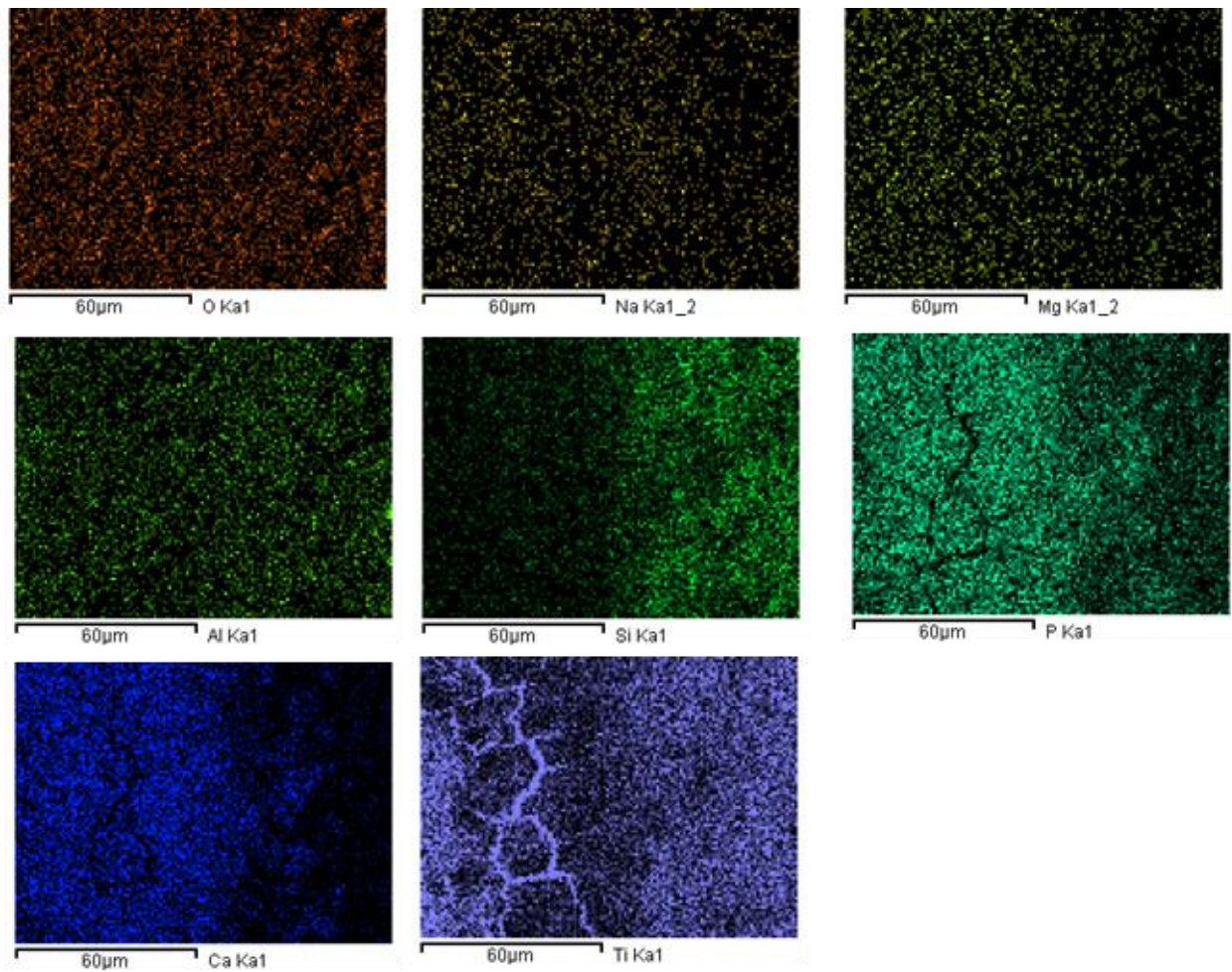
b)



Así mismo, el mapa elemental de composición EDS de la **Figura 13** revela la presencia de oxígeno, sodio, magnesio, aluminio, silicio, fósforo, calcio y titanio, productos de los componentes de la capa anódica y de la solución SBF, medio en el cual se llevaron a cabo las pruebas biotribológicas.

Figura 13

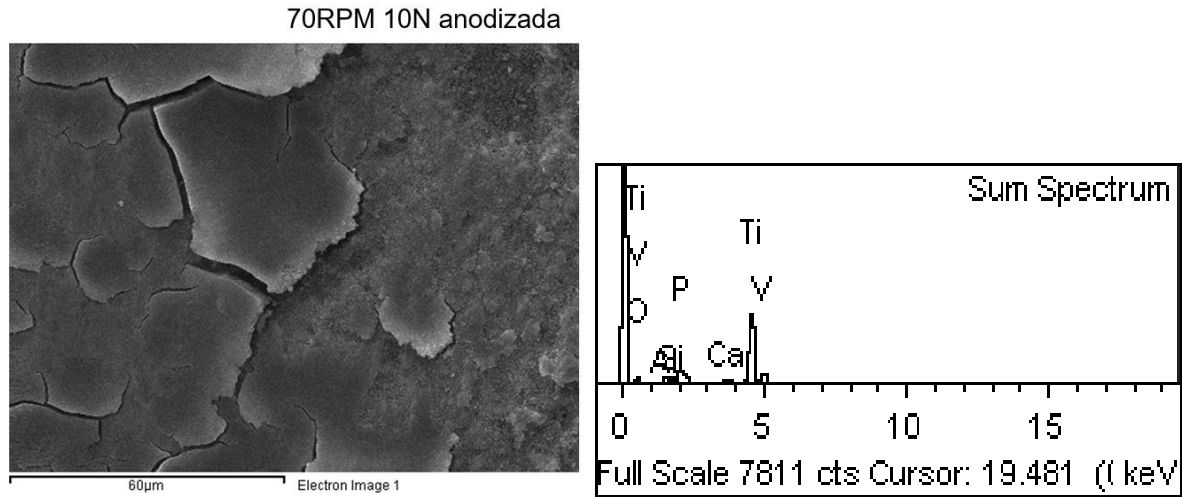
Mapa elemental EDS muestra 50 RPM y 5 N anodizada.



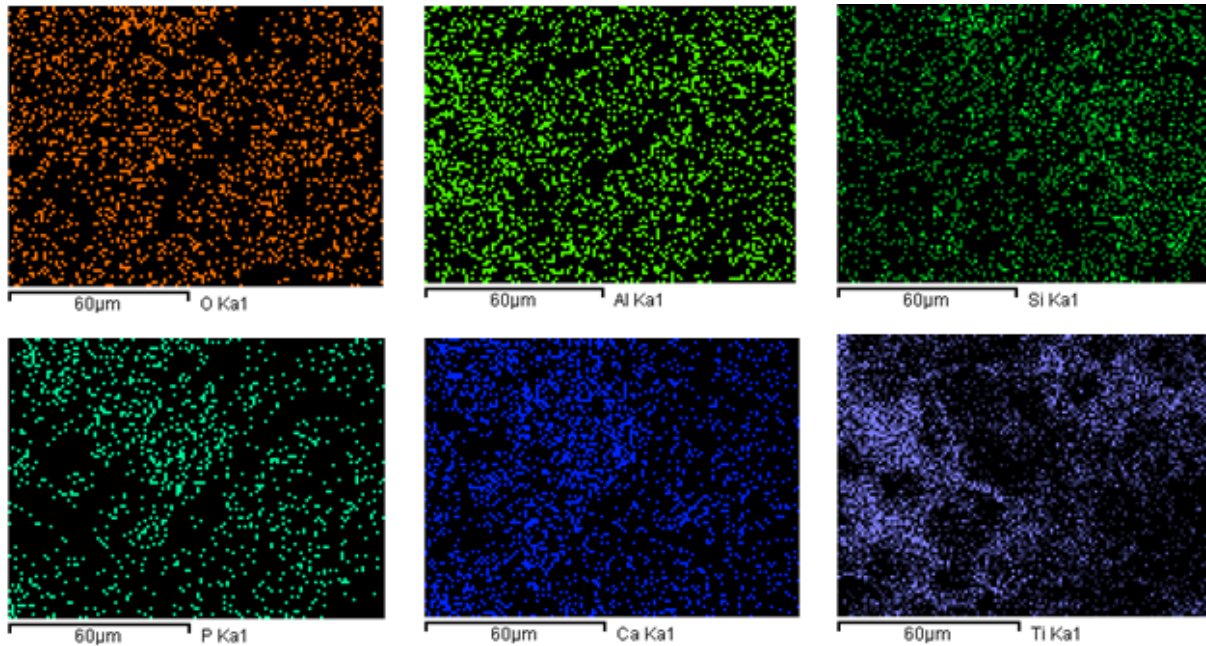
Para el caso de la muestra EBM anodizada evaluada a 70 RPM y 10 N se determinó la presencia de Ti (51% W), O (32.78% W), P (3.52% W), C (2.62% W), V (2.39% W), Al (2.37% W), Si (2.30% W), Ca (2.04% W) y Na (0.97% W) característicos de la aleación de estudio, la capa anódica y el medio simulado SBF, tal como se muestra en la **Figura 14** y **Figura 15**.

Figura 14

Imágenes SEM muestra 70 RPM y 10 N anodizada con su respectivo espectro de composición.

**Figura 15**

Mapa elemental EDS muestra 70 RPM y 10 N anodizada.

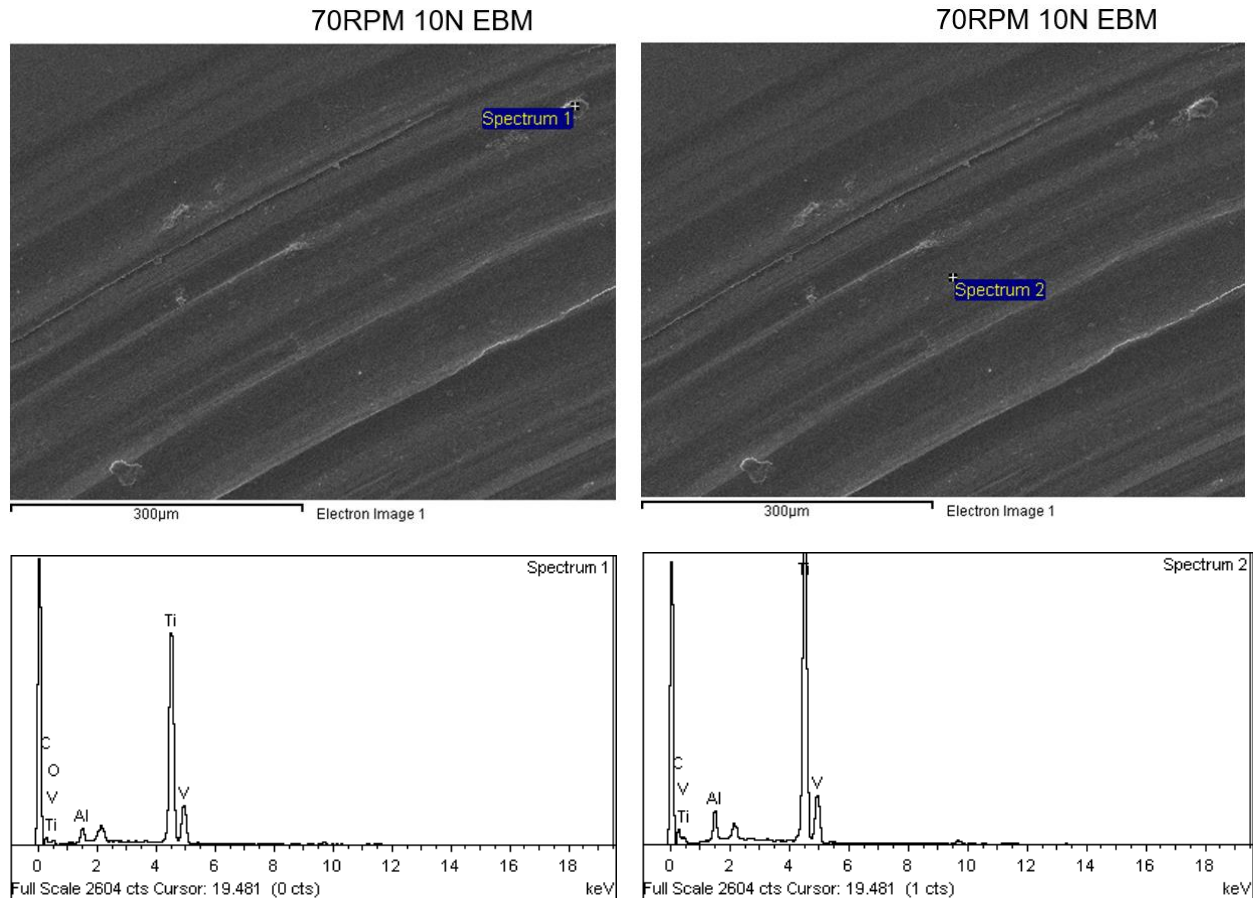


Las imágenes SEM correspondientes a la muestra EBM evaluada a 70 RPM y 10 N se muestran en la **Figura 16**, donde, al ser la condición más abrupta se observa fácilmente el mecanismo de desgaste por abrasión mencionado anteriormente que deja como evidencia los surcos generados durante la prueba biotribológica. Además, su espectro de composición confirma que los componentes de la aleación corresponden a Ti (75.64%W), Al (2.69%W), V (4.29%W), y

adicionalmente se encontró la presencia de O (10.38%W) y C (7.01%W) acordes a la formulación de la solución SBF.

Figura 16

Imágenes SEM muestra 70 RPM y 10 N EBM con su respectivo espectro de composición.



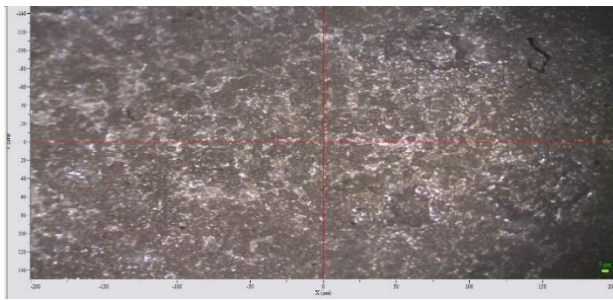
Las huellas de desgaste se analizaron además, mediante espectroscopía micro-Raman para algunas muestras representativas como se indica en la **Figura 17** donde para cada uno de los casos se presenta la imagen superficial indicando el punto donde se analizó la muestra y su espectro micro-Raman correspondiente, con el fin de conocer información detallada de la composición química y fases formadas en las huellas de desgaste generadas en las pruebas biotribológicas. En los espectros de las **Figuras 17-a, 17-b, y 17-c** de las muestras EBM anodizadas, se aprecia un pico de baja intensidad aproximadamente a 150 cm^{-1} característico de la fase anatasa del dióxido de titanio, y en la **Figura 17-d** correspondiente al espectro de la muestra EBM se detectó un pico

de baja intensidad a 800 cm^{-1} característico del mineral moissanita el cual indica el contenido de SiC presente en la muestra debido a los granos que pudieron incorporarse durante el proceso de pulido y que no alcanzaron a ser eliminados en el baño ultrasónico. Además, para los cuatro casos evaluados, tanto en muestras EBM como EBM anodizadas se distinguieron dos picos de alta intensidad a 1350 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} provenientes de la solución SBF empleada durante los ensayos biotribológicos.

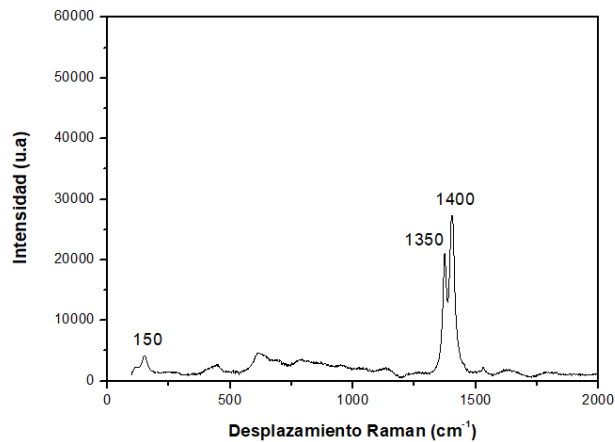
Figura 17

Espectro micro-Raman de muestras EBM anodizadas evaluadas a a) 30 RPM y 5 N, b) 50 RPM y 5N, c) 70 RPM y 10 N, y d) muestra EBM evaluada a 70 RPM y 10 N.

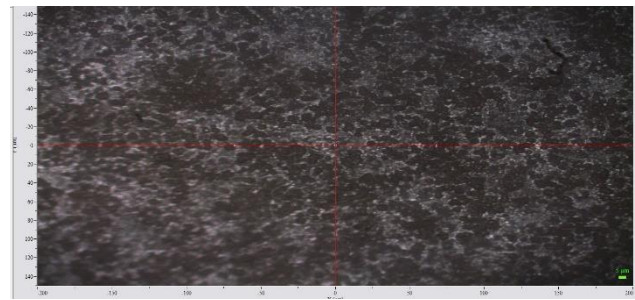
a)



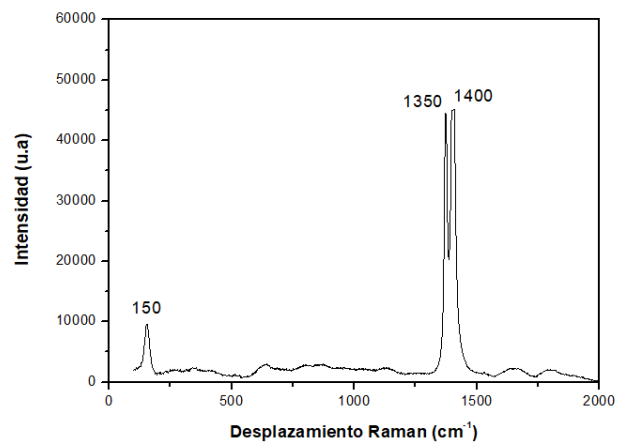
Espectro raman de muestras EBM anodizadas evaluadas a 30RPM y 5N



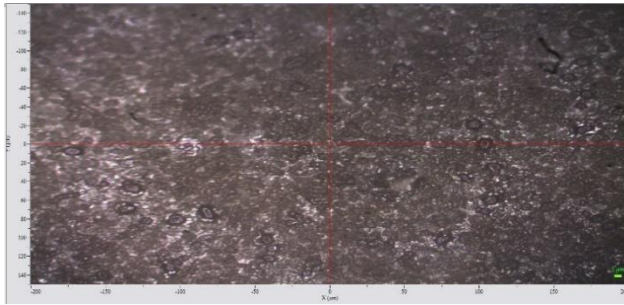
b)



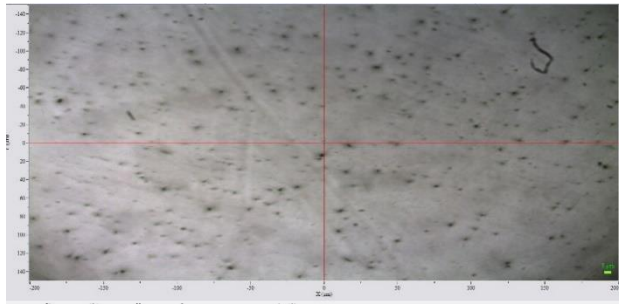
Espectro raman de muestras EBM anodizadas evaluadas a 50RPM y 5N



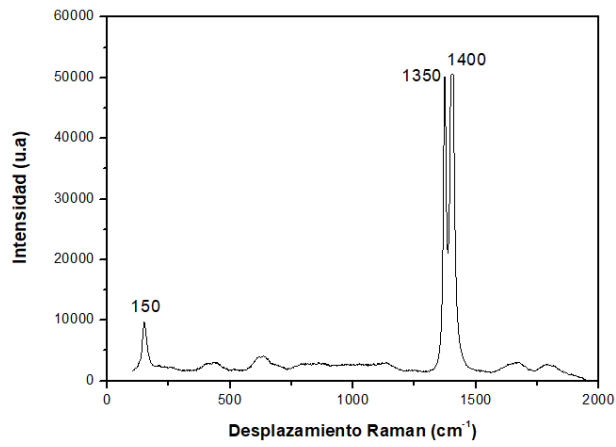
c)



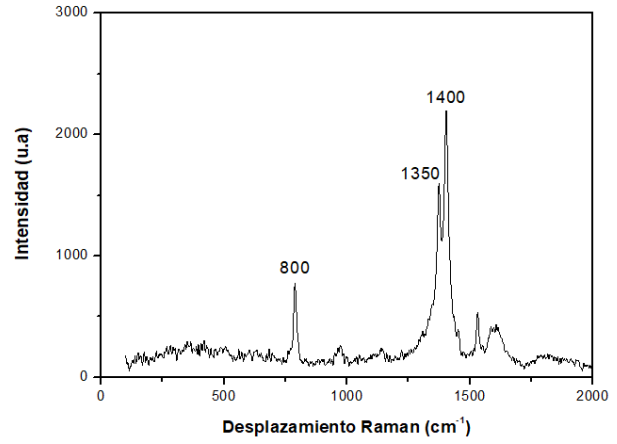
d)



Espectro raman de muestras EBM anodizadas evaluadas a 70RPM y 10N



Espectro raman de muestras EBM evaluadas a 70RPM y 10N



7 Conclusiones

El proceso de fabricación de EBM aumentó la dureza y disminuyó significativamente la tasa de desgaste en comparación con el proceso de fabricación convencional de forjado.

El tratamiento superficial de anodizado en la muestra fabricada por EBM, aunque aumentó la rugosidad y el coeficiente de fricción, mostró la tasa de desgaste más baja permitiendo que solo se desgaste el recubrimiento y no el sustrato.

En todas las muestras estudiadas se presentó el mismo mecanismo de desgaste, siendo éste la abrasión debido a los surcos paralelos a la dirección de deslizamiento del contracuerpo que se evidenciaron en las imágenes de microscopía óptica y SEM. Sólo las muestras anodizadas, además de la abrasión mostraron evidencia de desgaste por fatiga.

La carga aplicada es la condición que mayor influencia tiene sobre la tasa de desgaste, dando como resultado un efecto directamente proporcional; mientras que al variar la velocidad y manteniendo la carga constante no se obtuvieron cambios significativos en la tasa de desgaste del material posterior a las pruebas biotribológicas.

Referencias

- Cronskär, M., Bäckström, M., and Rännar, L. E. (2013). Production of customized hip stem prostheses—a comparison between conventional machining and electron beam melting (EBM). *Rapid Prototyping Journal*, 19(5), 365-372.
- Dong H. (2010). *Surface Engineering of Light Alloys: Aluminium, Magnesium and Titanium Alloys* (1^a ed.)
- Echeverry-Rendón M., Galvis, O., Quintero Giraldo, D., et al. (2015). Osseointegration improvement by plasma electrolytic oxidation of modified titanium alloys surfaces. *J Mater Sci Mater Med*. 26(2):1-18.
- Harrysson, O., Cansizoglu, O., Marcellin-Little, D., Cormier, D. and West li, H. (2008), Direct metal fabrication of titanium implants with tailored materials and mechanical properties using electron beam melting technology, *Materials Science and Engineering C*, Vol. 28 No. 3, pp. 366-373.
- Johns, SM., Bell, T., Samandi, M., and Collins, GA. (1996). Wear resistance of plasma immersion ion implanted Ti6Al4V. *Surf Coatings Technol*.
- Li, X., Wang, C., Zhang, W. and Li, Y. (2009). Fabrication and characterization of porous Ti6Al4V parts for biomedical applications using electron beam process, *Materials Letters*, Vol. 63, pp. 403-405.
- Lizano, K. (2016). Evaluación de titanio anodizado para su uso en sistemas de protección catódica por corriente impresa (Tesis de pregrado en Ingeniería MecánicoEléctrica). Universidad de Piura, Facultad de Ingeniería. Programa Académico de Ingeniería Mecánico-Eléctrica. Piura, Perú.
- Rodriguez, S., Carrasquero Rodriguez, E. J., Lopez Lopez, L. M., & Fajardo Seminario, J. I. (2016). Desempeño ante la corrosión y tribocorrosión de aleaciones comerciales de aluminio anodizadas. *Ingenius*, 16, 64. <https://doi.org/10.17163/ings.n16.2016.08>
- Scherillo, F., Manco, E., El Hassanin, A., Franchitti, S., Pirozzi, C., and Borrelli, R. (2020). Chemical surface finishing on electron beam melting Ti6Al4V using HF-HNO₃ solutions *J. Manu. Processes*, 10.1016/j.jmapro.2020.10.033, 400-409.
- Szymczyk-Ziółkowska, P., Ziółkowski, G., Hoppe, V., Rusińska, M., Kobiela, K., Madeja, M., Dziedzic, R., Junka, A., and Detyna, J. (2022). Improved quality and functional properties of Ti-6Al-4V ELI alloy for personalized orthopedic implants fabrication with EBM process. *Journal of Manufacturing Processes*, 76, 175–194. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2022.02.011>
- Thundal, S. (2008). Rapid manufacturing of orthopaedic implants, *Advanced Materials and Processes*, Vol. 166 No. 10, (pp. 60-62).
- Wang, YM., Jiang, BL., Lei, TQ., Guo, LX. (2006). Microarc oxidation coatings formed on Ti6Al4V in Na₂SiO₃ system solution: Microstructure, mechanical and tribological properties. *Surf Coatings Technol*. 201:82-89.