



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIERÍA
INDUSTRIAL VALENCIA

TESIS DE MÁSTER EN INGENIERÍA BIOMÉDICA

**ESTUDIO DE LA VIABILIDAD DE ADICIONAR
MAGNESIO A ALEACIONES PULVIMETALÚRGICAS DE
TITANIO, PARA LA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DENSOS
Y/O POROSOS.**

Autor: Ignacio Martínez Ibáñez

Directores: Vicente Amigó Borrás (UPV)

y Mariana Correa Rossi (UNESP) (Brasil)

Valencia, septiembre 2021

RESUMEN

El titanio y sus aleaciones comprenden una gama de materiales que destacan por su baja densidad, sus buenas propiedades mecánicas y su excelente resistencia a la corrosión en medios acuosos neutros y ácidos. Las propiedades del resto de elementos que componen las aleaciones de titanio resultan de suma importancia, pues en gran parte depende de ellas, la biocompatibilidad, la biodegradabilidad y las características generales.

El niobio es un elemento estabilizador de la fase β del titanio y el magnesio es usado como elemento espaciador. En este proyecto se combinan Ti, Nb y Mg en distintas proporciones mediante técnicas pulvimetalúrgicas como alternativa a la metalurgia convencional y se estudian propiedades mecánicas, microestructurales y químicas de las aleaciones resultantes. Para caracterizar las propiedades mecánicas se realizan ensayos de flexión a 4 puntos, ensayo de micropunzonado, dureza, microdureza y ultrasonidos. Para caracterizar las propiedades microestructurales se realizan ensayos de microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X. Para caracterizar las propiedades químicas se realizan ensayos de liberación de iones y resistencia a la corrosión.

Las aleaciones fabricadas presentan altos porcentajes de porosidad principalmente debidos a la migración del magnesio tras los ciclos de sinterización que afectan notablemente a sus propiedades mecánicas, microestructurales y químicas.

ABSTRACT

Titanium and its alloys comprise a range of materials that stand out for their low density, good mechanical properties and excellent resistance to corrosion in neutral and acidic aqueous media. The properties of the rest of the elements that make up titanium alloys are of utmost importance, as it largely depends on them, biocompatibility, biodegradability and general characteristics.

Niobium is a stabilizing element of the β phase of titanium and magnesium is used as a spacer element. In this project, Ti, Nb and Mg are combined in different proportions using powder metallurgical techniques as an alternative to conventional metallurgy and mechanical, microstructural and chemical properties of the resulting alloys are studied. To characterize the mechanical properties, 4-point bending tests, small punch test, hardness, microhardness and ultrasound are carried out. To characterize the microstructural properties, optical microscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction tests are performed. To characterize the chemical properties, ion release and corrosion resistance tests are performed.

The manufactured alloys have high porosity percentages, mainly due to the migration of magnesium after sintering cycles that significantly affect their mechanical, microstructural and chemical properties.

RESUM

El titani i els seus aliatges comprenen una gamma de materials que destaquen per la seva baixa densitat, les seves bones propietats mecàniques i la seva excel·lent resistència a la corrosió en mitjans aquosos neutres i àcids. Les propietats de la resta d'elements que componen els aliatges de titani resulten de summa importància, ja que en gran part depèn d'elles, la biocompatibilitat, la biodegradabilitat i les característiques generals. El niobi és un element estabilitzador de la fase β del titani i el magnesi és utilitzat com a element espaiador. En aquest projecte es combinen Ti, Nb i Mg en diferents proporcions mitjançant tècniques pulvimetalúrgiques com una alternativa a la metal·lúrgia convencional i s'estudien les propietats mecàniques, microestructurals i químiques dels aliatges resultants. Per caracteritzar les propietats mecàniques es realitzen assajos de flexió a 4 punts, assaig de micro punxonat, duresa, microduresa i ultrasons. Per caracteritzar les propietats microestructurals es realitzen assajos de microscòpia òptica, microscòpia electrònica de rastreig i difracció de raigs X. Per a caracteritzar les propietats químiques es realitzen assajos d'alliberament d'ions i resistència a la corrosió electroquímica.

Els aliatges fabricades presenten alts percentatges de porositat principalment deguts a la migració del magnesi després dels cicles de sinterització que afecten notablement a les seves propietats mecàniques, microestructurals i químiques.

DOCUMENTO 1

MEMORIA

Índice

Introducción	1
Motivación.....	1
Antecedentes.....	1
El titanio y sus aleaciones	1
Pulvimetalurgia.....	4
Aleado mecánico	6
El titanio como biomaterial	7
Apantallamiento de tensiones.....	7
Aleaciones β (Ti-Nb, Ti-Mo, Ti-V).....	8
Aleaciones porosas	10
Mg como elemento de aleación	11
Objetivos.....	13
Planificación del trabajo.....	15
FASE 1: Obtención de aleaciones mediante pulvimetalurgia convencional	15
Obtención y caracterización de los polvos	15
Mezclado.....	15
Compactación	16
Caracterización de muestras en verde	16
Sinterización de las muestras en verde	16
Estudio de la porosidad y la densidad de las piezas sinterizadas.....	18
FASE 2: Caracterización mecánica de las aleaciones.....	18
Obtención del módulo de elasticidad por ultrasonidos	18
Micropunzonado.....	19
Flexión a 4 puntos.....	19
Dureza y microdureza.....	19
FASE 3: Caracterización microestructural de las aleaciones	19
Preparación metalográfica	20
Análisis superficial mediante microscopía óptica.....	20

Difracción de RX.....	20
Estudio microestructural mediante microscopía electrónica de barrido.....	20
FASE 4: Caracterización química de las aleaciones	21
Estudio de liberación de iones.....	21
Estudio de resistencia a la corrosión	21
Material y métodos	24
FASE 1: Obtención de aleaciones mediante pulvimetalurgia convencional	24
Obtención y caracterización de los polvos	24
Mezclado.....	24
Aleado mecánico	27
Compactación	29
Caracterización de muestras en verde	30
Sinterización	30
Estudio de la porosidad y la densidad de piezas sinterizadas	31
FASE 2: Caracterización mecánica de las aleaciones.....	33
Obtención del módulo de elasticidad por ultrasonidos	33
Micropunzonado.....	34
Flexión a 4 puntos.....	35
Dureza y microdureza.....	36
FASE 3: Caracterización microestructural de las aleaciones	38
Preparación metalográfica	38
Análisis superficial mediante microscopía óptica.....	39
Difracción de RX.....	40
Estudio microestructural mediante microscopía electrónica de barrido.....	40
FASE 4: Caracterización química de las aleaciones	41
Estudio de liberación de iones.....	41
Estudio de resistencia a la corrosión	42
Resultados y discusión	46
FASE 1: Obtención de aleaciones mediante convencional.....	46
FASE 2: Caracterización mecánica de las aleaciones.....	50
Obtención del módulo de elasticidad por ultrasonidos	50
Micropunzonado.....	51

Flexión a 4 puntos.....	55
Dureza y microdureza	56
FASE 3: Caracterización microestructural de las aleaciones	58
Difracción de RX.....	58
Estudio microestructural mediante microscopía electrónica de barrido.....	59
FASE 4: Caracterización química de las aleaciones	70
Estudio de liberación de iones.....	70
Estudio de resistencia a la corrosión	74
Síntesis de resultados	80
Conclusiones.....	85
Trabajos futuros	86
Referencias.....	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Imagen SEM de polvo de titanio.	2
Figura 2. Estructuras cristalinas del titanio.	3
Figura 3. Tipos de diagrama equilibrio para aleaciones de Titanio.....	4
Figura 4. Proceso industrial de PM. [5]	6
Figura 5. Representación de la deformación, soldado y fractura de los polvos en un molino de bolas de alta energía durante el aleado mecánico.....	7
Figura 6. Módulo elástico de aleaciones utilizadas actualmente en biomedicina.....	8
Figura 7. Imagen SEM de polvo de niobio.....	9
Figura 8. Relación porosidad-cantidad de elemento fugitivo para probetas de titanio y de Ti-6Al-4V, respectivamente. [15]	11
Figura 9. Propiedades mecánicas en función de % vol. de elemento fugitivo. [15]	11
Figura 10. Diagrama de fases Ti-Mg: completo (izquierda) ampliado (derecha).....	12
Figura 11. Imagen SEM de polvo de Magnesio atomizado.	12
Figura 12. Acumulación de hidrógeno gas derivada de la reacción de corrosión de un biomaterial de base magnesio 15 días después de la cirugía.	13
Figura 13. Diagrama binario de fases Ti-Nb. [19]	16
Figura 14. Ciclos de sinterizado propuestos para las probetas fabricadas mediante la técnica BE.....	17
Figura 15. Ciclos de sinterizado propuestos para las probetas fabricadas mediante la técnica MA.	18
Figura 16. Curva potenciodinámica.....	23
Figura 17. Imágenes SEM de los polvos suministrados: titanio a) niobio b).....	24
Figura 18. Banco de guantes del laboratorio empleado para almacenar los polvos metálicos en atmósfera controlada.	25
Figura 19. Túbula empleada en homogenización de polvos.....	26
Figura 20. Bolas de acero empleadas en el aleado mecánico.....	28
Figura 21. Prensa hidráulica universal.....	29
Figura 22. Estearato de cinc utilizado como lubricante durante la compactación.	30
Figura 23. Probetas de BE compactadas a 600 MPa.	30
Figura 24. Horno de sinterización.	31
Figura 25. Montaje del ensayo de Arquímedes.	32
Figura 26. Bomba de vacío.	32
Figura 27. Estufa con muestras de BE tras el ensayo de Arquímedes listas para su desecación.....	33

Figura 28. Montaje del ensayo de Small Punch (SPT).	34
Figura 29. Montaje del ensayo de flexión a 4 puntos.	35
Figura 30. Probeta de MA tras la realización del ensayo de flexión a 4 puntos.	36
Figura 31. Aparataje utilizado en el ensayo de dureza, a la izquierda y una huella resultante del ensayo de microdureza, a la derecha.	38
Figura 32. A la izquierda la embutidora, en el centro la desbastadora con los paños de diferentes tamaños de grano y a la derecha la pulidora.	39
Figura 33. Microscopio óptico.	40
Figura 34. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) del Servicio de Microscopía de la UPV.	41
Figura 35. Recipientes con saliva utilizados en el ensayo de liberación de iones.	42
Figura 36. Montaje del ensayo de corrosión.	43
Figura 37. Circuito equivalente al montaje elegido.	44
Figura 38. Gráfico fuerza-desplazamiento derivado de ensayo de SPT.	51
Figura 39. Fuerzas máximas obtenidas mediante SPT de las aleaciones fabricadas mediante la técnica BE.	52
Figura 40. Valores de P_y obtenidos mediante SPT de las aleaciones fabricadas a través de la técnica BE.	53
Figura 41. Límites elásticos obtenidos mediante SPT de las aleaciones fabricadas a través de la técnica BE.	53
Figura 42. Fotografías de las muestras fabricadas mediante la técnica pulvimetalúrgica 'blend-element' utilizadas en SPT tras la ejecución del ensayo.	54
Figura 43. Gráfico fuerza-desplazamiento derivado de ensayo de flexión a 4 puntos.	55
Figura 44. Durezas Vickers obtenidas mediante el ensayo de dureza de las aleaciones fabricadas mediante la técnica BE.	56
Figura 45. Durezas Vickers obtenidas mediante los ensayos de dureza y microdureza de las aleaciones fabricadas mediante la técnica BE.	57
Figura 46. Difracción de rayos X de las aleaciones tratadas mediante BE y sometidas al ciclo de sinterización de 750°C durante 3 horas.	58
Figura 47. Difracción de rayos X de los polvos de Ti-Nb de MA durante y tras su aleado mecánico.	59
Figura 48. Imágenes de las superficies de las muestras analizadas a 250 aumentos mediante el uso de microscopio electrónico de barrido y un detector de electrones secundarios. a) Ti-34Nb-5Mg-750°C, b) Ti-34Nb-5Mg-750-1200°C, c) Ti-34Nb-10Mg-750°C, d) Ti-34Nb-10Mg-750-1200°C, e) Ti-5Mg-750°C, f) Ti-5Mg-750-1200°C, g) Ti-10Mg-750°C y h) Ti-10Mg-750-1200°C.	60
Figura 49. Imagen SEM de Ti-10Mg sinterizado a 1200°C tratada con ImageJ para el análisis de la porosidad.	62

Figura 50. Mapas de distribución de elementos por EDS a 250 aumentos a través de microscopio electrónico de barrido. En rojo el Ti- α y en rojo el Nb de las aleaciones a) Ti-34Nb-5Mg-750°C, b) Ti-34Nb-5Mg-750-1200°C, c) Ti-34Nb-10Mg-750°C y d) Ti-34Nb-10Mg-750-1200°C.	64
Figura 51. Estudio cristalográfico por EBSD de la aleación Ti-34Nb-5Mg obtenida por mezcla elemental a 750°C. a) Imagen mixta mediante FSD. b) Análisis de fases (Ti cúbico en rojo, Ti hexagonal en azul y Mg en amarillo). c) Orientación cristalina.	66
Figura 52. Figura de polos de la fase β indexada en el estudio cristalográfico por EBSD de la aleación Ti-34Nb-5Mg obtenida por mezcla elemental a 750°C.	67
Figura 53. Figura de polos de la fase α indexada en el estudio cristalográfico por EBSD de la aleación Ti-34Nb-5Mg obtenida por mezcla elemental a 750°C.	67
Figura 54. Estudio cristalográfico por EBSD de la aleación Ti-34Nb-5Mg obtenida por mezcla elemental a 1200°C. a) Imagen mixta mediante FSD. b) Análisis de fases (Ti cúbico en rojo y Ti hexagonal en azul). c) Orientación cristalina.	68
Figura 55. Estudio cristalográfico por EBSD de la aleación Ti-10Mg obtenida por mezcla elemental a 1200°C. a) Imagen mixta mediante FSD. b) Análisis de fases (Ti cúbico en rojo y Ti hexagonal en azul). c) Orientación cristalina.	69
Figura 56. Imágenes de zonas aleatorias de las muestras fabricadas mediante mezcla elemental sometidas al ciclo de sinterización de 750°C. a) Ti-34Nb-5Mg, b) Ti-34Nb-10Mg, c) Ti-5Mg y d) Ti-10Mg.	71
Figura 57. Imágenes de zonas aleatorias de las muestras fabricadas mediante mezcla elemental sometidas al ciclo de sinterización de 1200°C. a) Ti-34Nb-5Mg, b) Ti-34Nb-10Mg, c) Ti-5Mg y d) Ti-10Mg.	72
Figura 58. Curva OCP de las aleaciones fabricadas a 1200°C de Ti-34Nb-5Mg, Ti-34Nb-10Mg, Ti-5Mg y Ti-10Mg.	74
Figura 59. Diagrama de Nyquist de las aleaciones fabricadas a 1200°C de Ti-34Nb-5Mg, Ti-34Nb-10Mg, Ti-5Mg y Ti-10Mg.....	75
Figura 60. Diagrama de Bode de las aleaciones fabricadas a 1200°C de Ti-34Nb-5Mg, Ti-34Nb-10Mg, Ti-5Mg y Ti-10Mg.....	76
Figura 61. Curvas potenciodinámicas de las aleaciones fabricadas a 750°C de Ti-5Mg, Ti-34Nb-5Mg y Ti-34Nb-10Mg, y fabricadas a 1200°C de Ti-34Nb-5Mg, Ti-34Nb-10Mg y Ti-10Mg.....	77
Figura 62. Densidad de corriente de las aleaciones fabricadas mediante mezcla elemental.....	78
Figura 63. Potencial de corriente de las aleaciones fabricadas mediante mezcla elemental.....	79
Figura 64. Resistencia a la polarización de las aleaciones fabricadas mediante mezcla elemental.	79
Figura 65. Velocidad de corrosión de las aleaciones fabricadas mediante mezcla elemental.	80
Figura 66. Comparación de durezas Vickers obtenidas mediante el ensayo de dureza.	82

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Masa teórica, masa utilizada y porcentaje en peso final de las muestras de BE.	27
Tabla 2. Masa teórica, masa utilizada y porcentaje en peso final de las muestras de MA.....	27
Tabla 3. Valores de porosidad, densidad y densidad relativa de las aleaciones fabricadas mediante AM.	46
Tabla 4. Contracciones promedio de las dimensiones de las muestras de BE sinterizadas a 1200°C.	47
Tabla 5. Contracciones promedio de las dimensiones de las muestras de MA sinterizadas a 600°C.....	47
Tabla 6. Porcentajes de porosidad abierta, porosidad cerrada y densidad relativa de cada una de las aleaciones de BE sinterizadas a 750°C.	48
Tabla 7. Porcentajes de porosidad abierta, porosidad cerrada y densidad relativa de cada una de las aleaciones de BE sinterizadas a 1200°C.	49
Tabla 8. Porcentajes de porosidad abierta, porosidad cerrada y densidad relativa de cada una de las aleaciones de MA sinterizadas a 600°C.....	50
Tabla 9. Número de poros, tamaño medio de los poros y porcentaje de porosidad de cada una de las aleaciones de BE.....	61
Tabla 10. Porcentajes de porosidad obtenidos de cada una de las aleaciones de BE mediante el método de Arquímedes y mediante el tratamiento de las imágenes al microscopio electrónico de barrido.	62
Tabla 11. Porcentaje en peso obtenido por análisis EDS de las regiones de estudio de las aleaciones obtenidas por mezcla elemental.	65
Tabla 12. Número de granos, tamaño medio de granos y porcentaje de fases de Ti α y Ti β + Nb indexado por análisis EBSD de las regiones de estudio de las aleaciones obtenidas por mezcla elemental.	70
Tabla 13. Tasa de liberación de iones para las muestras de BE sinterizadas a 750°C.....	73
Tabla 14. Tasa de liberación de iones normalizada para las muestras de BE sinterizadas a 750°C.....	73
Tabla 15. Velocidades de corrosión de las muestras de BE sinterizadas a 750°C.....	73
Tabla 16. Valores de potencial a circuito abierto (OCP) de las aleaciones fabricadas mediante mezcla elemental.....	75
Tabla 17. Valores de los parámetros del modelo planteado.	77
Tabla 18. Valores de i_{corr} , E_{corr} y R_p de las aleaciones fabricadas mediante BE y de una aleación de Ti6Al4V convencional [26].....	84

Introducción

Motivación

El titanio y sus aleaciones están en posición de colocarse como el material más utilizado en industrias exigentes como la aeronáutica o la biomedicina sobre otros materiales como las aleaciones que emplean cromo y cobalto o el acero inoxidable 316L, y esto es mayormente debido a sus excelentes prestaciones, más que a su precio. Su biocompatibilidad, la buenísima resistencia a la corrosión que presenta y la posesión de unas propiedades mecánicas muy notables son los motivos que despiertan este gran interés por el desarrollo de materiales basados en este elemento y el avance tecnológico relativo a su procesado.

Pero acompañando a las excelentes características mencionadas surge la necesidad de solventar algunos inconvenientes relativos al titanio y sus aleaciones. En la actualidad son el titanio puro comercial y la aleación Ti-6Al-4V los dos materiales más empleados en implantología, sin embargo, con el uso de estos materiales existen dos problemas importantes a resolver; en primer lugar, la disparidad presente en el módulo de elasticidad de estos materiales y el del tejido óseo, desemboca en un fenómeno conocido como apantallamiento de tensiones; en segundo lugar, se ha verificado que el uso de implantes de Ti-6Al-4V conlleva la liberación de iones de vanadio y aluminio en el organismo que resultan citotóxicos a largo plazo. En adición, la alta reactividad del titanio con otros elementos puede suponer un problema para su procesado, en especial, su tendencia a oxidarse.

Estos puntos motivan la realización de este proyecto en el que se pretende realizar un estudio de la viabilidad de adicionar magnesio al titanio con el objeto de generar porosidades de forma controlada y dotarlo de potencial biodegradable y de la viabilidad de producir aleaciones binarias de Ti-34Nb a través de técnicas pulvimetalúrgicas convencionales.

Antecedentes

El titanio y sus aleaciones

Desde la década de los 40 el titanio y sus aleaciones han sido de especial interés en el ámbito médico, en especial, por su aplicabilidad en implantes quirúrgicos debido a su gran biocompatibilidad, la cual compite con la del acero inoxidable o aleaciones de base cobalto como el vitalio, junto con su reducida densidad 4.7g/cm^3 y sus más que aceptables propiedades mecánicas. Por ejemplo, su módulo de Young es de 110

GPa frente a los 200 GPa y los 220 GPa de las aleaciones anteriores respectivamente. El módulo elástico del hueso es de 20 GPa, por lo tanto, el titanio es más elásticamente compatible con el tejido natural que sus competidores. Además, el titanio presenta excelentes propiedades frente a la corrosión, gracias a su alta reactividad con el oxígeno, que le permite recubrirse de una delgada capa protectora de óxido en su superficie. Únicamente ciertas sustancias y bajo condiciones especiales pueden alterarlo como pueden ser ácido clorhídrico (HCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄), sosa cáustica (NaOH) en altas concentraciones o ácido fluorhídrico (HF) a elevada temperatura. [1]

Raíz de esta elevada reactividad previamente nombrada, es extremadamente complicada la obtención de titanio 100% puro, sin embargo, el titanio comercialmente puro alcanza porcentajes que varían entre el 98.635 y el 99.5 %. En la figura 1 se muestra una imagen de polvo de titanio obtenido mediante microscopía electrónica de barrido.

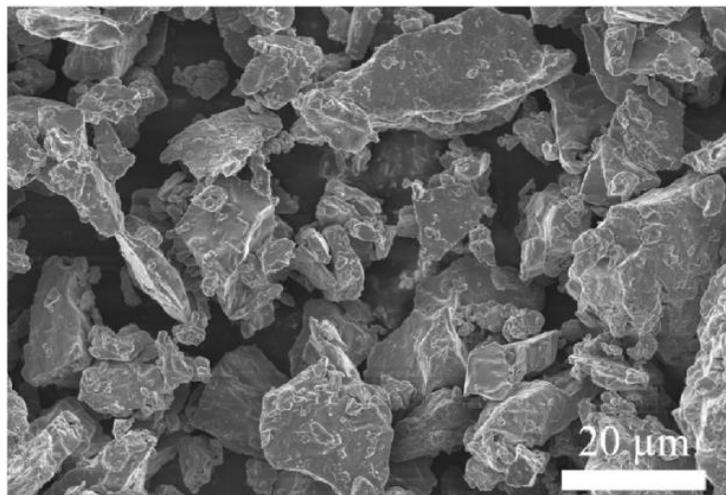


FIGURA 1. IMAGEN SEM DE POLVO DE TITANIO.

Este material no aleado posee una estructura hexagonal compacta en lo que se denomina fase alfa, que a la temperatura de 882°C sufre una transformación alotrópica, reordenándose en una estructura cúbica centrada en el cuerpo conocida como fase β. Esta fase beta no varía hasta que la temperatura aumenta hasta 1670°C, cuando se produce la fusión del elemento. En la figura 2 se muestran las estructuras cristalinas del titanio.

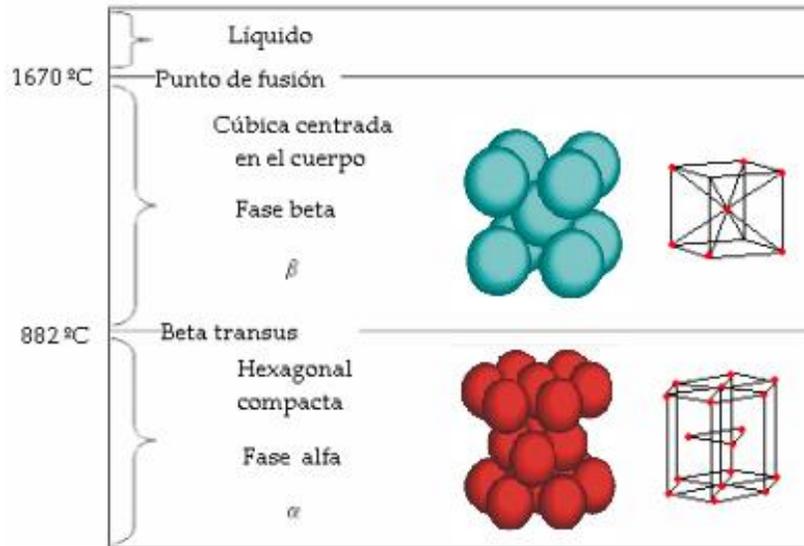


FIGURA 2. ESTRUCTURAS CRISTALINAS DEL TITANIO.

Relativo a la estructura cristalina del titanio, la adición de elementos de aleación provoca un desplazamiento de la temperatura de transformación entre las dos fases, surgiendo la clasificación según promuevan la aparición de fase α o fase β como α -estabilizadores y β -estabilizadores, respectivamente [1, 2, 3]. Aquellos elementos que poseen menos de cuatro electrones de enlace por átomo estabilizan la fase α , como son el aluminio (Al), el oxígeno (O), el carbono (C) o el nitrógeno (N). Por contrapartida, se encuentran los elementos betágenos divididos en dos subgrupos: el vanadio (V), el tungsteno (W), el molibdeno (Mo), el niobio (Nb) o el tantalio (Ta) como elementos β -isomorfos; el cobre (Cu), el manganeso (Mn), el níquel (Ni), el hierro (Fe) como β -eutectoides. Además, existe un tercer grupo caracterizado por no variar significativamente el punto de transformación entre fases al que pertenecen el circonio (Zr) y el estaño (Sn), entre otros.

Las aleaciones de titanio se pueden clasificar en 3 grandes categorías:

-Aleaciones α : se incluyen el titanio comercialmente puro (CP) en cualquiera de sus 4 grados y aleaciones donde predominan los elementos alfa-estabilizadores o elementos neutros, aunque también se pueden incorporar muy pequeñas cantidades de elementos beta-estabilizadores. Cuando estas aleaciones son sometidas a tratamientos de recocido a temperaturas por debajo del punto de transformación alfa-beta

aparece una pequeña fracción de fase β , la cual, es útil para controlar el tamaño de los granos α recristalizados, y con ello, es posible dirigir sobre ciertas propiedades mecánicas y químicas.

-Aleaciones $\alpha + \beta$: contienen ambos tipos de estabilizadores (alfa y beta). Característicos por la transformación martensítica que sufren si se enfrían rápidamente desde la fase beta a temperatura ambiente. Aunque a temperatura ambiente presentan buena resistencia mecánica, no se mantiene a altas temperaturas. A través de tratamientos térmicos y termomecánicos pueden mejorarse las propiedades de este tipo de aleaciones. La aleación Ti-6Al-4V es la más conocida y una de las más utilizadas en la actualidad en aplicaciones biomédicas.

-Aleaciones β : contienen gran cantidad de estabilizadores de la fase beta lo que promueve la retención de la fase β durante un enfriamiento rápido. Uno de los puntos interesantes de las aleaciones de tipo beta es que se pueden conseguir módulos elásticos menores con los que contrarrestar el efecto derivado del apantallamiento de tensiones o 'stress shielding', fenómeno que favorece la resorción ósea. Además, mantienen muy buenas propiedades frente a la corrosión y gran biocompatibilidad.

En la figura 3 se pueden observar los distintos tipos de diagramas de equilibrio para aleaciones de titanio.

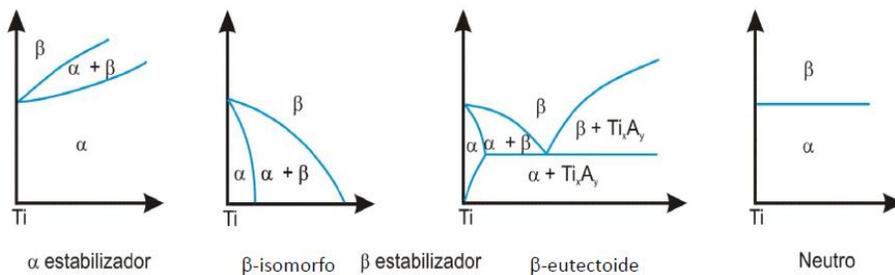


FIGURA 3. TIPOS DE DIAGRAMA EQUILIBRIO PARA ALEACIONES DE TITANIO.

Pulvimetalurgia

El objetivo de la metalurgia de polvos (PM) es la fabricación de piezas sólidas, ya sean densas o porosas, utilizando como materia prima materiales en forma de polvo. La principal característica de las partículas de los polvos es la alta relación entre superficie/volumen. Comercialmente, estos materiales son comúnmente metálicos, pero también se pueden encontrar cerámicos o poliméricos. Se trata de una técnica ya utilizada desde tiempos remotos; las antiguas civilizaciones egipcia e inca ya utilizaban polvos de acero y polvos de oro para la fabricación de joyas.

Entre los motivos por los que emplear la metalurgia de polvos es una buena opción se encuentran los acabados muy notables de las piezas, la capacidad de fabricación de piezas no viables a través de otras técnicas, el control sobre la porosidad, o la capacidad de alejar diferentes materiales como el Ti-Nb o Ti-Mo con mucha mayor facilidad comparada con otros medios como la fundición. Pero lo que realmente convierte en atractiva esta técnica es la buena relación calidad-precio obtenida en la fabricación de pequeñas piezas complejas con altos volúmenes de fabricación, junto con el hecho de que en muchas ocasiones es innecesario un amplio procesado térmico y mecánico de las piezas tras la sinterización [4].

Sin embargo, también es importante mencionar los inconvenientes más comunes derivados del empleo de esta técnica, como pueden ser la falta de difusión en estado sólido, lo que puede conducir a una falta de homogeneidad final, la dificultad para controlar el tamaño de grano, la alta reactividad con el oxígeno y la posible porosidad residual, la cual afecta negativamente a las propiedades finales.

Frente a estos problemas se desarrollan continuamente distintas soluciones para solventarlos como es la técnica de la aleación mecánica para hacer frente a la falta de difusión en estado sólido, el desarrollo de aleaciones de grano ultrafino como recurso para controlar el tamaño de grano, trabajar en condiciones de vacío o con atmósferas controladas, por ejemplo, de argón (Ar), para evitar la importante absorción de oxígeno y el uso de la compactación isostática en caliente (HIP) o de la sinterización por descarga eléctrica (SPS) como recursos para manejar el problema de la porosidad residual.

En la actualidad esta técnica posee un amplio rango de campos en la que es usada, destacando las muy exigentes industria aeronáutica e industria biomédica.

El proceso convencional de la metalurgia de polvos consta de 3 pasos básicos tal y como se observa en la figura 4; primero, el mezclado de las cantidades adecuadas de los polvos que se desean incorporar en la mezcla; a continuación, el compactado, etapa en la que se da forma a la pieza. Se compactan los polvos en una matriz aplicando presiones que generalmente van desde 600 hasta 900 MPa, aunque en ocasiones concretas se llegan a alcanzar presiones superiores de hasta 1200 MPa; y por último, la sinterización, en la que se calienta la pieza a altas temperaturas sin que llegue a fundir donde se obtiene la pieza final. En esta etapa debe trabajarse en atmósferas controladas o en vacío. Tras estas etapas, existe la posibilidad de añadir procesos de acabado, de tratamiento de superficies como el anodizado, etc.

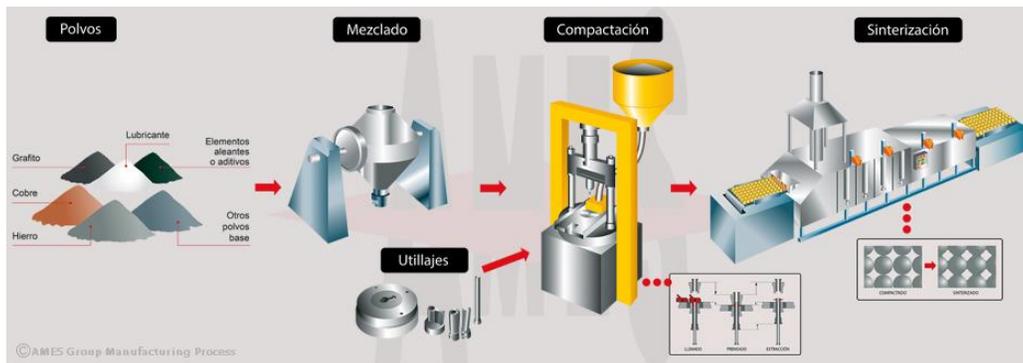


FIGURA 4. PROCESO INDUSTRIAL DE PM. [5]

En este trabajo se emplean dos técnicas pulvimetalúrgicas para el procesado del titanio: en la primera de ellas se parte de mezclas de polvos elementales (BE - blended elemental powders) y en la segunda, se utilizan polvos de titanio y de niobio prealeados mecánicamente [6].

Aleado mecánico

El aleado mecánico se trata de un proceso que consiste en la repetición de la soldadura en frío, la deformación y la fractura de las partículas de los polvos que se pretenden alear tal y como se muestra en la figura 5, sometiéndolas a un proceso de molienda mantenido en el que se llegan a conseguir mezclas homogéneas, tamaños de partículas del orden de nanómetros y solubilidades en estado sólido más allá de los valores de equilibrio. Es común el uso de molinos de bolas de alta energía con el objetivo de favorecer la deformación plástica requerida y así, la obtención de la aleación de los elementos a niveles atómicos. Es habitual el uso de atmósferas controladas, por ejemplo, utilizando un gas inerte. [6,7].

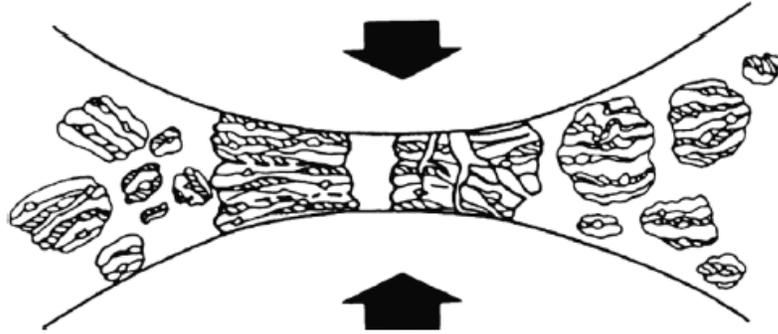


FIGURA 5. REPRESENTACIÓN DE LA DEFORMACIÓN, SOLDADO Y FRACTURA DE LOS POLVOS EN UN MOLINO DE BOLAS DE ALTA ENERGÍA DURANTE EL ALEADO MECÁNICO.

El titanio como biomaterial

Actualmente, en el ámbito de la biomedicina y más concretamente, en el de la cirugía de implantes y prótesis, las características de los materiales utilizados más deseadas son la biocompatibilidad junto con unas propiedades mecánicas lo más similares al tejido que se desea sustituir. Como opciones conocidas más destacadas se encuentran el acero inoxidable, las aleaciones Cr-Co y el titanio y sus aleaciones [8]. El desarrollo de aleaciones de titanio se ha incrementado notablemente en los últimos años en gran parte gracias a sus excelentes propiedades mecánicas, químicas y biológicas. Supera de manera global a sus competidores, pues presenta mejores valores de biocompatibilidad y resistencia a la corrosión. El Ti-6Al-4V es una de las aleaciones más utilizadas a nivel mundial, sin embargo, la presencia de elementos citotóxicos como el aluminio y el vanadio nos conduce al estudio de nuevas alternativas con las que evitar este problema. Las aleaciones de titanio y niobio son una de las alternativas para evitar este problema y, además, de acuerdo con recientes estudios, para disminuir el efecto ‘stress shielding’ [9].

Apantallamiento de tensiones

El ‘stress shielding’ es uno de los principales inconvenientes que se desean minimizar con el desarrollo de nuevas aleaciones de titanio de tipo β . Una diferencia amplia del módulo elástico entre el material del implante y el hueso que se desea sustituir deriva en problemas de fijación del implante al cabo del tiempo. Este fenómeno también es conocido como incompatibilidad biomecánica. Esto sucede debido a la inactividad parcial del tejido óseo vivo, la cual lleva a la resorción del hueso, y, como consecuencia, el anclaje del implante queda deteriorado. Este fenómeno negativo induce a la pérdida de efectividad de los

implantes e incluso, desprendimiento de estos y futuras cirugías de revisión indeseadas. Las aleaciones de titanio muestran módulos de Young mucho menores que otras aleaciones como el acero inoxidable 316L o las aleaciones Cr-Co, sin embargo, los valores aún conservan una diferencia muy notable con respecto a los de los tejidos reemplazados. Para minimizar esa diferencia en el módulo elástico, desde el ámbito de la implantología y el desarrollo de materiales se propone la reducción del módulo elástico de los implantes. Como alternativas de estudio que se desarrollan en este proyecto, se recurre a la aleación con un elemento β -estabilizador, en este caso, el niobio y al aumento de la porosidad del material del implante [10,11]. En la figura 6 se comparan los módulos elásticos de diferentes aleaciones utilizadas actualmente.

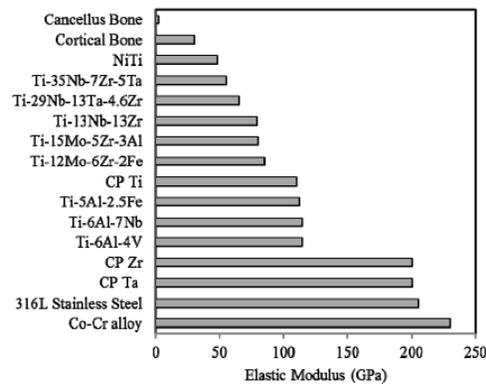


FIGURA 6. MÓDULO ELÁSTICO DE ALEACIONES UTILIZADAS ACTUALMENTE EN BIOMEDICINA.

Aleaciones β (Ti-Nb, Ti-Mo, Ti-V)

Las aleaciones de tipo beta tienen gran capacidad de deformación en frío y resistencia. Por contrapartida, su densidad es relativamente alta. Con este tipo de aleaciones de titanio se persigue satisfacer la necesidad de resolver el problema del apantallamiento de tensiones que resulta muy complicado de abordar acudiendo a aleaciones tipo α o aleaciones tipo $\alpha + \beta$. Existe un interés creciente en el desarrollo de aleaciones de titanio de tipo β que incorporen elementos aleados no tóxicos. Son el niobio y el molibdeno los materiales más empleados con esta finalidad debido a su mejor actuación; ambos son biocompatibles, con buenas propiedades mecánicas y menor módulo elástico que el titanio. Sin embargo, son más densos y es recomendable su uso como biomaterial en aleaciones. Gracias a la buena reactividad del titanio se pueden formar estas aleaciones con betágenos con mayor facilidad, pero existe el riesgo de contaminación

con oxígeno. El oxígeno es un elemento que estabiliza enormemente la fase α del titanio alterando sus propiedades fragilizándolo y aumentando su rigidez; por esto, hay que trabajar en atmósferas controladas (de Ar) o alto vacío [11,12].

Recientemente, se han desarrollado aleaciones de Ti-Nb utilizando diferentes técnicas como la soldadura por arco eléctrico o la metalurgia de polvos. Se ha verificado que la adición de Nb disminuye el módulo de elasticidad, mejora las propiedades frente a la corrosión y, además, otorga mejores cualidades relativas a superelasticidad y memoria de forma. El menor módulo elástico de las aleaciones de tipo beta es causado por el sencillo hecho de que el módulo de elasticidad del titanio en fase β es menor que el del material en fase α . En concreto, Wang et al. [13] ha fabricado una aleación porosa de Ti-10Zr-10Nb con una porosidad del 69% que poseía un módulo de Young de 3.9 GPa y un límite elástico por compresión de 67 MPa, asemejándose a las propiedades mecánicas del hueso cortical. Sin embargo, las propiedades mecánicas del hueso humano varían dependiendo de muchas variables como son la edad, el contenido de lípidos o la posición anatómica. Es por esto por lo que existe interés en una vez la porosidad del implante está seleccionada, estudiar la posibilidad de ajustar los valores del módulo de elasticidad y el resto de las propiedades mecánicas a través de realizar variaciones en la cantidad de los elementos aleados con el titanio. En la figura 7 se puede observar una imagen SEM de polvo de niobio.

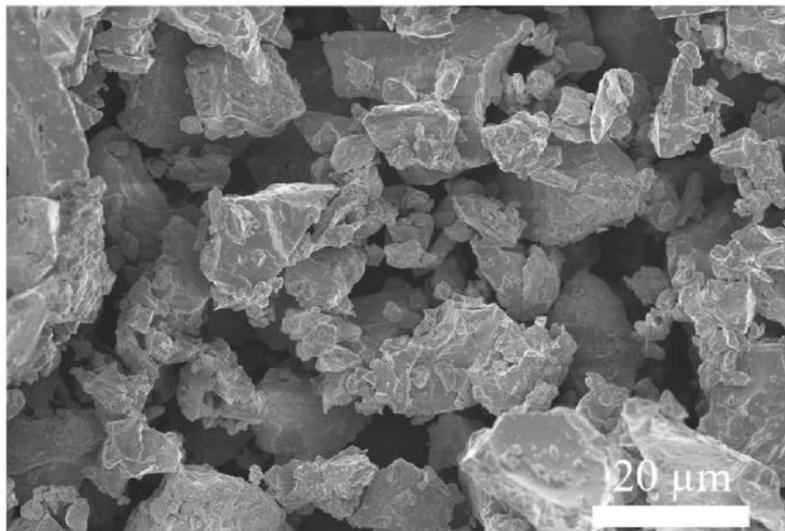


FIGURA 7. IMAGEN SEM DE POLVO DE NIOBIO.

Aleaciones porosas

Además de ofrecer una estructura apropiada para crecimiento celular y promover la vascularización dentro del implante dotar al mismo de una red de poros interconectados es una herramienta útil para lidiar con el problema del apantallamiento de tensiones. Es conocido que las propiedades mecánicas de los materiales densos son superiores a las de los materiales que presentan porosidades. Generalmente, la resistencia mecánica a la flexión es mayor, la energía superficial de fractura es mayor, y también el módulo de elasticidad. Considerando el material poroso como un material en dos fases: una primera fase constituida por el material y otra constituida por los poros, las propiedades de la fase correspondiente a los poros presentan unos valores despreciables en comparación con los correspondientes a la fase sólida. Por tanto, trabajando sobre la porosidad de los materiales es posible tener cierto control sobre las propiedades mecánicas del material, y concretamente en este caso, es de especial interés el efecto de la porosidad sobre el módulo de Young; como se explicó previamente, aproximar los valores del módulo de elasticidad del material del implante y de los huesos circundantes al implante, es el medio principal para minimizar el efecto perjudicial provocado por el apantallamiento de tensiones. La razón principal de obtener materiales con cierto grado de porosidad es reducir la rigidez del implante, pero como añadido, los materiales porosos son capaces de proporcionar una matriz adecuada para el crecimiento de tejido óseo, lo cual favorece de manera notable al homogéneo reparto de tensiones entre los huesos y el implante. Debido a esto las aleaciones porosas de titanio han cobrado gran importancia en los últimos años en el ámbito biomédico [9,10,11,14,15,16].

La adición de elementos fugitivos que migrarán durante la sinterización es una técnica efectiva de lograr materiales porosos tal y como se indica en la figura 8. La naturaleza de dicho elemento y su concentración en la mezcla están fuertemente implicados en la determinación de la porosidad final, el tamaño y la forma de los poros. En el presente proyecto el magnesio (Mg) es el material seleccionado como elemento fugitivo durante una de las fases encargado de dotar el material aleado de la porosidad que favorezca la osteointegración, la circulación de fluidos corporales y las propiedades mecánicas apropiadas para minimizar la pérdida de masa ósea [14,15]. En la figura 9 se puede analizar como varían las propiedades mecánicas en función del porcentaje de elemento espaciador incluido.

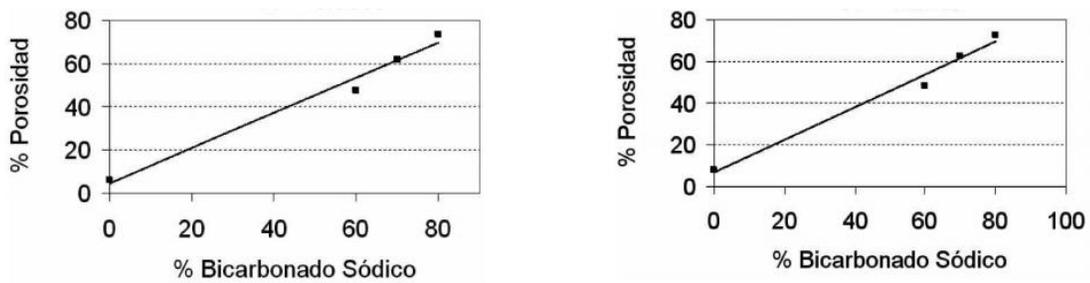


FIGURA 8. RELACIÓN POROSIDAD-CANTIDAD DE ELEMENTO FUGITIVO PARA PROBETAS DE TITANIO Y DE Ti-6Al-4V, RESPECTIVAMENTE. [15]

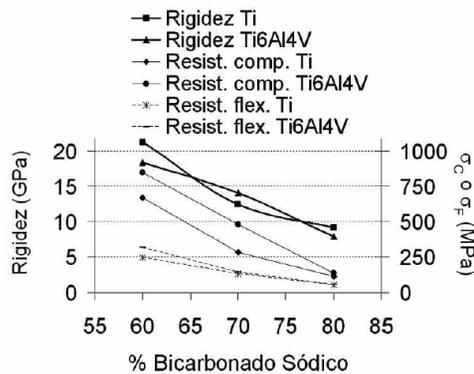


FIGURA 9. PROPIEDADES MECÁNICAS EN FUNCIÓN DE % VOL. DE ELEMENTO FUGITIVO. [15]

Mg como elemento de aleación

La motivación de adicionar magnesio como elemento espaciador mediante técnicas pulvimetalúrgicas es su muy baja solubilidad en titanio e inexistente solubilidad en niobio, lo cual complica la fabricación de aleaciones Ti-Nb-Mg utilizando otras técnicas convencionales. Hay que sumarle que el Mg se trata de un material no citotóxico que ayuda a prevenir la oxidación del titanio durante la sinterización. Además, el magnesio es esencial en el proceso de incorporación del calcio en los huesos y como consecuencia, es esencial para el crecimiento de nuevo tejido óseo. El magnesio, como material biodegradable, puede ser reabsorbido por el propio organismo. Según indica Ahmed et al. [17], los compuestos de Ti-Mg se tratan de compuestos metálicos que incluyen, por un lado, una matriz de titanio biocompatible permanente, la cual provee al implante de unas características mecánicas adecuadas y por otro lado un constituyente de magnesio biodegradable, que favorece la reducción del módulo de Young. Es beneficioso que a medida que el Mg se degrada de forma controlada, la superficie del implante desarrolla poros que se supone que

actúan como sitios nuevos de nucleación para crecimiento óseo. Por tanto, acompañando a esta progresiva elución del magnesio, se disminuye el módulo de elasticidad y nuevo tejido vivo ocupa los poros formados. Todo esto convierte al magnesio en un material prometedor en el campo de la regeneración ósea. En la figura 10 se muestra un diagrama de fases Ti-Mg y en la figura 11 se puede observar una imagen SEM de polvo de magnesio.

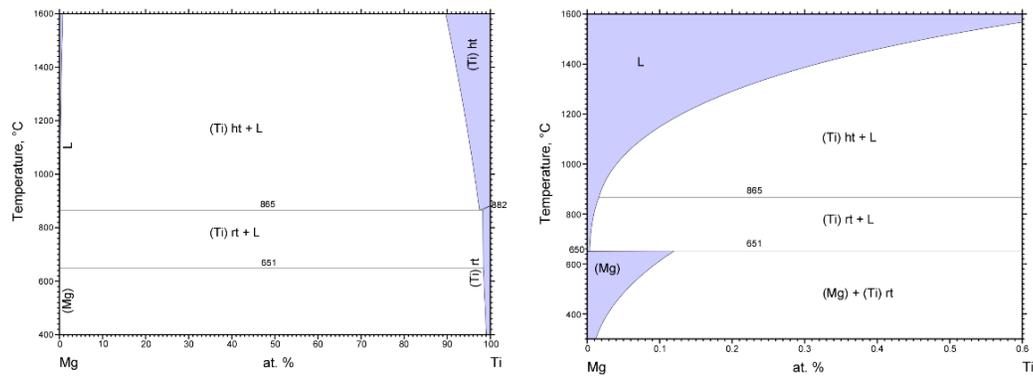


FIGURA 10. DIAGRAMA DE FASES TI-MG: COMPLETO (IZQUIERDA) AMPLIADO (DERECHA).

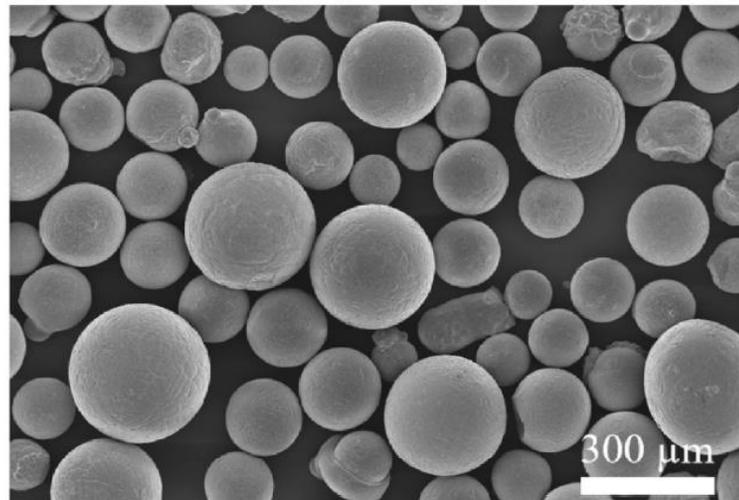


FIGURA 11. IMAGEN SEM DE POLVO DE MAGNESIO ATOMIZADO.

Sin embargo, a pesar de todas estas propiedades positivas, hay que tener en cuenta su inestabilidad electroquímica. Su rápida cinética de corrosión puede comprometer su integridad una vez implantado. Además, la corrosión del magnesio da lugar a generación de hidrógeno gas, pudiendo acumularse en forma de burbujas tal y como se muestra en la figura 12. Esto resulta en efectos biológicos desfavorables en el entorno del implante, alterando el pH y perturbando fuertemente los procesos biológicos, pudiendo llegar a producir necrosis en los tejidos circundantes. [9,15,16,17,18].

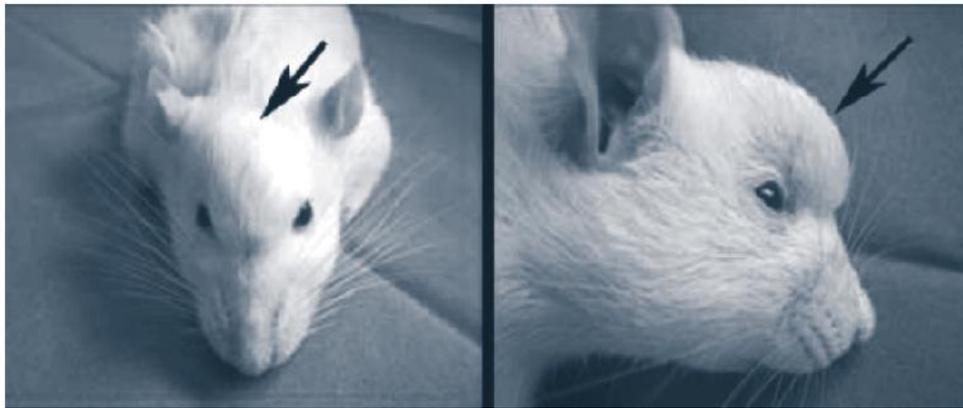


FIGURA 12. ACUMULACIÓN DE HIDRÓGENO GAS DERIVADA DE LA REACCIÓN DE CORROSIÓN DE UN BIOMATERIAL DE BASE MAGNESIO 15 DÍAS DESPUÉS DE LA CIRUGÍA.

Objetivos

El objetivo general del proyecto es realizar un estudio de la viabilidad de adicionar magnesio a aleaciones beta de titanio mediante el empleo de técnicas pulvimetalúrgicas. Para la realización de este estudio se llevarán a cabo ensayos físicos, químicos y mecánicos.

En términos más específicos el estudio se ha dividido en un conjunto de objetivos específicos:

1. Preparación correcta de los polvos para la obtención de aleaciones Ti-Mg y Ti-Nb-Mg mediante técnicas pulvimetalúrgicas convencionales.

2. Estudio de la microestructura obtenida, según el contenido en niobio y magnesio, mediante microscopía electrónica y óptica y técnica de difracción de rayos X, observando la distribución y homogeneidad de las distintas fases en las aleaciones.
3. Determinar las propiedades mecánicas de las aleaciones, según su contenido en Nb y Mg, mediante la realización de ensayos de flexión, micropunzonado, dureza y microdureza
4. Llevar a cabo un estudio de resistencia a la corrosión, según el contenido en magnesio y niobio de las aleaciones, mediante la realización de ensayos de corrosión electroquímica.
5. Analizar la posibilidad de aplicación biomédica mediante el análisis de liberación de iones en un medio simulado de saliva artificial, y con ello evaluar el nivel de acumulación de iones metálicos liberados en el electrolito en largos periodos de inmersión.

Planificación del trabajo

Para lograr cumplir los diferentes objetivos planteados en este proyecto se divide el mismo en 4 fases, a su vez subdivididas en etapas más específicas que se exponen a continuación.

FASE 1: Obtención de aleaciones mediante pulvimetalurgia convencional

En la primera fase del proyecto se pretende preparar aleaciones de Ti-34Nb-5Mg, Ti-34Nb-10Mg, Ti-5Mg y Ti-10Mg mediante el uso de técnicas de metalurgia de polvos convencionales.

Obtención y caracterización de los polvos

Se eligen los polvos que se van a utilizar considerando su pureza y su granulometría. En función de estas características se eligen los distribuidores y materias primas adecuados.

Mezclado

Se juntan los polvos de titanio, niobio y magnesio en las proporciones adecuadas, de manera que se obtengan 4 mezclas de composiciones distintas. Con estas 4 mezclas se aplica la técnica pulvimetalúrgica blend-element.

Además, se preparan otras dos mezclas con las que se procede mediante la técnica de aleado mecánico. En estas últimas dos, no se añade el magnesio todavía; se añade tras la etapa de prealeado a la que son sometidos los polvos de titanio y niobio.

El proceso de mezclado se lleva a cabo en un banco de guantes dentro del cual se ha prestablecido una atmósfera controlada de argón con la que evitar efectos negativos derivados de la alta reactividad del titanio. Se introducen las mezclas de polvos en diferentes recipientes bien sellados, los cuales, posteriormente se colocan en una túbula que se mantendrá en funcionamiento durante al menos 30 minutos en la que se homogenizan las mezclas.

Compactación

Tras la homogenización de las mezclas de polvos se utiliza una prensa universal para compactarlas y producir las piezas en verde.

Caracterización de muestras en verde

Una vez se han fabricado las probetas en verde en la compactadora se mide la masa de las muestras.

Sinterización de las muestras en verde

Existen tres parámetros clave sobre los que es importante decidir con el objetivo de que el proceso se complete con éxito. El primero de los tres es la atmósfera en la que se llevará a cabo el proceso. En este caso, a causa de la alta reactividad del titanio, el proceso de sinterización transcurre en una atmósfera controlada. Se emplea un horno de alto vacío que permite alcanzar una atmósfera inerte a una presión de $5 \cdot 10^{-4}$ mbares. Los otros dos parámetros por seleccionar son la temperatura que se alcanzará en el interior del horno y el tiempo del proceso. Para ello, es esencial conocer la temperatura de fusión del titanio (1668°C), del niobio (2477°C) y del magnesio (650°C) y, además, la temperatura a la cual el titanio experimenta una transformación alotrópica desde su fase alfa a su fase beta (882°C). En la figura 14 se muestra un diagrama de fases Ti-Nb.

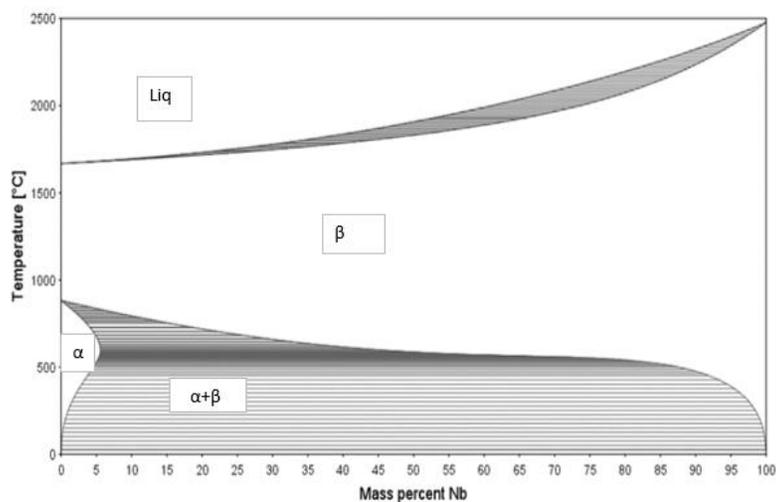


FIGURA 13. DIAGRAMA BINARIO DE FASES TI-NB. [19]

En las figuras 15 y 16 Primeramente, para las muestras de BE se determina un ciclo que alcanza una temperatura de 750°C aumentando la temperatura a una velocidad de 10°C/minuto, se mantiene durante 3 horas a dicha temperatura con el objetivo de lograr una sinterización exitosa en toda la muestra, favorecer la solubilidad de los distintos elementos de la mezcla y promover la tarea del magnesio como espaciador. Tras las 3 horas a temperatura constante se deja enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente. Posteriormente, se determina un ciclo que alcanza una temperatura de 1200°C aumentando la temperatura a una velocidad de 10°C/minuto con una parada de una hora a 750°C. Con este ciclo se produce una mejor difusión entre el niobio y el titanio y un aumento del tamaño de los granos durante el proceso de sinterización. Una vez alcanzados los 1200°C, se mantiene durante 3 horas a dicha temperatura con el objetivo de lograr una sinterización exitosa en toda la muestra y finalmente, se deja enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente.

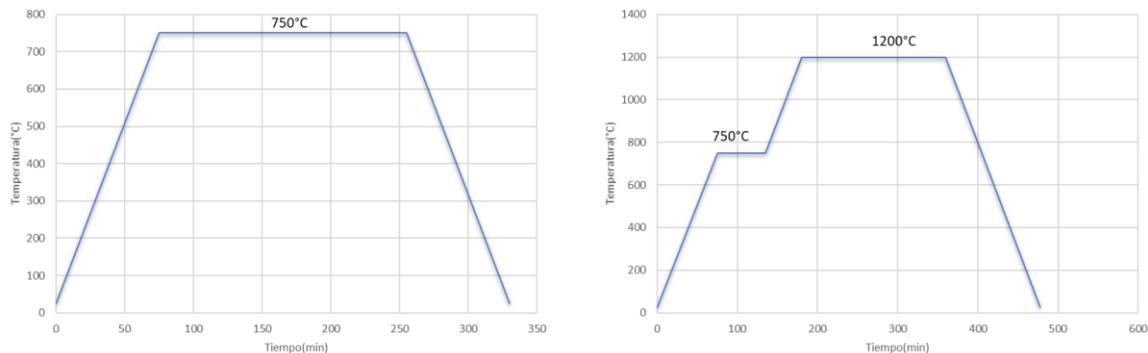


FIGURA 14. CICLOS DE SINTERIZADO PROPUESTOS PARA LAS PROBETAS FABRICADAS MEDIANTE LA TÉCNICA BE.

Por otra parte, para las muestras de MA se determina un ciclo que alcanza una temperatura de 600°C aumentando la temperatura a una velocidad de 10°C/minuto, se mantiene durante 3 horas a dicha temperatura con el objetivo de disminuir la volatilización del magnesio en favor de obtener un material con cualidades biodegradables. Tras las 3 horas a temperatura constante se deja enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente. Posteriormente, se determina un ciclo que alcanza en una primera fase una temperatura de 750°C aumentando la temperatura a una velocidad de 10°C/minuto. Una vez alcanzados los 750°C se mantiene durante 1 hora a dicha temperatura con el objetivo de evitar un aumento brusco

de la temperatura de sinterización. Finalmente, se lleva a una temperatura de 1200°C incrementando la temperatura a una velocidad de 10°C/minuto. Una vez alcanzados los 1200°C se mantiene durante 3 horas a dicha temperatura y finalmente se deja enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente.

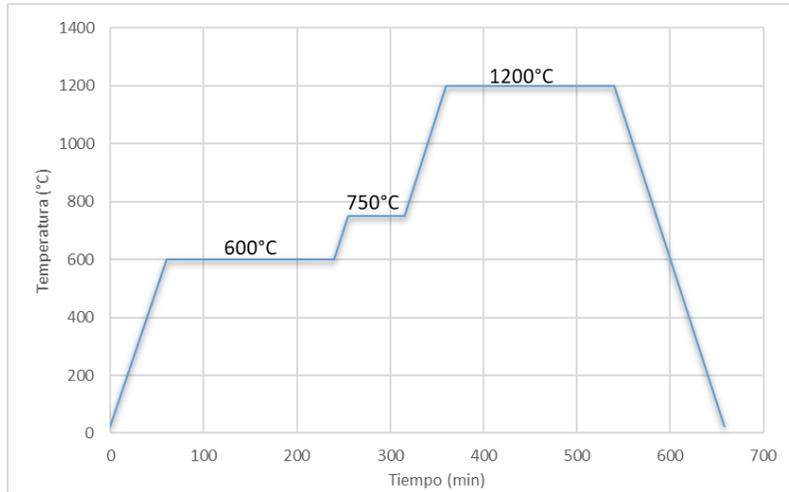


FIGURA 15. CICLOS DE SINTERIZADO PROPUESTOS PARA LAS PROBETAS FABRICADAS MEDIANTE LA TÉCNICA MA.

Estudio de la porosidad y la densidad de las piezas sinterizadas

Para el estudio de la densidad y de la porosidad de las muestras una vez sinterizadas se recurre al método de Arquímedes.

FASE 2: Caracterización mecánica de las aleaciones

En esta fase del proyecto se pretende obtener las características mecánicas de las aleaciones y estudiar el efecto de la adición de niobio y magnesio mediante una serie de ensayos conocidos que se explican en los siguientes subapartados.

Obtención del módulo de elasticidad por ultrasonidos

El ensayo de ultrasonidos se trata de un ensayo no destructivo mediante el que se miden las velocidades de propagación de ondas sonoras de carácter longitudinales y transversales que pasan a través de las probetas de espesores conocidos.

Micropunzonado

También conocido como ensayo de micropunzonado, se trata de un ensayo muy interesante sobre todo en piezas pequeñas gracias a la escasa cantidad de material que se requiere para llevarlo a cabo. Se puede llegar a considerar un ensayo no destructivo. Durante el ensayo se obtiene una curva de carga-desplazamiento del centro del disco con la que es posible evaluar el comportamiento elastoplástico del material.

Flexión a 4 puntos

El ensayo de flexión solo se realiza sobre las probetas fabricadas por aleado mecánico tras la sinterización, ya que se fabrican con las dimensiones idóneas: 30x5x12 mm.

Dureza y microdureza

Se conoce por dureza de un material a la resistencia que ofrece este a ser deformado de manera permanente en su superficie debido a la acción de esfuerzos provocados por otro cuerpo llamado indentador o penetrador, que es más duro, de determinada forma y dimensiones, el cual no sufre deformaciones residuales durante el contacto, rayado o penetración. La dureza de un material resulta inversamente proporcional a la huella que permanece en su superficie al aplicarle una fuerza. En este proyecto se realiza el ensayo Vickers, el cual emplea como elemento indentador una pirámide regular de diamante, de base cuadrada, cuyas caras laterales forman un ángulo de 136° . En la penetración del indentador contra la probeta, este dejará una impresión cuadrada sobre la probeta.

FASE 3: Caracterización microestructural de las aleaciones

En esta fase se pretende realizar un análisis microscópico de la estructura de las aleaciones una vez sinterizadas, observando los efectos resultantes del método de fabricación y ciclo de sinterizado aplicado. Para realizar los ensayos que se exponen en los siguientes subapartados se requiere de la previa preparación metalográfica de las muestras.

Preparación metalográfica

Previamente a las etapas de obtención de imágenes microscópicas de las muestras, es necesario aplicar un protocolo de preparación de las muestras conocido como preparación metalográfica mediante el que se obtienen superficies de material pulidas y libres de impurezas. Este protocolo consta de los siguientes pasos:

- I. Cortado transversal de las muestras
- II. Embutición de las muestras en resina
- III. Desbastado
- IV. Lavado
- V. Pulido
- VI. Segundo lavado

Análisis superficial mediante microscopía óptica

Este análisis se emplea con el fin de observar el grado de porosidad a nivel de superficie de las muestras a través de un microscopio óptico y para observar la superficie de las probetas una vez finalizado el ensayo de liberación iónica.

Difracción de RX

Mediante un equipo de difracción de rayos X y una base de datos, con el software MAUD se pueden analizar los difractogramas obtenidos y conocer las diferentes fases que aparecen con la sinterización.

Estudio microestructural mediante microscopía electrónica de barrido

En este apartado se emplea la microscopía electrónica de barrido (SEM) para obtener imágenes microscópicas con las que analizar la topografía de la superficie examinada a gran resolución mediante el uso de un detector de electrones secundarios (SE), analizar las diferentes fases presentes a través del uso del detector de electrones retrodispersados (BSE) sensible a las variaciones del número atómico del elemento, realizar análisis cuantitativos y cualitativos de los elementos que conforman la superficie con el empleo de los detectores de rayos X (EDS y WDS) y obtener variada información cristalográfica: orientación de granos, orientaciones relativas entre ellos, textura, identificación de fases, evaluación de tensión,

fronteras de grano, tamaño de grano mediante el uso del detector de electrones retrodispersados difractados (BSED), detector sensible a los electrones difractados de la muestra que cumplen la ley de Bragg en el punto que son generados.

FASE 4: Caracterización química de las aleaciones

En el campo de la implantología se ha de prestar una importante atención a los fenómenos de corrosión en medio húmedo, también conocidos como procesos electroquímicos con el fin de saber más sobre la estabilidad de los materiales implantados. Es bien conocido que el titanio es un buen resistente a la corrosión lo que facilita su osteointegración. Esto se debe a que el titanio y sus aleaciones generan en su superficie una capa pasiva de óxidos de titanio como son el Ti_2O o el TiO_2 al poco tiempo de contacto con el oxígeno. Esta capa protectora también puede manipularse mediante procesos industriales. Sin embargo, pese a las excelentes propiedades de las aleaciones de titanio frente a la corrosión se pueden reportar fenómenos de liberación de iones metálicos al cuerpo humano con aleaciones de Ti que deriven en efectos citotóxicos.

En este apartado se trata de verificar la biocompatibilidad de las aleaciones desarrolladas a través del ensayo de liberación de iones en unas condiciones que tratan de imitar a las existentes en el interior del ser humano. También se realiza el ensayo de resistencia a la corrosión.

Estudio de liberación de iones

Es bien conocido que los implantes de naturaleza metálica tienden a liberar iones metálicos con el tiempo sobre los tejidos cercanos, provocando en ocasiones efectos perjudiciales. Por esta razón, se pretende comprobar a través de un ensayo de liberación de iones si las aleaciones diseñadas en este proyecto son seguras o suponen un riesgo para la salud.

Estudio de resistencia a la corrosión

El otro ensayo de caracterización química es el ensayo de resistencia de las aleaciones dentro de un entorno corrosivo o saliva artificial. El ensayo se realiza sobre 2 cortes preparados metalográficamente de cada aleación en el que se utilizan 3 electrodos; un electrodo de trabajo que es la muestra preparada, un

contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de Ag/AgCl, 3M KCl. El electrolito empleado es una preparación de saliva artificial o solución Ringer-Hartman. Este ensayo consta de 4 fases fundamentales en las que se determina el potencial a circuito abierto u OCP (Open Circuit Potential), la espectrometría de impedancias electroquímicas o EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy), las curvas potenciodinámicas y la velocidad de corrosión.

El potencial a circuito abierto es una herramienta con la que se puede saber el estado de la superficie de los cortes preparados, y de esta manera, saber más sobre la resistencia a la corrosión inicial. El valor de OCP se extrae de la curva OCP como el valor medio de los últimos 300 valores registrados en la curva, ya estabilizada.

Mediante el registro de la respuesta de la muestra como electrodo de trabajo a una determinada modulación sinusoidal del potencial, se obtiene el EIS. Las frecuencias a las que se registran dichas modulaciones de potencial no son siempre iguales, de manera, que el ensayo puede llevarse a cabo desde 5 mHz hasta 10000 Hz, mientras que la amplitud de onda sinusoidal es de 10 mV mientras el ensayo se ejecuta.

Las curvas potenciodinámicas son aquellas que establecen una relación entre la densidad de corriente (A/cm^2) y el potencial (V) tal y como se observa en la figura 16. En estas curvas se aprecian 3 zonas que se nombran zona activa, zona pasiva y, por último, zona transitiva. Gracias a estas curvas se puede conocer la resistencia a la corrosión de las muestras ensayadas, el potencial de corrosión (E_{corr}), la densidad de corriente (i_{corr}) y la resistencia a la polarización (R_p). Estas curvas potenciodinámicas se obtienen a través de voltametría, de manera que se parte del valor de OCP y se pasa por las 3 zonas nombradas previamente, de forma que queda dividido en una zona catódica desde OCP hasta -1 V y una zona anódica desde -1 V hasta 1.5 V.

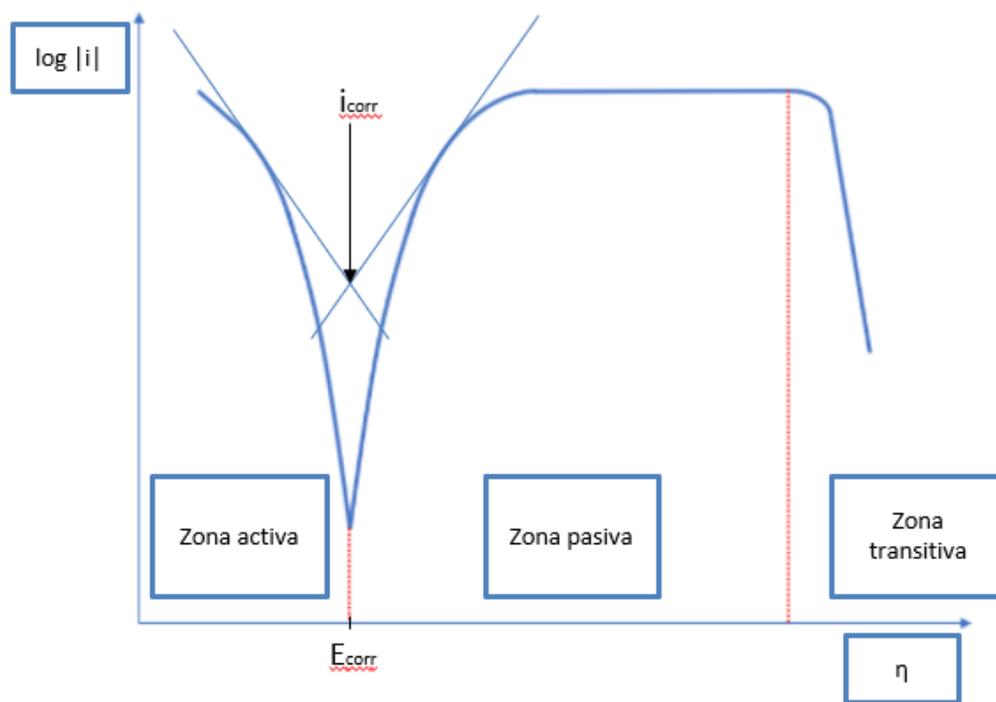


FIGURA 16. CURVA POTENCIODINÁMICA.

Material y métodos

En este apartado se muestra que materiales se emplearon en cada una de las etapas de la investigación y que metodologías se siguieron durante la misma.

FASE 1: Obtención de aleaciones mediante pulvimetalurgia convencional

Obtención y caracterización de los polvos

Tanto el titanio (Ti) como el niobio (Nb) son proporcionados por Atlantic Equipment Engineers. En los análisis químico-físicos suministrados junto con los dos componentes, se indica que el titanio tiene un grado de pureza del 99,9% con un tamaño de partícula de -325 mesh, mientras que en la ficha técnica del niobio se indica que las partículas poseen un tamaño de 1 a 5 micras presentando un D50 de 2.95. EN las imágenes de la figura 17 se pueden observar los polvos de titanio y niobio con los que se trabaja en este proyecto.

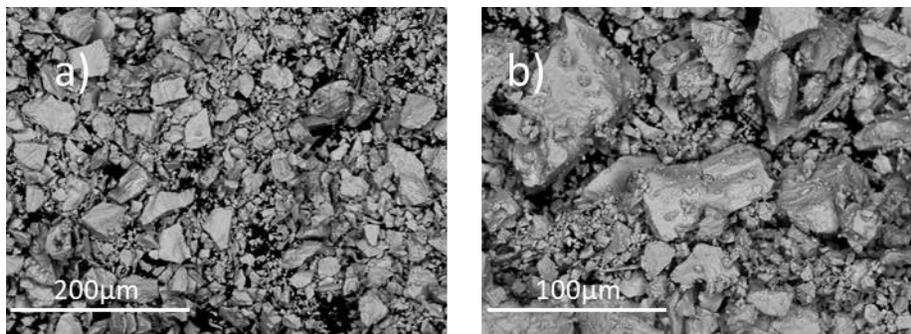


FIGURA 17. IMÁGENES SEM DE LOS POLVOS SUMINISTRADOS: TITANIO A) NIOBIO B).

Mezclado

El proceso de mezclado de los polvos de las mezclas se lleva a cabo en un banco de guantes de laboratorio modelo GP Campus del fabricante Jacomex que se puede ver en la figura 18. Este banco habilita una atmósfera controlada de argón y, además, dispone de un controlador de presión. En el interior del banco y con ayuda de una balanza de precisión se miden las masas necesarias de cada elemento para formar las mezclas de Ti-34Nb-5Mg, Ti-34Nb-10Mg, Ti-5Mg y Ti-10Mg, que se dividen en diferentes recipientes correctamente etiquetados; uno por mezcla.

Siguiendo los siguientes pasos que se exponen a continuación se calculan las cantidades de cada material a añadir a las mezclas:

- 1- Cálculo de la densidad relativa teórica de las mezclas siguiendo la siguiente ecuación.

$$\rho_{rt} = \frac{100}{\frac{\%W_{Ti}}{\rho_{Ti}} + \frac{\%W_{Nb}}{\rho_{Nb}} + \frac{\%W_{Mg}}{\rho_{Mg}}} \quad (1)$$

- 2- Conocido el volumen de las probetas, 1570,8 mm³ (probetas de 5 mm de espesor y 20 mm de diámetro) y estimando una porosidad de probeta del 10% se realiza el cálculo de la masa de mezcla necesaria para cada una de las mezclas siguiendo la ecuación siguiente.

$$Masa\ mezcla = \rho_{rt} * V_{probeta} * n^{\circ}_{probetas} * 0,9 \quad (2)$$

- 3- Cálculo de la masa de cada sustancia que se añade a cada mezcla. Para ello se usa la siguiente ecuación.

$$Masa\ elemento = Masa\ mezcla * \%W_{elemento} * 100 \quad (3)$$



FIGURA 18. BANCO DE GUANTES DEL LABORATORIO EMPLEADO PARA ALMACENAR LOS POLVOS METÁLICOS EN ATMÓSFERA CONTROLADA.

Dentro de cada recipiente se introducen dos bolas de acero inoxidable de molienda de 10 mm de diámetro. Estas bolas se utilizan con el fin de mejorar la homogeneización, etapa que se lleva a cabo en una túbula modelo inversina 2L del fabricante BioEngineering tal como la que se muestra en la figura 19. La homogeneización dura 30 minutos a una velocidad de 45 rpm.



FIGURA 19. TÚBULA EMPLEADA EN HOMOGENIZACIÓN DE POLVOS.

Debido a la dificultad para utilizar las masas de polvos teóricamente calculadas, se anotan las masas realmente empleadas durante el pesaje. En la tabla 1 se muestran las masas de polvos que se emplearon en realidad y los porcentajes en peso de cada elemento de las mezclas.

En el caso del aleado mecánico el procedimiento no es idéntico que el seguido con los polvos de BE. Solo el titanio y el niobio son sometidos a este proceso con el objeto de mejorar y homogenizar la unión entre estos elementos. Por esto, antes del aleado mecánico se obtienen las masas realmente utilizadas únicamente de niobio y de titanio. Tras el proceso de aleado mecánico se extraen de las jarras unas cantidades de polvos reducidas; esto se debe a la adhesión de los polvos a la jarra y pérdidas de material durante la manipulación de este.

TABLA 1. MASA TEÓRICA, MASA UTILIZADA Y PORCENTAJE EN PESO FINAL DE LAS MUESTRAS DE BE.

Aleacion	Elementos	Masa de elemento (g)	Masa realmente utilizada (g)	% Peso final
Ti-34Nb-5Mg	Ti	33.854	33.858	60.983
	Nb	18.869	18.883	34.011
	Mg	2.775	2.779	5.005
Ti-34Nb-10Mg	Ti	28.598	28.599	56.060
	Nb	17.363	17.306	33.923
	Mg	5.107	5.110	10.017
Ti-5Mg	Ti	44.851	44.847	95.003
	Mg	2.361	2.359	4.997
Ti-10Mg	Ti	39.556	39.557	89.996
	Mg	4.395	4.397	10.004

Como consecuencia, se vuelven a pesar los polvos de Ti-Nb tras el aleado mecánico y en base a estas cantidades extraídas y a la suposición de que se mantienen constantes las composiciones que entraron a las jarras se calcula la cantidad de Mg a añadir para la obtención de las composiciones inicialmente planteadas: Ti-34Nb-5Mg y Ti-34Nb-10Mg. Una vez hechos los cálculos se pesa la cantidad real de magnesio empleada y pueden obtenerse los porcentajes en peso finales de Ti-Nb y de Mg como se observa en la tabla 2.

TABLA 2. MASA TEÓRICA, MASA UTILIZADA Y PORCENTAJE EN PESO FINAL DE LAS MUESTRAS DE MA.

Aleacion	Elementos	Masa de elemento (g)	Masa realmente utilizada antes de aleado mecánico (g)	Masa realmente utilizada después de aleado mecánico (g)	% Peso final
Ti-34Nb-5Mg	Ti	38.79344659	33.849	35.423	95.23
	Nb	21.62257679	18.867		
	Mg	1.77115	-		
Ti-34Nb-10Mg	Ti	32.77133388	28.596	45.255	90.91
	Nb	19.89688128	17.366		
	Mg	4.5255	-		
				4.523	9.09

Aleado mecánico

Para la realización de esta técnica se emplea un molino planetario, del fabricante Retsh, modelo PM400/2. Puesto que en este proceso no se encuentra presente el magnesio se calculan los % en peso de las composiciones introducidas en el molino. De esta forma se obtiene una aleación con una composición Ti-35,79Nb correspondiente al futuro Ti34Nb5Mg, y, por otro lado, una aleación de composición Ti-37.78Nb que se corresponde con el futuro Ti-34Nb-10Mg. Los polvos de titanio y niobio son introducidos en jarras de acero al cromo, las cuales se posicionan en un disco giratorio en el interior del molino. Junto con los

polvos se introducen bolas de molienda como las de la figura 20, compuestas de acero al cromo de 5 mm de radio en una proporción 1/10 en peso de polvos con respecto al peso de las bolas. Además, junto con los polvos que se pretende moler se añade NaCl en una proporción de 1.5 % en peso con respecto a la masa de polvos introducidos en la jarra. Como medida de prevención de formación de óxidos o incluso de prender los propios polvos dentro de las jarras, se trabaja en una atmósfera inerte; por ello, las jarras deben ser purgadas y rellenadas con argón. Finalmente, se programa el molino para que funcione a una velocidad de 180 rpm durante 72 horas, de las cuales 48 son horas efectivas de trabajo y 24 son horas de parada con el objetivo de evitar que aumente demasiado la temperatura en el interior de las jarras. Cada 24 horas del proceso, este se detiene, se sacan las jarras y se despresurizan antes de abrirlas. Una vez abiertas, se extrae un vial de los polvos para realizar medidas de granulometría, obtener imágenes SEM y estudiar su composición química mediante DRX. Una vez extraído el vial y pesados los polvos, se vuelve a montar y continúa el proceso hasta completar las 72 horas.



FIGURA 20. BOLAS DE ACERO EMPLEADAS EN EL ALEADO MECÁNICO.

Compactación

En el proceso de compactación se emplea una prensa hidráulica universal que se muestra en la figura 21, modelo 1343 del fabricante Instron para obtener las muestras en verde. Se utilizan dos matrices diferentes en función de la técnica pulvimetalúrgica empleada, una para BE, y otra para MA. Para las probetas de BE se introduce la masa necesaria en una matriz de 5 mm de espesor y 10 mm de radio aplicándose una fuerza de compactación de 600 MPa durante 10 segundos por cada muestra. Para las probetas de MA se introduce la masa necesaria en una matriz de 30 mm de largo y 12 mm de ancho y 5 mm de espesor, aplicándose una fuerza de compactación de 1000 MPa durante 10 segundos por cada muestra. Las muestras se retiran mediante control manual. Con el objetivo de mantener la maquinaria en buen estado y evitar el gripaje de esta, se requiere de lubricación del punzón y la matriz con estearato de zinc que se muestra en la figura 22 y de limpieza del montaje cada 2 compactaciones usando aire comprimido, alcohol y un paño.



FIGURA 13. PRENSA HIDRÁULICA UNIVERSAL.

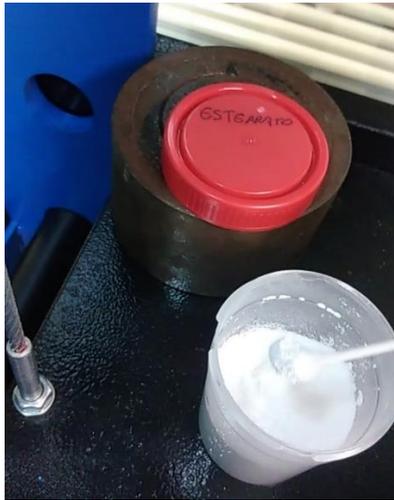


FIGURA 22. ESTEARATO DE CINC UTILIZADO COMO LUBRICANTE DURANTE LA COMPACTACIÓN.

Caracterización de muestras en verde

En este apartado se miden las masas de las probetas tras compactación con una balanza del fabricante KERN PFB 300, con un peso máximo de 300 g y una sensibilidad de 0.001 g. Las probetas una vez compactadas se muestran en la figura 23.



FIGURA 23. PROBETAS DE BE COMPACTADAS A 600 MPA.

Sinterización

Para la sinterización se emplea un horno tubular de alto vacío Carbolite HVT 15-75-450 como el de la figura 24, donde se colocan las muestras sobre rodillos y bandejas de circonita. Con el horno cerrado se disminuye la presión hasta $3 \cdot 10^{-4}$ mbares. Finalmente, se llevan a cabo los ciclos de sinterización acordados en la planificación.



FIGURA 24. HORNO DE SINTERIZACIÓN.

Estudio de la porosidad y la densidad de piezas sinterizadas

En este apartado se emplea una balanza de precisión KERN 770 con un peso máximo de 210 g y una sensibilidad de 0.0001 g para llevar a cabo el ensayo de Arquímedes tal y como se muestra en la figura 28.

Conocido el valor de la densidad relativa teórica y medidas la masa en seco (m_{se}), la masa saturada de agua sumergida en agua (m_{as}) y la masa saturada de agua en aire (m_{aa}) de cada muestra es posible calcular el volumen teórico (V_t), el volumen de porosidad abierta (V_{pa}), el volumen de porosidad cerrada (V_{pc}) y el volumen exterior (V_{ext}) con las ecuaciones que se muestran a continuación.

$$V_{ext} = m_{aa} - m_{as} \quad (4)$$

$$V_{pa} = m_{aa} - m_{se} \quad (5)$$

$$V_{pc} = V_{ext} - V_t - V_{pa} \quad (6)$$

Además, con las ecuaciones siguientes es posible calcular la densidad experimental (ρ_{exp}), así como los porcentajes de porosidad abierta ($\%p_a$) y porosidad cerrada ($\%p_c$), respectivamente.

$$\rho_{exp} = \frac{m_{se}}{V_{ext}} * 100 \quad (7)$$

$$\%p_a = \frac{V_{pa}}{V_{ext}} * 100 \quad (8)$$

$$\%p_c = \frac{V_{pc}}{V_{ext}} * 100 \quad (9)$$

A continuación, se muestra en la figura 25 una fotografía del montaje del ensayo de Arquímedes.



FIGURA 25. MONTAJE DEL ENSAYO DE ARQUÍMEDES.

En la figura 26, se observa la bomba de vacío utilizada para extraer el aire del interior de las muestras y conseguir una mejor impregnación del agua sobre estas. De esta forma, es posible valorar con más exactitud la porosidad cerrada y la porosidad abierta de las probetas.



FIGURA 26. BOMBA DE VACÍO.

En la figura 27 se observa la estufa modelo Selecta 2000207 en la que tras el ensayo se dejan secar las piezas durante 12 horas a 70°C.



FIGURA 27. ESTUFA CON MUESTRAS DE BE TRAS EL ENSAYO DE ARQUÍMEDES LISTAS PARA SU DESECACIÓN.

FASE 2: Caracterización mecánica de las aleaciones

Obtención del módulo de elasticidad por ultrasonidos

La propagación de las ondas por un medio material es un fenómeno utilizado para determinar la uniformidad de un material, su espesor y su módulo de elasticidad.

En este proyecto se realiza un ensayo de tipo no destructivo, lo que deja intacta la probeta. Se utiliza un equipo Karl Deutsch Echograph 1090 con el que se mide la velocidad de propagación de las ondas longitudinales y de las ondas transversales Finalmente, a través de la siguiente ecuación se obtiene el valor del módulo de Young (E_u).

$$E_u = \frac{\rho * V_T^2 * (3V_L^2 - 4V_T^2)}{V_L^2 - V_T^2} \quad (10)$$

donde,

- ρ = densidad de la aleación
- V_T = velocidad de propagación de onda sonora transversal
- V_L = velocidad de propagación de onda sonora longitudinal

Micropunzonado

Para la realización de este ensayo se utiliza un equipo fabricado en la Universidad Politécnica de Valencia. El ensayo consiste en mantener anclada la periferia de una probeta cuadrada de $10 \times 10 \text{ mm}^2$ y 0.5 mm de espesor entre dos matrices y realizar después una deformación de la probeta hasta su rotura con un punzón de cabeza semiesférica de 2.5 mm de diámetro. En la figura 28 se muestra el equipo listo para la realización de un ensayo. El equipo consta de una placa base con un orificio circular en el centro sobre el que se coloca la muestra tapándolo. A continuación, por encima se coloca otra pieza metálica diseñada para que encaje y fije la muestra. Esta pieza posee el mismo agujero central que poseía la primera pieza que permite el paso del punzón encargado de empujar la bola durante el ensayo. Las piezas se anclan mediante cuatro tornillos, uno en cada esquina de la pieza superior, de manera que se han de enroscar primero una diagonal y luego la otra con el fin de que las piezas no se descompensen.

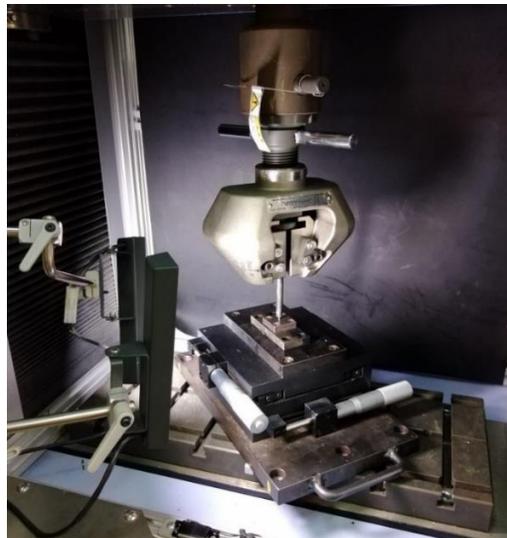


FIGURA 148. MONTAJE DEL ENSAYO DE SMALL PUNCH (SPT).

Flexión a 4 puntos

Con este ensayo se pretende obtener curvas de fuerza soportada frente al desplazamiento de las muestras sometidas a un esfuerzo de flexión. Aplicando las dos ecuaciones que se muestran más abajo es posible transformar la curva fuerza-desplazamiento en una curva-tensión-deformación, que resulta de más utilidad a la hora de obtener parámetros de interés como son el módulo de elasticidad o la resistencia máxima a flexión.

$$\sigma\left(\frac{\text{N}}{\text{mm}^2}\right) = \frac{0.75FL}{bh^2} \quad (11)$$

$$\sigma\left(\frac{\text{mm}}{\text{mm}}\right) = \frac{4.36Dh}{L^2} \quad (12)$$

Donde σ es la tensión, F es la fuerza aplicada, L es la longitud entre los apoyos, b es el ancho, h el espesor de la probeta y D es el desplazamiento.

Este ensayo se realiza a temperatura ambiente. La muestra se introduce en una matriz de cuatro puntos tal y como se refleja en la figura 29.

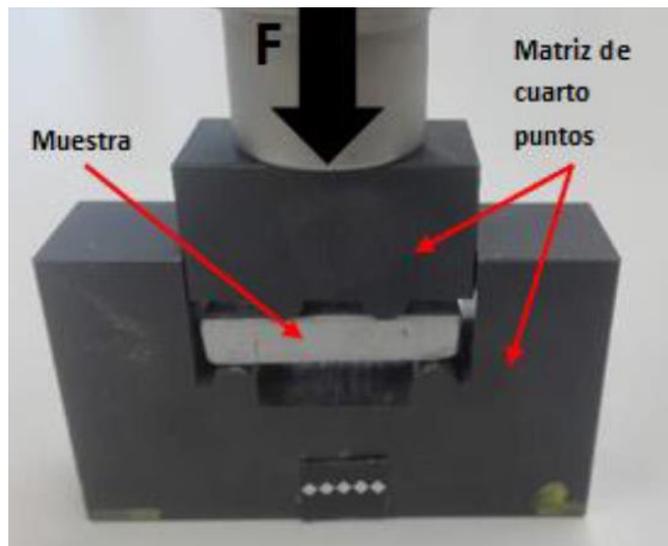


FIGURA 29. MONTAJE DEL ENSAYO DE FLEXIÓN A 4 PUNTOS.

Para la ejecución de este ensayo se usa un equipo Shimadzu Autograph AG-100kN Xplus. Los datos son tratados con el software Trapezium X. La muestra se coloca entre dos soportes, uno superior y otro inferior, con dos puntos de apoyo cada uno. Antes de comenzar con los ensayos, es importante realizar la calibración de la maquinaria, haciendo hincapié en la posición de la muestra, en los parámetros del ensayo y en ajustar el valor de la fuerza aplicada a 0. Gracias a un extensómetro óptico se registra el desplazamiento con una frecuencia de una décima de segundo. El ensayo termina con la fractura de la muestra tal y como se muestra en la figura 30.

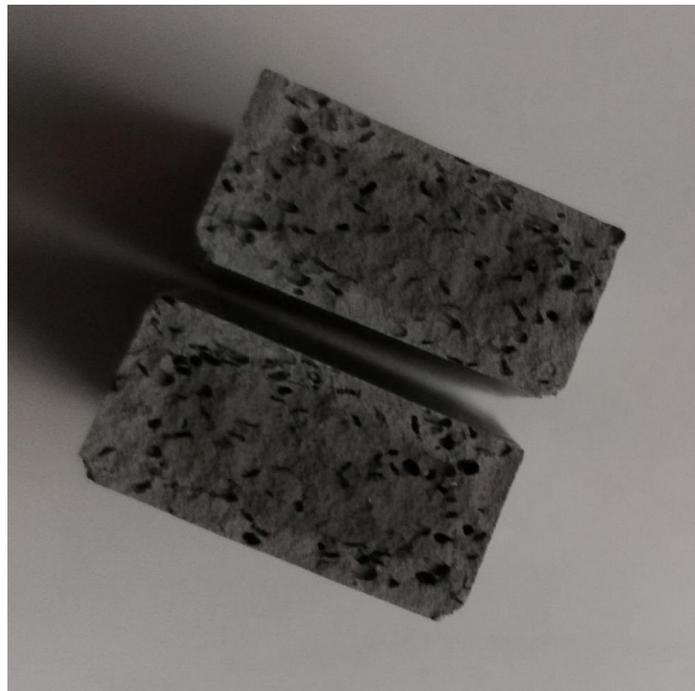


FIGURA 30. PROBETA DE MA TRAS LA REALIZACIÓN DEL ENSAYO DE FLEXIÓN A 4 PUNTOS.

Dureza y microdureza

Para llevar a cabo el ensayo de dureza se utiliza un equipo mostrado en la figura 31, procedente del fabricante Centaur modelo HD9-45. La punta que lleva incorporada el durómetro durante el ensayo está hecha de diamante. Durante 10 segundos aproximadamente hasta que se estabilice la lectura del valor de la dureza se aplica sobre cada muestra una fuerza de 15 kgf.

El ensayo de microdureza trabaja con un microindentador mostrado en la figura 31, modelo Shimadzu HMV-2 con el método Vickers. Con ayuda del software Automatic Reading System es posible visualizar en el monitor de nuestro ordenador la zona de la indentación. Dada la naturaleza de las muestras y su alta porosidad es importante seleccionar zonas donde el punzón caiga sobre fase sólida; de lo contrario, los valores obtenidos resultan muy variables y de baja fiabilidad.

Tanto para la dureza como para la microdureza se realizan 10 indentaciones por muestra de las que se extrae un valor promedio.

El valor numérico de la dureza Vickers (HV) se obtiene con la siguiente ecuación

$$HV = \frac{P}{S} = 1.854 * \frac{P}{d^2} \quad (13)$$

Siendo:

- P = la carga aplicada en el ensayo (Kp)
- S = la superficie de la huella (mm²)
- d = el valor promedio de la diagonal de la huella impresa en la probeta (mm).

Los ensayos de dureza y microdureza se distinguen en la carga aplicada sobre la probeta, la cual es muy inferior en el segundo caso. De esta forma, la huella ocasionada en el ensayo de microdureza requiere del uso de un microscopio para ser medida y valorada.

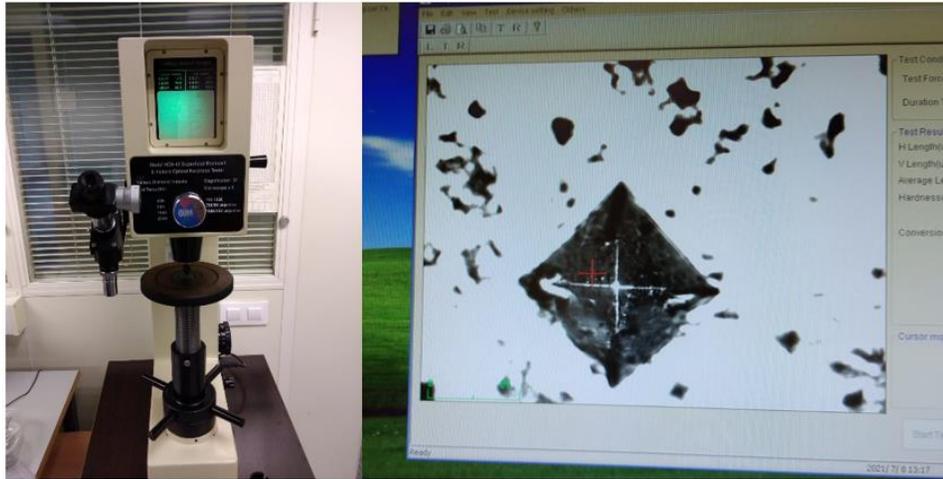


FIGURA 31. APARATAJE UTILIZADO EN EL ENSAYO DE DUREZA, A LA IZQUIERDA Y UNA HUELLA RESULTANTE DEL ENSAYO DE MICRODUREZA, A LA DERECHA.

FASE 3: Caracterización microestructural de las aleaciones

Preparación metalográfica

De cada una de las composiciones planteadas se utilizan dos probetas para la caracterización de estas.

En la primera de ellas se realizan sucesivos cortes transversales de precisión con los que se obtienen 3 láminas de 0.5 mm de espesor que se utilizan en el ensayo de small punch, 3 láminas de 1 mm de espesor que se usan en el ensayo de voladizo y 4 láminas de mayor espesor, de las cuales una destinada al estudio de microscopía electrónica se embute en resina negra conductora a base de carbono y las otras tres destinadas a los ensayos de microdureza y liberación de iones, se embuten en resina acrílica, traslúcida y no conductora a base polimetilmetacrilato (PMMA). La segunda de las probetas tras pasar por difracción de rayos X y por el ensayo de dureza, se corta en dos mitades cilíndricas, las cuales, destinadas al ensayo de corrosión electroquímica, se embuten en resina no conductora. Tras pasar por microscopía óptica, se deben volver a preparar las muestras debidamente para el estudio de microscopía óptica embutiendo de nuevo los discos en resina no conductora. Los cortes se realizan en frío con una cortadora de precisión Accutom-5 del fabricante Struers, lubricada con una solución de aceite soluble y agua destilada, y empleando un disco de diamante de 125 mm de diámetro y 0,5 mm de espesor. La máquina encargada de embutir las muestras es del fabricante Struers modelo Citopress-1.

Tras cada embutido las muestras son desbastadas con lijas de SiC de 3 granulometrías diferentes: 220, 500 y 100. Para cada pulido se debe cambiar la orientación de lijado en 90°. La lijadora empleada en el proceso de desbastado es una LaboPol25 del fabricante Struers. Se emplea agua como lubricante.

Tras el desbastado, es necesario realizar una limpieza mediante baño de ultrasonidos. Se utiliza el modelo Elmasonic S30H del fabricante ELMA.

A continuación, se realiza el pulido en dos etapas. La primera, denominada pulido grueso, requiere de un paño MD-largo y suspensión de diamante de 9 μm con Diaduo-2 como lubricante. La segunda, llamada pulido fino, requiere de un paño MD Chem y suspensión OP-S de 1 μm con un 10% en volumen de H₂O₂ (agua oxigenada).

Finalmente, se aplica un baño de ultrasonidos durante 15 minutos, y rápidamente se sumergen en etanol unos segundos y se secan con aire.

La preparación metalográfica se realiza con los equipos que aparecen en la figura 32.



FIGURA 32. A LA IZQUIERDA LA EMBUTIDORA, EN EL CENTRO LA DESBASTADORA CON LOS PAÑOS DE DIFERENTES TAMAÑOS DE GRANO Y A LA DERECHA LA PULIDORA.

Análisis superficial mediante microscopía óptica

Para el estudio de microscopía óptica se emplea un microscopio óptico modelo LV100 del fabricante NIKON y se opera mediante el software Nikon NIS-Elements 4.0. Se obtienen imágenes de las superficies de las muestras a diferentes aumentos desde 50X hasta 1000X. Con estas imágenes puede evaluarse el

estado de la superficie de las muestras tras el ensayo de liberación de iones. El microscopio se muestra en la figura 33.



FIGURA 33. MICROSCOPIO ÓPTICO.

Difracción de RX

Esta técnica se lleva a cabo en un equipo D2Phaser de la marca Bruker. Se realizan las mediciones en un rango de ángulos que va desde los 20° hasta los 90°, con un paso de 0.02° en intervalos de 10 segundos. Posteriormente se identifican las fases y los planos cristalográficos con ayuda del software especializado MAUD.

Estudio microestructural mediante microscopía electrónica de barrido

Para la obtención de las imágenes de microscopía electrónica se utiliza un microscopio de barrido electrónico por emisión de campo (FESEM) (FIB-SEM) modelo Ultra55 de la marca ZEISS como el de la figura 34. Se usan distintos detectores dependiendo de las imágenes que se pretenden obtener. También se emplea el software AZTEC para el procesado de las imágenes.



FIGURA 34. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO (FESEM) DEL SERVICIO DE MICROSCOPIA DE LA UPV.

FASE 4: Caracterización química de las aleaciones

Estudio de liberación de iones

En primer lugar, es necesaria la preparación metalográfica de las muestras. Para ello se embuten en resina no conductora, y se realiza pulido espejo. Además, se deben esmaltar los bordes resultantes entre la muestra y la resina para definir la superficie liberadora de los iones. Se prepara la solución “saliva Ringer-Hartman” compuesta de 6 gramos de NaCl, 0.3718 gramos de KCl, 0.2297 gramos de CaCl₂ y 5.146 ml de lactato de sodio por litro de agua destilada. Se sumerge cada muestra en recipientes individuales con 50 ml de solución cada uno como se muestra en la figura 35. Inmediatamente se introducen en el horno en el que permanecen durante 730 horas.



FIGURA 35. RECIPIENTES CON SALIVA UTILIZADOS EN EL ENSAYO DE LIBERACIÓN DE IONES.

Finalmente, y tras su lavado, por un lado, las muestras son analizadas mediante microscopía óptica tras su preparación correspondiente y paralelamente, desde el Instituto de Tecnología Química (ITQ) se analiza mediante la técnica ICP-OES (Plasma de acoplamiento inductivo y espectroscopía de emisión óptica).

Estudio de resistencia a la corrosión

Para la realización de este ensayo se utilizan 2 muestras de cada clase de aleación. Estas muestras deben ser preparadas metalográficamente con antelación hasta llegar a pulido espejo. Una vez preparadas las muestras se desembuten y se limpian con un baño de ultrasonidos en una solución de etanol y acetona al 50-50 durante 15 minutos.

Una vez limpia, la muestra se coloca en el electrodo de trabajo con ayuda de una junta polimérica de manera que se evite la fuga de la saliva durante el ensayo. Se colocan en su posición el electrodo de referencia de Ag/AgCl de marca Metrohm AUTOLAB, el contraelectrodo de platino (Pt) de marca Radiometer Analytical. Como electrolito se utiliza la saliva artificial Ringer-Hartman (50 ml). Una vez comienza el ensayo este debe mantenerse a 37°C, con ayuda de una lámpara halógena y un termopar. El ensayo dura aproximadamente 2 horas. El equipo se muestra en la figura 36.

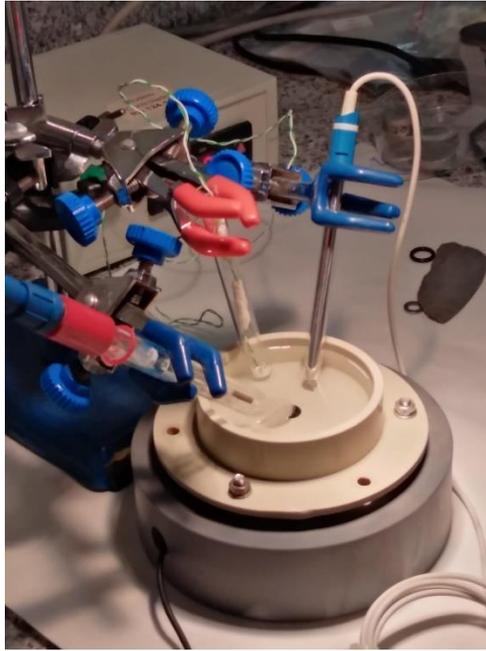


FIGURA 36. MONTAJE DEL ENSAYO DE CORROSIÓN.

Se trabajan los datos del ensayo con el software Nova 2.1.1.

Para realizar el estudio de las impedancias electroquímicas se recurre al software EIS Analyzer. Se definen una amplitud de 0.01V y un rango de frecuencias que va desde 5mHz hasta 10kHz. El montaje real ha de ser modelado de manera que quede reflejado lo mejor posible. En un principio se propone un modelo en el que la oxidación se considere como una única capa. No obstante, se encuentra un modelo con el que se obtiene un ajuste mucho más exacto. Más adelante se muestra en la figura 37 el circuito que finalmente se utiliza. En este nuevo modelo la capa protectora de óxido se compone de una parte porosa y de otra densa. La prueba que se realiza para saber la calidad del ajuste es el estadístico chi-cuadrado que proporciona EIS Analyzer.

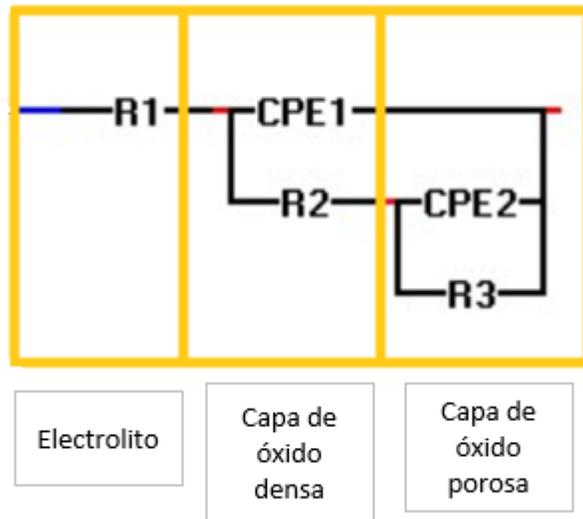


FIGURA 37. CIRCUITO EQUIVALENTE AL MONTAJE ELEGIDO.

Las curvas potenciodinámicas se obtienen tras definir un potencial de inicio de -1V y un paso de 0.0002V cada segundo.

Para obtener el OCP se calcula el promedio de los últimos 300 valores obtenidos de este parámetro durante el ensayo. Con ayuda de las pendientes de Tafel sobre las curvas potenciodinámicas se obtienen los valores del potencial de corrosión (E_{corr}) y de la densidad de corriente (i_{corr}). Posteriormente, se calcula la resistencia a la polarización (R_p) mediante el uso de las siguientes ecuaciones.

$$R_p = \frac{B}{i_{corr}} \quad (14)$$

$$B = \frac{\beta_c \cdot \beta_a}{(\beta_c + \beta_a) \cdot 2.303} \quad (15)$$

Donde B es un factor que relaciona las pendientes de Tafel, β_a es la pendiente anódica y β_c es la pendiente catódica.

Finalmente, para calcular la velocidad de corrosión (v_{corr}) se utiliza la ecuación de Faraday que se muestra más abajo. Este parámetro indica la cantidad de materia sustraída de la muestra debido al ataque químico por unidad de tiempo. Las unidades comúnmente utilizadas para medir la velocidad de corrosión son $\mu\text{m/año}$.

$$v_{corr} = \frac{M \cdot i \cdot S}{n \cdot F \cdot \rho} \quad (16)$$

Donde M es la masa atómica de las muestras, i es la densidad de corriente que se obtiene a través de las pendientes de Tafel, S es la superficie de la muestra expuesta a la saliva (0.785 cm^2), n es la valencia del titanio (4), F es la constante de Faraday ($96500 \text{ A}\cdot\text{s/mol}$) y ρ es la densidad de la muestra ensayada.

Resultados y discusión

FASE 1: Obtención de aleaciones mediante convencional

Tal y como se plantea en la planificación se pesan los polvos que se van a utilizar para la elaboración de las muestras, se compactan y se sinterizan las muestras compactadas, tanto las tratadas por BE como aquellas que se producen bajo la técnica de MA.

A medida que estos procesos se van realizando se toma nota de algunas magnitudes básicas para el estudio de las aleaciones como son las masas y las dimensiones de las probetas fabricadas. Estos datos en conjunto con la aplicación del método de Arquímedes permiten realizar cálculos de la porosidad abierta, la porosidad cerrada, la densidad y la densidad relativa como se muestra en la tabla 3.

Para las muestras fabricadas por aleado mecánico se realizaron las medidas de las dimensiones tras la compactación con las que es posible conocer el porcentaje de porosidad, la densidad y la densidad relativa de las preparaciones.

TABLA 3. VALORES DE POROSIDAD, DENSIDAD Y DENSIDAD RELATIVA DE LAS ALEACIONES FABRICADAS MEDIANTE AM.

Aleación	Porosidad en verde promedio (%)	Densidad en verde promedio (g/cm ³)	Densidad relativa en verde (%)
Ti ₃₄ Nb ₅ Mg	10.06 ± 2.72	3.77 ± 0.11	89.94 ± 2.72
Ti ₃₄ Nb ₁₀ Mg	9.57 ± 0.57	3.56 ± 0.02	90.43 ± 0.57

Tras la compactación las probetas muestran porosidad y apenas se aprecia diferencia entre las dos composiciones planteadas.

Con el propósito de valorar la contracción de las muestras tras los ciclos de sinterización se miden las muestras antes y después de pasar por el horno. Los volúmenes de las muestras experimentan una

reducción durante los ciclos de sinterización. Además, se produce un pequeño incremento de masa en las probetas. En la tabla 4 se reflejan los resultados.

TABLA 4. CONTRACCIONES PROMEDIO DE LAS DIMENSIONES DE LAS MUESTRAS DE BE SINTERIZADAS A 1200°C.

Aleación	Δ Largo (%)	Δ radio (%)	Δ volumen (%)
Ti34Nb5Mg	0.49 ± 0.40	4.69 ± 0.14	9.6 ± 0.46
Ti34Nb10Mg	0.50 ± 0.44	4.40 ± 0.46	9.07 ± 0.99
Ti5Mg	2.52 ± 1.36	6.61 ± 0.76	14.96 ± 2.54
Ti10Mg	3.12 ± 0.64	7.48 ± 0.81	17.06 ± 1.66

La contracción de las piezas que se produce durante el proceso es un fenómeno importante a la hora de diseñar piezas que se ha de tener en cuenta para su compensación. Las aleaciones con presencia de niobio experimentan una contracción menor que aquellas que carecen de él durante el ciclo de sinterización a 1200°C. Es probable que la dificultad de difusión del niobio sea un factor importante durante la contracción de las muestras. La cantidad de magnesio no aparenta ser un factor que afecte de manera notable en la contracción de las piezas cuando el niobio está presente. Sin embargo, en ausencia de Nb se experimentan mayores contracciones tras la sinterización en aquellas piezas que más porcentaje de magnesio tienen incorporado en su composición inicial. En la tabla 5 se muestran los resultados obtenidos.

TABLA 5. CONTRACCIONES PROMEDIO DE LAS DIMENSIONES DE LAS MUESTRAS DE MA SINTERIZADAS A 600°C.

Aleación	Δ Largo (%)	Δ ancho (%)	Δ alto (%)	Δ volumen (%)
Ti34Nb5Mg	-0.11 ± 0.15	0.18 ± 0.54	0.45 ± 0.59	4.88 ± 0.32
Ti34Nb10Mg	-0.06 ± 0.22	0.34 ± 0.15	0.83 ± 0.42	9.68 ± 0.80

En la evaluación de la contracción de las piezas de MA tras el primer ciclo de sinterización se observa que, pese a que se da un alargamiento de las piezas, estas experimentan una contracción en términos de volumen. Esta contracción está más acentuada en las muestras que poseen mayor cantidad de Mg.

Con el fin de realizar un estudio de la porosidad de las aleaciones fabricadas se acude al método de Arquímedes, el cual se lleva a cabo sobre cada una de las muestras después de cada ciclo de sinterización realizado. En las tablas 15, 17 y 19 que se muestran a continuación se pueden observar los resultados obtenidos con este ensayo.

En la tabla 6 se muestran los porcentajes de porosidad abierta, porosidad cerrada y densidad relativa de las aleaciones, realizando un promedio de los cálculos realizados sobre cada probeta.

TABLA 6. PORCENTAJES DE POROSIDAD ABIERTA, POROSIDAD CERRADA Y DENSIDAD RELATIVA DE CADA UNA DE LAS ALEACIONES DE BE SINTERIZADAS A 750°C.

Aleacion	%Porosidad Abierta	% Porosidad Cerrada	% Densidad Relativa
Ti-34Nb-5Mg	19.67 ± 0.49	1.55 ± 0.57	78.79 ± 0.40
Ti-34Nb-10Mg	22.52 ± 0.46	0.22 ± 0.12	77.27 ± 0.39
Ti-5Mg	19.95 ± 0.55	2.52 ± 0.41	77.53 ± 0.61
Ti-10Mg	22.88 ± 0.49	6.67 ± 0.41	75.68 ± 0.49

Se aprecia que las muestras que poseen más cantidad de magnesio poseen un porcentaje de porosidad abierta más elevado. Esto es bien explicado por la volatilización del magnesio durante el ciclo de sinterización existiendo una relación directa entre la cantidad de magnesio añadida y el porcentaje de porosidad de las muestras. Sin embargo, si se refiere al porcentaje de porosidad cerrada se aprecian porcentajes notablemente menores; es probable que el magnesio quede ocluido en el interior sin volatilizarse en el mismo grado que lo hace aquel magnesio ubicado en las zonas más externas de las muestras.

Además, se observa que en presencia de niobio el porcentaje de porosidad cerrada es menor lo que induce a pensar que el niobio favorece la preservación del magnesio. Es evidente que un aumento de los porcentajes de porosidad conlleva una disminución de la densidad de las piezas. Además, con respecto a la densidad relativa se aprecia que las aleaciones con niobio poseen valores superiores que aquellas que

no se les añade el elemento betágeno. Otro aliciente que induce al pensamiento de que el niobio mejora la conservación del Mg en las piezas.

De la misma manera en la tabla 7 se observan los porcentajes de porosidad abierta, porosidad cerrada y densidad relativa para las muestras de BE del ciclo a 750°C se hace para las muestras de BE del ciclo a 1200°C.

TABLA 7. PORCENTAJES DE POROSIDAD ABIERTA, POROSIDAD CERRADA Y DENSIDAD RELATIVA DE CADA UNA DE LAS ALEACIONES DE BE SINTERIZADAS A 1200°C.

Aleacion	%Porosidad Abierta	% Porosidad Cerrada	% Densidad Relativa
Ti-34Nb-5Mg	8.87 ± 0.96	0.66 ± 0.89	90.47 ± 1.06
Ti-34Nb-10Mg	13.81 ± 1.40	0.28 ± 0.19	85.91 ± 1.48
Ti-5Mg	2.09 ± 0.8	1.14 ± 1.34	96.77 ± 1.31
Ti-10Mg	3.76 ± 0.05	8.34 ± 0.98	94.43 ± 1.10

Tras el ciclo de sinterizado a 1200°C los porcentajes de porosidad abierta se reducen notablemente; es probable que la aplicación del segundo ciclo sea responsable de una mayor difusión de los compuestos de la aleación favoreciendo la oclusión de porosidades. Mientras que los porcentajes de porosidad cerrada no muestran cambios significativos y se mantienen muy por debajo de los porcentajes de porosidad abierta, sí los hay en la densidad relativa, la cual aumenta considerablemente respecto a la de las muestras antes de someterse al ciclo de sinterizado a 1200°C.

De la misma manera en la tabla 8 se muestran los porcentajes de porosidad abierta, porosidad cerrada y densidad relativa para las muestras de BE se hace para las muestras de MA del ciclo a 600°C.

TABLA 8. PORCENTAJES DE POROSIDAD ABIERTA, POROSIDAD CERRADA Y DENSIDAD RELATIVA DE CADA UNA DE LAS ALEACIONES DE MA SINTERIZADAS A 600°C.

Aleacion	%Porosidad Abierta	% Porosidad Cerrada	% Densidad Relativa
Ti-34Nb-5Mg	24.10 ± 1.05	1.26 ± 1.01	74.64 ± 0.63
Ti-34Nb-10Mg	26.12 ± 1.24	0.63 ± 1.15	73.25 ± 1.19

En comparación con los valores obtenidos para las muestras de BE sometidas al ciclo de 750°C se observa que el porcentaje de porosidad abierta obtenido es superior, mientras que los porcentajes de porosidad cerrada apenas muestran diferencias. También se obtienen unos valores de densidad relativa ligeramente inferiores en las muestras de MA. Las diferencias entre Ti-34Nb-5Mg y Ti-34Nb-10Mg para MA y BE son muy similares y quedan explicadas anteriormente.

FASE 2: Caracterización mecánica de las aleaciones

Obtención del módulo de elasticidad por ultrasonidos

Materiales compuestos de diversas fases sumado a altas porosidades complican enormemente el uso de esta técnica, debido a la dificultad para conocer el frente de onda y la trayectoria de esta. Como consecuencia de estas dificultades técnicas y la escasa experiencia al uso de este equipo no se consigue determinar con exactitud los módulos de elasticidad de las muestras analizadas.

Por ello, se propone en futuros trabajos recurrir a técnicas alternativas como la excitación por impulso basada en la respuesta acústica producida por las muestras cuando son sometidas a un pequeño estímulo físico.

Micropunzonado

En la figura 38 se muestra la curva Fuerza-Desplazamiento que se obtiene del ensayo de micropunzonado se puede apreciar la zona elástica y la zona plástica de manera que pueden determinarse tanto la fuerza máxima (F_{max}) como el parámetro P_y , del que se obtiene el límite elástico.

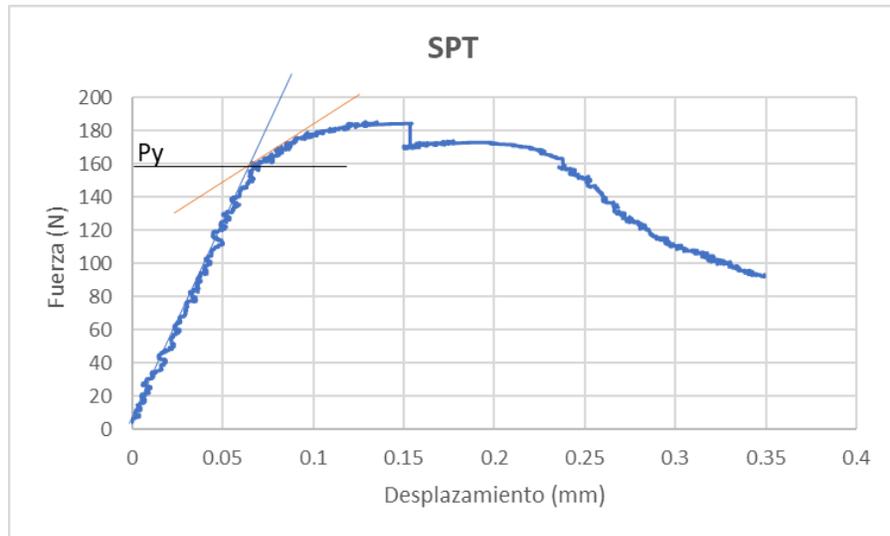


FIGURA 38. GRÁFICO FUERZA-DESPLAZAMIENTO DERIVADO DE ENSAYO DE SPT.

A continuación, se muestran las figuras 39 y 40 en las que se pueden observar los valores promedio de F_{max} y P_y de las 4 composiciones planteadas para BE, tanto aquellas sometidas al ciclo de 750°C como aquellas que pasan por el horno a 1200°C.

La fuerza máxima que pueden soportar las aleaciones es un valor importante a la hora del diseño de componentes en el ámbito de la bioingeniería, sobre todo para aquellas piezas de pequeño tamaño que forman parte de piezas protésicas.

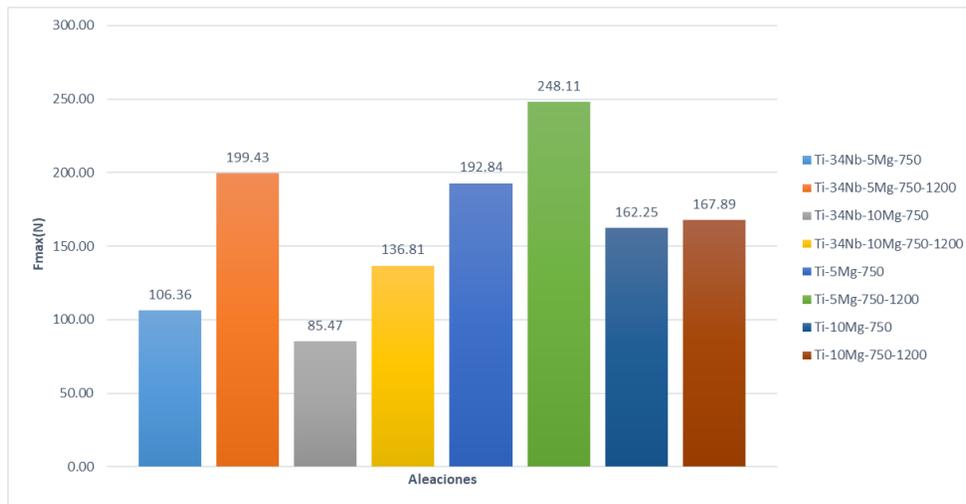


FIGURA 39. FUERZAS MÁXIMAS OBTENIDAS MEDIANTE SPT DE LAS ALEACIONES FABRICADAS MEDIANTE LA TÉCNICA BE.

Como era esperable los valores de F_{max} de las aleaciones sometidas al segundo ciclo de sinterización son superiores en todos los casos. Es notable también que al añadir más cantidad de magnesio las fuerzas máximas soportadas son menores; es bien conocido que el magnesio tiene propiedades mecánicas menos resistentes que los otros dos componentes de las aleaciones. Finalmente, se aprecia que la presencia de niobio reduce los valores de F_{max}, lo cual es algo interesante y pendiente de estudio si se recuerda el fenómeno negativo de apantallamiento de tensiones que se desea evitar.

La determinación del límite elástico o 'stress yield' se calcula a partir de P_y mediante relaciones que dividen este parámetro entre el espesor de la muestra ensayada al cuadrado. P_y se determina como la intersección de las tangentes de la zona elástica y la zona plástica, tal y como explican MAO y TAKAHASHI en 1987 [20]. Hay que tener en cuenta que existen otras metodologías recogidas en la bibliografía para la obtención de P_y pudiendo generar resultados ligeramente diferentes.

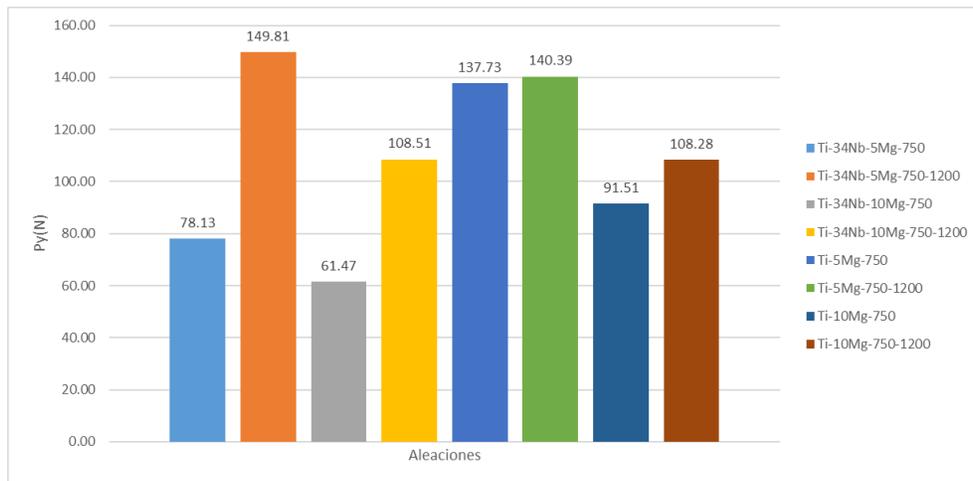


FIGURA 150. VALORES DE PY OBTENIDOS MEDIANTE SPT DE LAS ALEACIONES FABRICADAS A TRAVÉS DE LA TÉCNICA BE.

Si se calcula el límite elástico como Py/t^2 siendo t el espesor de la muestra se obtienen los valores que se muestran en la figura 41.

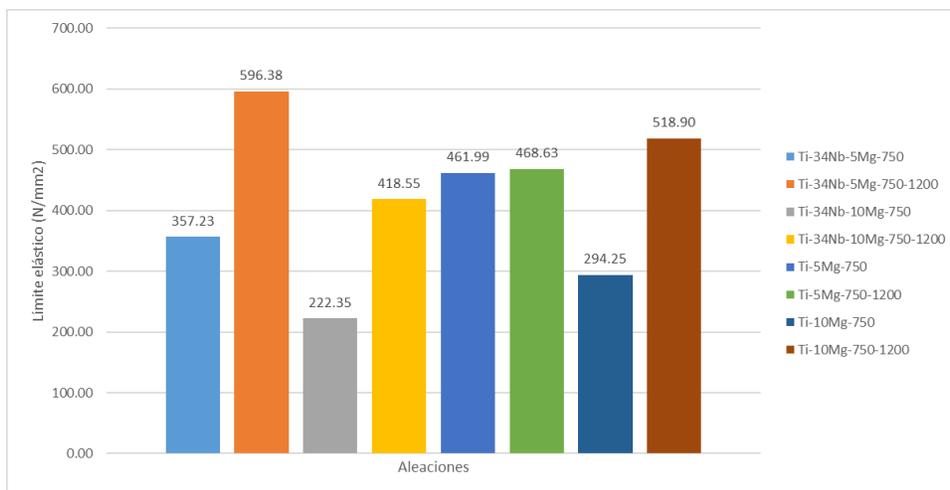


FIGURA 41. LÍMITES ELÁSTICOS OBTENIDOS MEDIANTE SPT DE LAS ALEACIONES FABRICADAS A TRAVÉS DE LA TÉCNICA BE.

La tendencia de los valores del límite elástico es similar a las que seguían los de la fuerza máxima soportada. Cuando se aplica el ciclo de 1200°C a las piezas estas aumentan su límite elástico, siendo más pronunciado este incremento en aquellas probetas que contienen niobio. Con la adición de magnesio se disminuye el límite elástico de las piezas, algo evidente si se recurre a las características individuales de cada material. Salvo en la aleación de Ti-34Nb-5Mg que pasa por sinterización a 1200°C, la presencia de niobio parece influir disminuyendo la elasticidad de las muestras.

A continuación, se muestran en la figura 42 unas fotografías de las probetas tras el ensayo en las que se aprecia con claridad las fisuras y deformaciones que aparecen en las muestras.

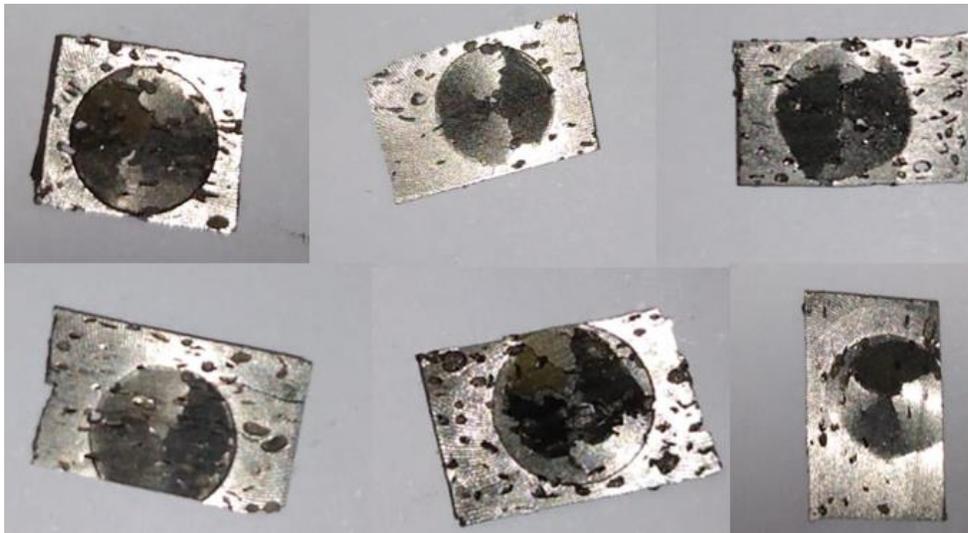


FIGURA 42. FOTOGRAFÍAS DE LAS MUESTRAS FABRICADAS MEDIANTE LA TÉCNICA PULVIMETALÚRGICA ‘BLEND-ELEMENT’ UTILIZADAS EN SPT TRAS LA EJECUCIÓN DEL ENSAYO.

En las muestras ensayadas generalmente aparecen fisuras que parten del punto central de la probeta en dirección radial. Además, la zona deformada queda perfectamente delimitada en todos los casos mediante una circunferencia bien marcada.

Flexión a 4 puntos

Únicamente se realiza el ensayo en las muestras fabricadas bajo la técnica de MA, ya que estas se fabrican con las medidas y forma adecuadas para completar este ensayo mientras que las de BE no cumplen con los requisitos del equipo. La gráfica Fuerza-Desplazamiento que se obtiene del ensayo de flexión a 4 puntos tiene la siguiente forma. En la figura 43 se observa con claridad la máxima fuerza soportada por la probeta antes de romperse y el desplazamiento sufrido en el momento de la rotura.

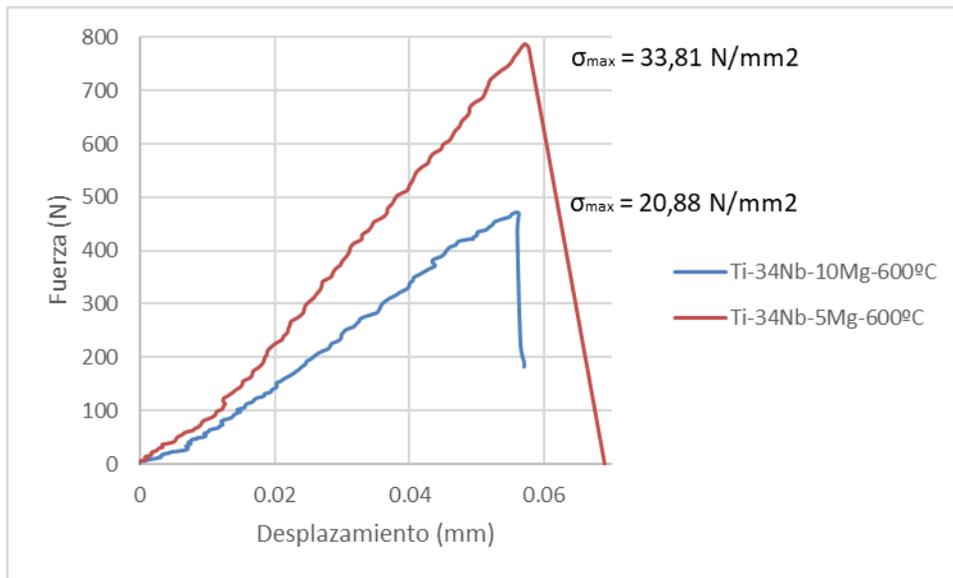


FIGURA 43. GRÁFICO FUERZA-DESPLAZAMIENTO DERIVADO DE ENSAYO DE FLEXIÓN A 4 PUNTOS.

En ella se observa con claridad que, pese a romper las muestras a un desplazamiento muy similar existe una gran diferencia en la máxima fuerza soportada por la probeta antes de romperse, siendo la muestra con menor contenido de magnesio la más resistente. Una demostración más de que la porosidad derivada de la sublimación de este elemento reduce las propiedades mecánicas de las aleaciones de titanio.

Dureza y microdureza

En la figura 44 se muestran comparaciones entre los valores promedios de dureza Vickers (HV, Hard Vickers) obtenidos en el ensayo de dureza para cada una de las composiciones.

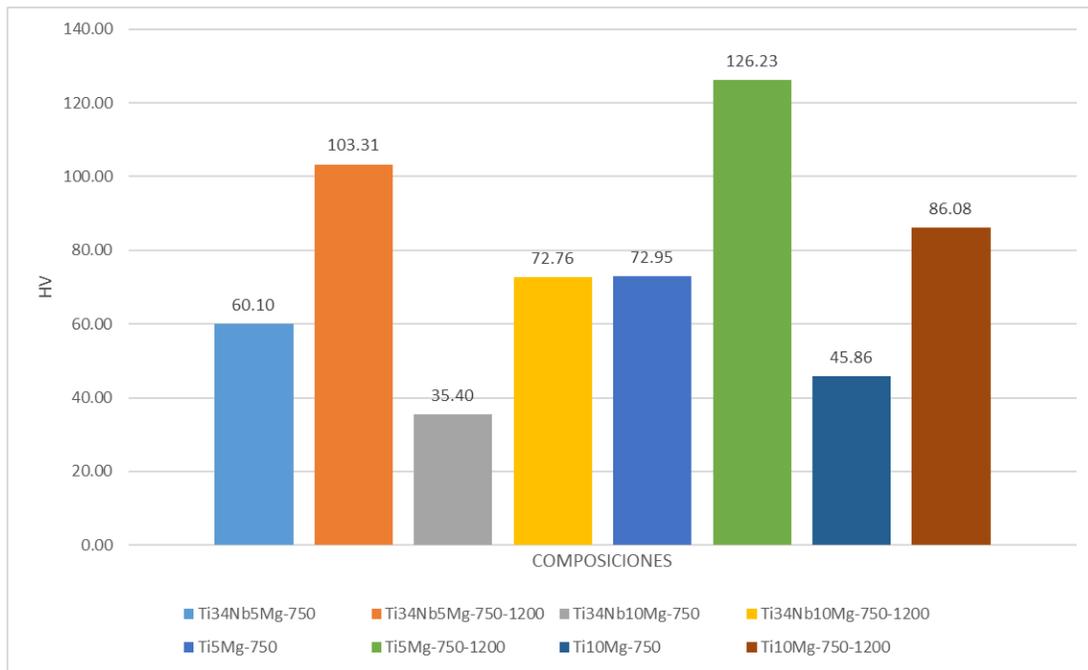


FIGURA 44. DUREZAS VICKERS OBTENIDAS MEDIANTE EL ENSAYO DE DUREZA DE LAS ALEACIONES FABRICADAS MEDIANTE LA TÉCNICA BE.

En este gráfico se muestran las durezas Vickers de todas las aleaciones fabricadas mediante mezcla elemental. De esta forma se puede comparar según el ciclo de sinterización al que se someten las muestras, según la presencia o ausencia de niobio y según la cantidad de magnesio planteada en la composición inicial.

En primer lugar, es fácilmente reconocible que los valores de dureza de las muestras sometidas al ciclo de 1200°C alcanzan valores notablemente superiores que los obtenidos en aquellas muestras que solo pasan por el ciclo corto de sinterización. Como se puede observar en las imágenes EDS de microscopia electrónica, el efecto de la difusión de los elementos se ve favorecido con el incremento de la temperatura de sinterización, lo que deriva en el aumento de la dureza de las muestras.

También se observa que cuando el niobio está ausente los niveles de dureza de las muestras son superiores. Puesto que el magnesio volatiliza en los procesos de sinterización propuestos, las muestras tras pasar por el horno se componen casi exclusivamente de Ti-Nb o de Ti. Por esto, acudiendo a los resultados, es lógico pensar que el Ti puro es un material más duro que el compuesto Ti-Nb.

Finalmente, era de esperar que las aleaciones que contienen más cantidad de magnesio en su composición obtuvieran niveles de dureza inferiores debido a que se trata de un material menos duro que el titanio y el niobio. Además, tras los ciclos de sinterización se produce una volatilización importante del magnesio, obteniéndose porosidades importantes que favorecen la disminución de la dureza.

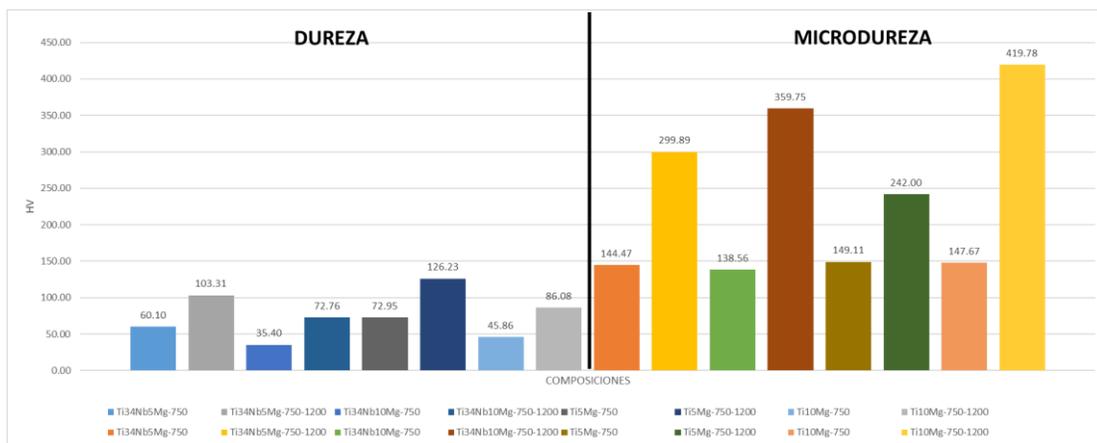


FIGURA 45. DUREZAS VICKERS OBTENIDAS MEDIANTE LOS ENSAYOS DE DUREZA Y MICRODUREZA DE LAS ALEACIONES FABRICADAS MEDIANTE LA TÉCNICA BE.

En la figura 45 se comparan los valores de dureza Vickers obtenidos mediante el ensayo de dureza con aquellos obtenidos con el equipo de microdureza. Es razonable que se obtengan medidas de HV superiores sobre las mismas muestras a través del ensayo de microdureza que a través del ensayo de dureza. Esto se explica debido a la alta porosidad de las muestras; en el ensayo de dureza resulta imposible evitar zonas porosas con el penetrador mientras que la zona de indentación en el ensayo de microdureza está mucho más controlada.

FASE 3: Caracterización microestructural de las aleaciones

Difracción de RX

A continuación, se muestra un difractograma de las aleaciones que han sido producidas bajo la técnica de blend element y han sido sinterizadas a 750°C.

En la figura 46 se distinguen las fases existentes en la microestructura: Ti α y Ti β , además, de los ángulos en los que aparece cada pico y sus planos cristalográficos.

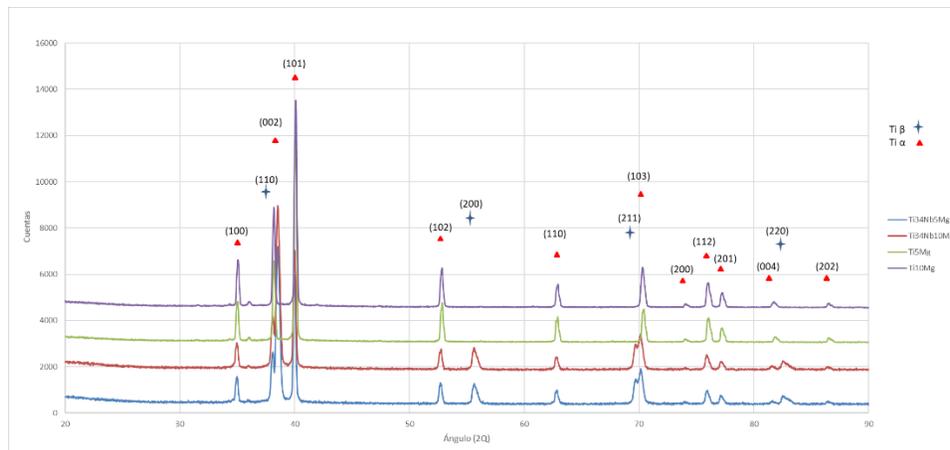


FIGURA 46. DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LAS ALEACIONES TRATADAS MEDIANTE BE Y SOMETIDAS AL CICLO DE SINTERIZACIÓN DE 750°C DURANTE 3 HORAS.

El software MAUD identifica para las muestras que contienen niobio un porcentaje de Ti β del 57% por un 43% de Ti α , mientras que en aquellas muestras que no contienen niobio identifica en torno al 98% de Ti α por un 2% de Ti β . El Ti β posee una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo idéntica a la del Nb. Por ello, no resulta posible distinguir entre estos elementos mediante DRX.

Al igual que se hace con las muestras de BE se analizan mediante difracción de rayos X los polvos extraídos de las jarras utilizadas en el aleado mecánico tras 24 horas, 48 horas y al finalizar el proceso a las 72 horas obteniéndose el siguiente difractograma que se muestra en la figura 47.

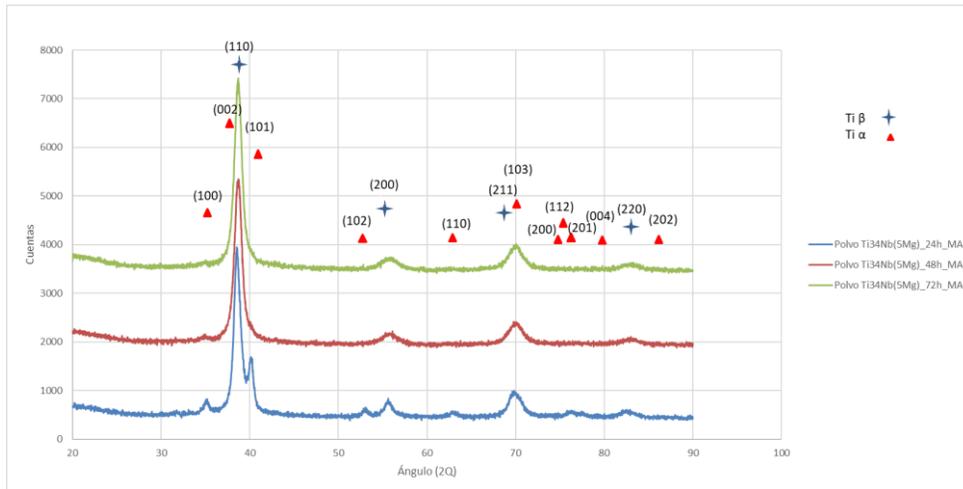


FIGURA 47. DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LOS POLVOS DE Ti-Nb DE MA DURANTE Y TRAS SU ALEADO MECÁNICO.

Para los polvos procedentes de aleado mecánico MAUD identifica un porcentaje de Ti β que aumenta conforme avanza el proceso desde un 62.85% a las 24 horas, pasando por un 79.98 % a las 48 horas hasta un 84.57% cuando finaliza el aleado a las 72 horas.

Mediante esta técnica para las muestras de BE como para los polvos de AM se identifican los mismos planos cristalinos en ambos casos pertenecientes a las mismas fases: Ti α y Ti β.

Estudio microestructural mediante microscopía electrónica de barrido

En primer lugar, se realiza un análisis topográfico con ayuda de un detector de electrones secundarios de cada una de las aleaciones preparadas mediante la técnica BE.

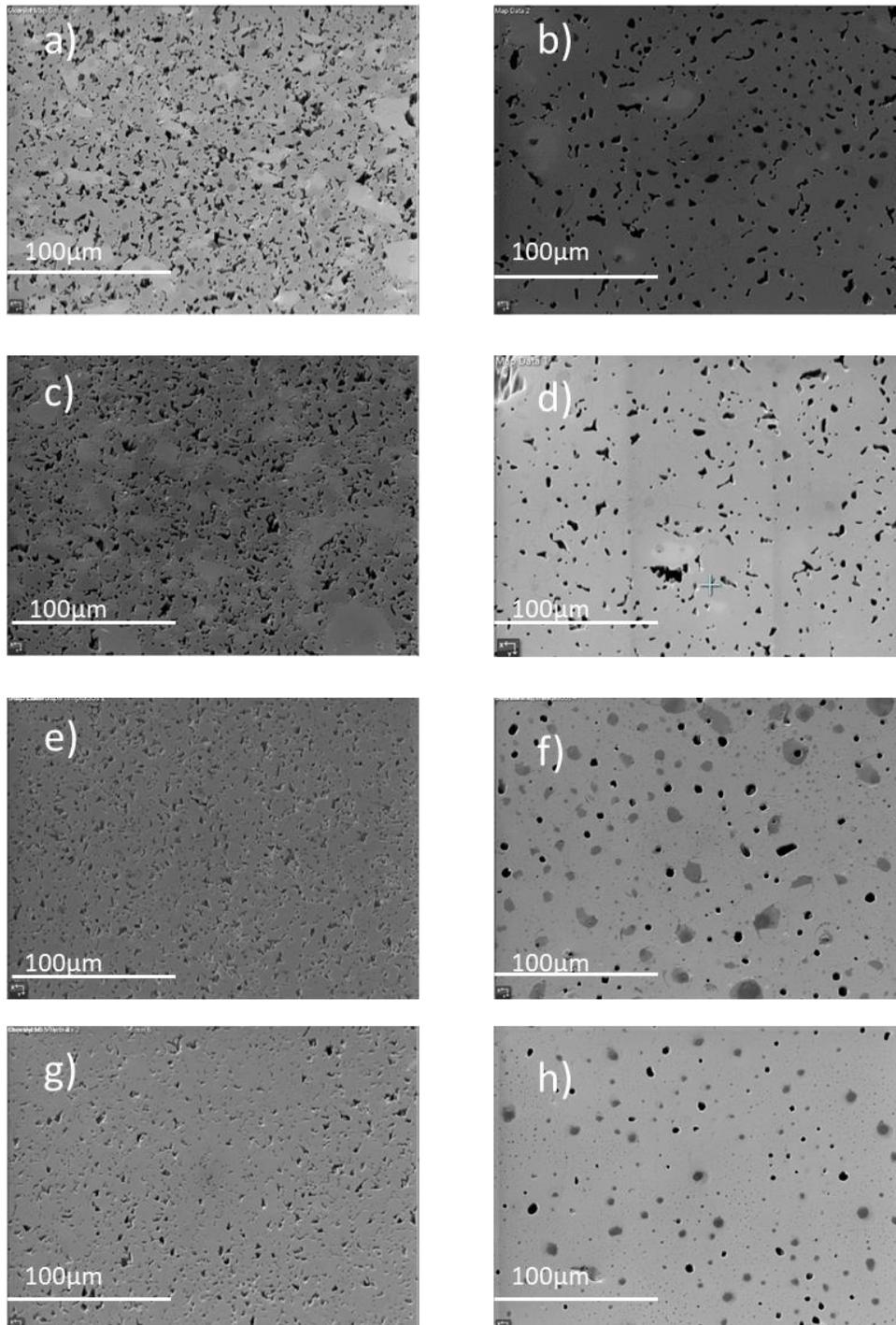


FIGURA 48. IMÁGENES DE LAS SUPERFICIES DE LAS MUESTRAS ANALIZADAS A 250 AUMENTOS MEDIANTE EL USO DE MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO Y UN DETECTOR DE ELECTRONES SECUNDARIOS. A) Ti-34Nb-5Mg-750°C, B) Ti-34Nb-5Mg-750-1200°C, C) Ti-34Nb-10Mg-750°C, D) Ti-34Nb-10Mg-750-1200°C, E) Ti-5Mg-750°C, F) Ti-5Mg-750-1200°C, G) Ti-10Mg-750°C Y H) Ti-10Mg-750-1200°C.

Lo que más llama la atención en las imágenes de la figura 48 es el efecto producido por el segundo ciclo de sinterización a 1200°C (imágenes a la derecha). Se observa como disminuye la porosidad cuando se aplica dicho ciclo. Además, se aprecia que los poros que permanecen son los de mayor tamaño. Esto se comprueba mediante el uso del software ImageJ con el que se realiza un análisis de la porosidad de las muestras. Más abajo se muestra una tabla con los resultados de las porosidades calculadas por el programa y una imagen representativa de como ImageJ elige lo que es un poro y que no lo es. Además, de la porosidad también se observa, a veces con más claridad, los distintos granos bien definidos por sus bordes. Para diferenciarlos se atiende a los distintos tonos de grises que aparecen de manera que, cuanto más oscuro sea el gris menor es el peso atómico del elemento. Por esto en las imágenes a) y c) se aprecian moteados más claros y definidos que se corresponden con el niobio, y en la imágenes b) y d) resulta más complicado encontrar partículas primitivas de Nb, en gran parte debido a la mejor difusión que otorga el ciclo de sinterización a mayor temperatura.

TABLA 9. NÚMERO DE POROS, TAMAÑO MEDIO DE LOS POROS Y PORCENTAJE DE POROSIDAD DE CADA UNA DE LAS ALEACIONES DE BE.

Aleación	Tamaño medio (μm)	%porosidad
Ti-34Nb-5Mg-750	8.38	9.98
Ti-34Nb-5Mg-750-1200	21.30	5.63
Ti-34Nb-10Mg-750	8.19	10.76
Ti-34Nb_10Mg750-1200	20.45	5.24
Ti-5Mg-750	10.39	12.87
Ti-5Mg-750-1200	21.12	2.65
Ti-10Mg-750	7.68	13.61
Ti-10Mg-750-1200	12.55	2.50

Tal y como se muestra en la tabla 9, en la figura 49 se aprecia que tras la aplicación del ciclo a 1200°C el número de poros se reduce considerablemente, permaneciendo los poros de mayor tamaño. También se aprecia como el porcentaje de porosidad varía en mayor medida en las muestras que carecen de niobio tras el segundo ciclo de sinterización. Esto se debe en parte al elevado punto de fusión del niobio (2477°C) lo que resulta en una evidencia más de la dificultad que presentan el niobio y el titanio para difundirse cuando se juntan.

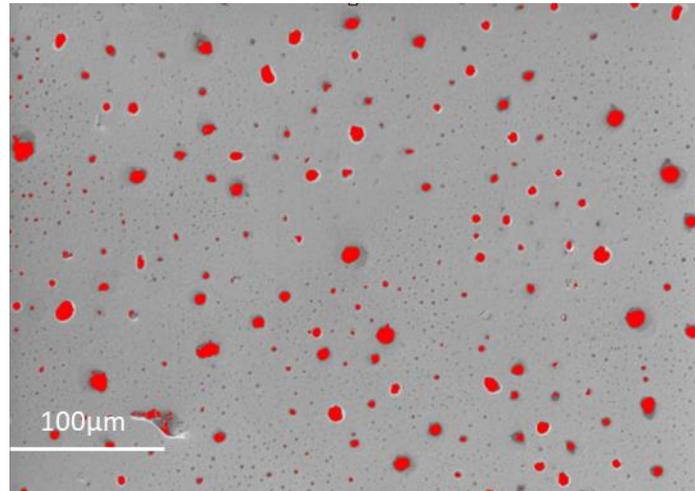


FIGURA 49. IMAGEN SEM DE Ti-10Mg SINTERIZADO A 1200°C TRATADA CON IMAGEJ PARA EL ANÁLISIS DE LA POROSIDAD.

Relativo a la porosidad también se realiza una comparación de los resultados obtenidos mediante el método de Arquímedes con los obtenidos mediante ImageJ. A continuación, se muestran en la tabla 10 los resultados.

TABLA 10. PORCENTAJES DE POROSIDAD OBTENIDOS DE CADA UNA DE LAS ALEACIONES DE BE MEDIANTE EL MÉTODO DE ARQUÍMEDES Y MEDIANTE EL TRATAMIENTO DE LAS IMÁGENES AL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO.

Aleación	%porosidad (SEM)	%porosidad (Arquímedes)
Ti-34Nb-5Mg-750	9.98	21.21
Ti-34Nb-5Mg-750-1200	5.63	9.53
Ti-34Nb-10Mg-750	10.76	22.74
Ti-34Nb_10Mg750-1200	5.24	14.09
Ti-5Mg-750	12.87	22.47
Ti-5Mg-750-1200	2.65	3.23
Ti-10Mg-750	13.61	29.55
Ti-10Mg-750-1200	2.50	12.10

Primero, es importante mencionar que el porcentaje de porosidad obtenido por el método de Arquímedes se ha calculado como la suma del porcentaje de poro abierto y el porcentaje de poro cerrado de cada aleación. Los valores obtenidos aplicando el método de Arquímedes son superiores a los obtenidos por el ImageJ, de hecho, tienden a duplicar o triplicar los valores aproximadamente. Esto se debe a que la porosidad que calcula ImageJ es superficial o bidimensional, mientras que el procedimiento de Arquímedes tiene en cuenta la tridimensionalidad de la muestra.

A continuación, se muestran en la figura 50 los mapas de distribución de elementos por EDS de las aleaciones fabricadas por BE y que contienen Nb en su composición. No se considera necesaria la representación del resto de mapas para evaluar la distribución de los elementos en la microestructura puesto que estos se conforman básicamente de titanio. Es importante recordar que este análisis está referido a una región de la microestructura, no a su totalidad.

En primer lugar, las zonas más brillantes o resaltadas se corresponden con zonas de mayor concentración que el resto, incluso se observan partículas que no logran difundirse apenas. Las zonas más oscuras para el titanio son las más resaltadas para el niobio, y viceversa. En segundo lugar, es muy notable que, mientras en las imágenes a) y c) las partículas de titanio y de niobio se encuentran bien definidas, el efecto de la difusión en las imágenes b) y d) está muy presente. Las imágenes b) y d) se corresponden con las aleaciones sometidas al ciclo de sinterización a 1200°C. Se aprecia como existen partículas de niobio aún no difundidas completamente identificadas como las zonas resaltadas en un verde más intenso. Probablemente, ciclos más largos o un aumento de la temperatura de la sinterización desemboquen en una mejor difusión del niobio.

En la tabla 22 se indican los porcentajes en peso obtenidos por análisis EDS de las regiones de estudio de las aleaciones obtenidas por mezcla elemental.

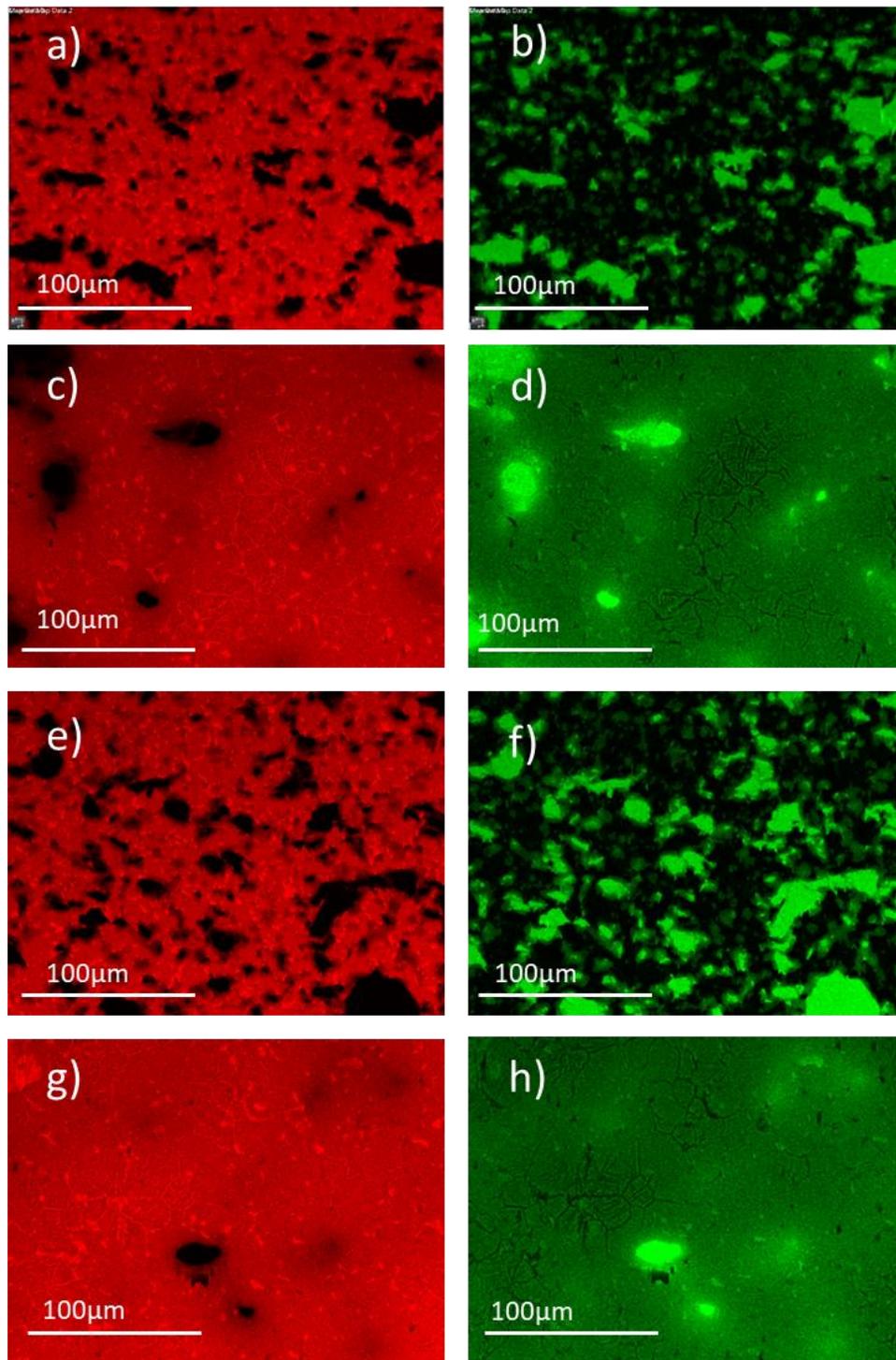


FIGURA 50. MAPAS DE DISTRIBUCIÓN DE ELEMENTOS POR EDS A 250 AUMENTOS A TRAVÉS DE MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO. EN ROJO EL TI-A Y EN ROJO EL NB DE LAS ALEACIONES A) Ti-34Nb-5Mg-750°C, B) Ti-34Nb-5Mg-750-1200°C, C) Ti-34Nb-10Mg-750°C Y D) Ti-34Nb-10Mg-750-1200°C.

TABLA 11. PORCENTAJE EN PESO OBTENIDO POR ANÁLISIS EDS DE LAS REGIONES DE ESTUDIO DE LAS ALEACIONES OBTENIDAS POR MEZCLA ELEMENTAL.

Aleación	Elemento	% Peso
Ti-34Nb-5Mg-750	Ti	75.2
	Nb	24.8
Ti-34Nb-5Mg-750-1200	Ti	62.4
	Nb	37.6
Ti-34Nb-10Mg-750	Ti	72.7
	Nb	27.3
Ti-34Nb-10Mg-750-1200	Ti	65.9
	Nb	34.1

Se detectan niveles superiores de niobio para aquellas aleaciones sometida al proceso de sinterización largo, mientras que la cantidad inicial de magnesio no parece ser un factor importante en este proceso. En la tabla 11 se pueden observar los resultados numéricos.

Finalmente, se analizan mediante EBSD las características cristalográficas microestructurales de las muestras. Se considera suficiente aportar ilustraciones procedentes de 3 de las aleaciones preparadas mediante mezcla elemental para realizar el análisis de la forma y el tamaño de los granos, y de las orientaciones cristalinas a nivel microestructural. De cada aleación en las figuras 51, 52, 53, 54 y 55 se recoge una imagen de la región principal de estudio, que se obtiene mediante el arreglo propio del software AZTEC de las señales de difracción de electrones dispersados hacia delante (FSD), una imagen en la que se representan las fases cristalográficas detectadas en la microestructura, un mapa mixto de Euler donde se observan las orientaciones cristalinas y por último, se representan las figuras de polos tanto de la fase α como de la fase β solo para la aleación de Ti-34Nb-5Mg obtenida por BE a 750°C.

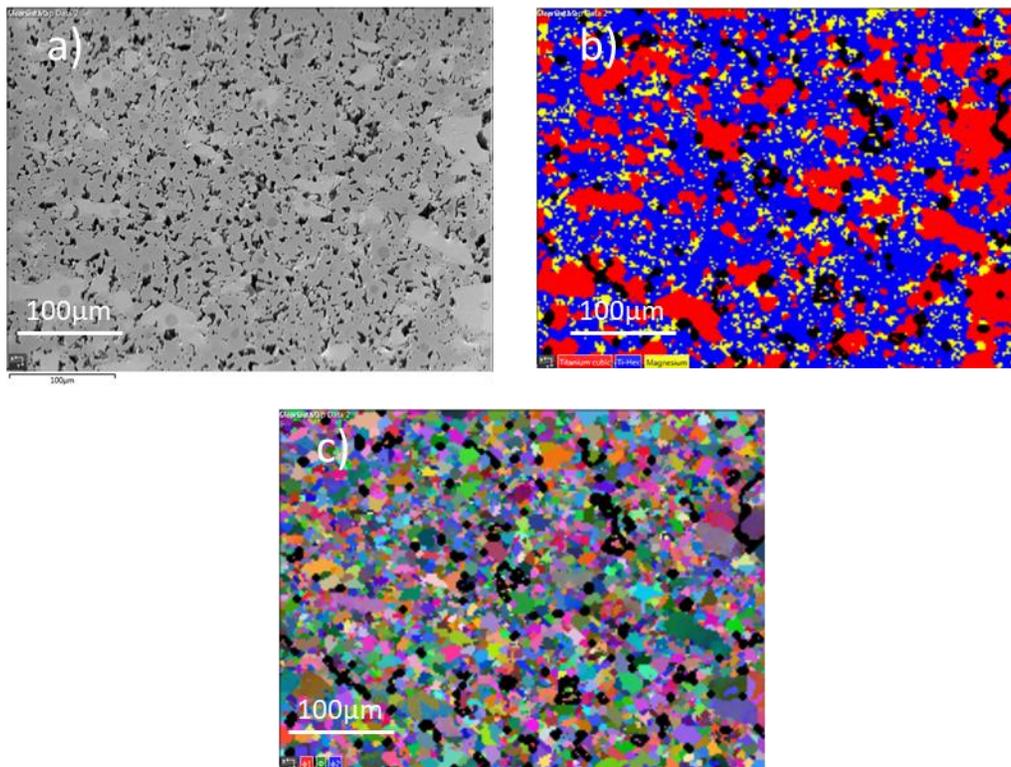


FIGURA 51. ESTUDIO CRISTALOGRAFICO POR EBSD DE LA ALEACION TI-34NB-5MG OBTENIDA POR MEZCLA ELEMENTAL A 750°C. A) IMAGEN MIXTA MEDIANTE FSD. B) ANÁLISIS DE FASES (TI CÚBICO EN ROJO, TI HEXAGONAL EN AZUL Y MG EN AMARILLO). C) ORIENTACIÓN CRISTALINA.

En las imágenes se aprecia como el Ti α se encuentra en una disposición más repartida que el Ti β , el cual se encuentra mucho más aglomerado en zonas independientes unas de otras como si de islotes se tratase. En el mapa de Euler no se aprecia textura, si no un conjunto de orientaciones cristalográficas al azar sin preferencia alguna.

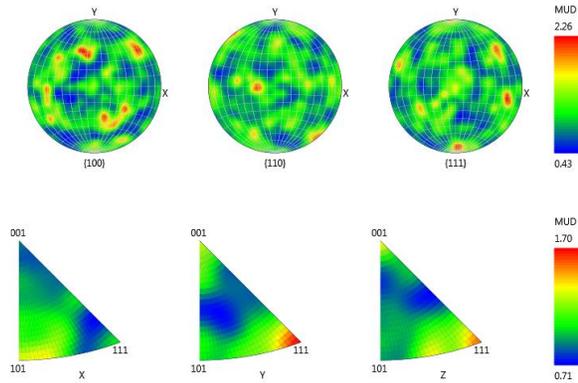


FIGURA 52. FIGURA DE POLOS DE LA FASE B INDEXADA EN EL ESTUDIO CRISTALOGRAFICO POR EBSD DE LA ALEACION TI-34NB-5MG OBTENIDA POR MEZCLA ELEMENTAL A 750°C.

Referente a la fase β es el plano (1 1 1) el predominante en la región evaluada de la muestra de Ti-34Nb-5Mg sinterizada a 750°C.

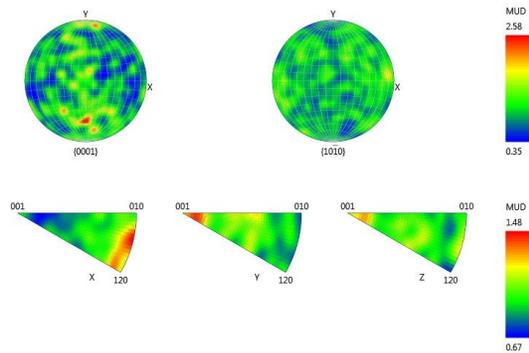


FIGURA 53. FIGURA DE POLOS DE LA FASE A INDEXADA EN EL ESTUDIO CRISTALOGRAFICO POR EBSD DE LA ALEACION TI-34NB-5MG OBTENIDA POR MEZCLA ELEMENTAL A 750°C.

Referente a la fase α es el plano (0 0 1) el predominante en la región evaluada de la muestra de Ti-34Nb-5Mg sinterizada a 750°C.

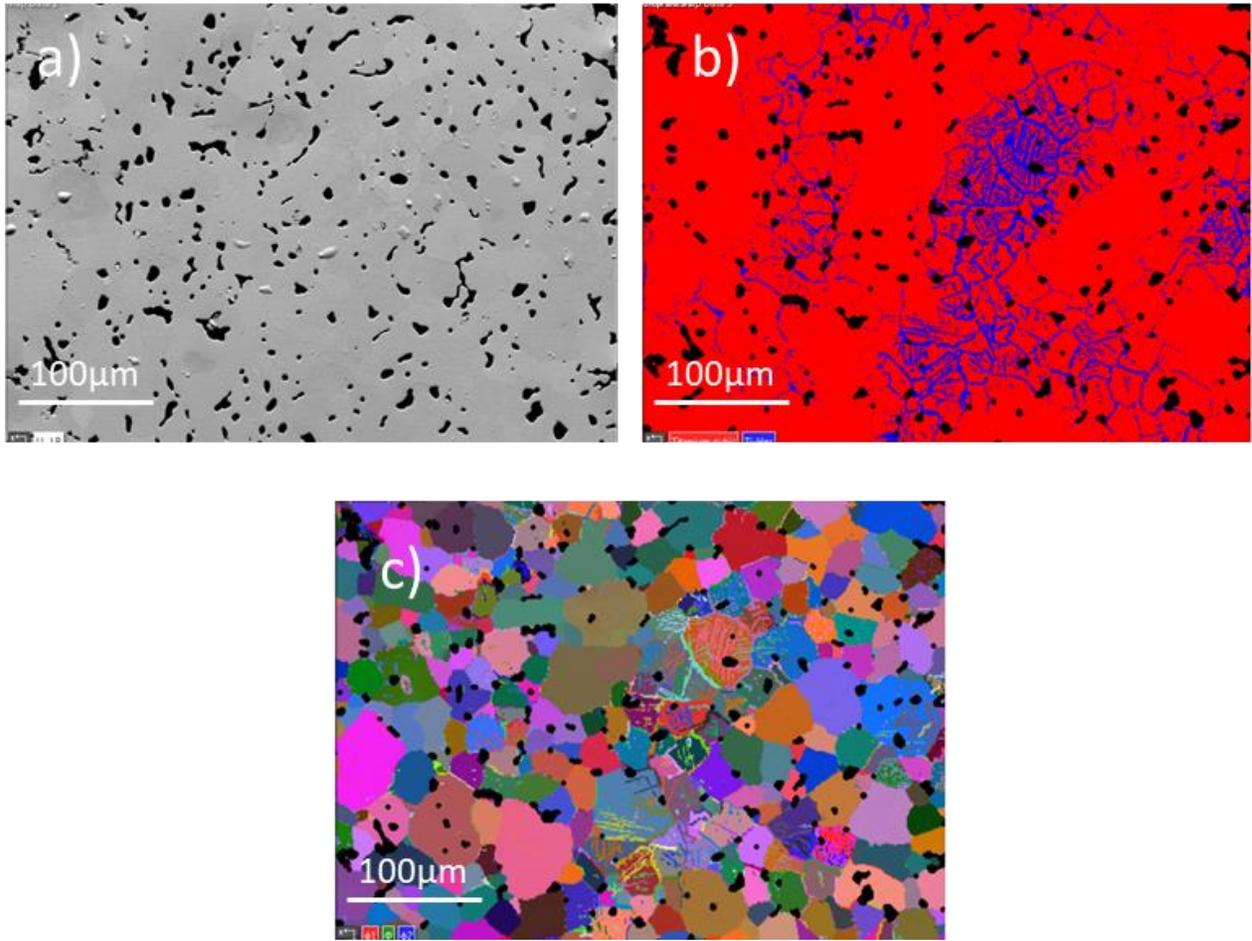


FIGURA 54. ESTUDIO CRISTALOGRAFICO POR EBSD DE LA ALEACION TI-34NB-5MG OBTENIDA POR MEZCLA ELEMENTAL A 1200°C. A) IMAGEN MIXTA MEDIANTE FSD. B) ANÁLISIS DE FASES (TI CÚBICO EN ROJO Y TI HEXAGONAL EN AZUL). C) ORIENTACIÓN CRISTALINA.

En esta región estudiada de la aleación de Ti-34Nb-5Mg sinterizada a 1200°C se observa que es el Ti β el que se encuentra más homogéneo, mientras que el Ti α se localiza en bordes de grano. En el mapa de Euler no se aprecia textura al igual que en el caso anterior. Visualmente el tamaño medio de los granos aumenta con el segundo ciclo de sinterización.

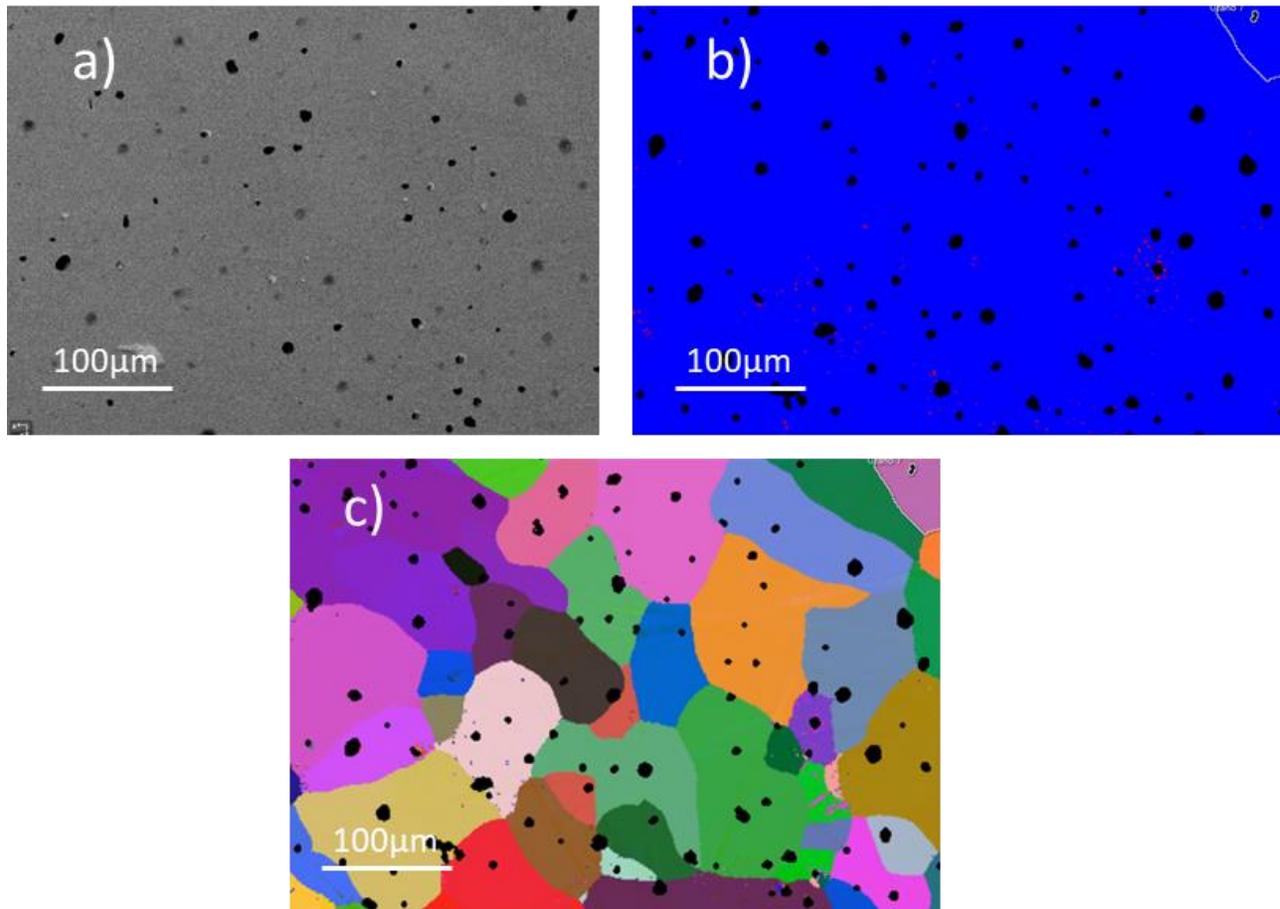


FIGURA 55. ESTUDIO CRISTALOGRAFICO POR EBSD DE LA ALEACION TI-10MG OBTENIDA POR MEZCLA ELEMENTAL A 1200°C. A) IMAGEN MIXTA MEDIANTE FSD. B) ANÁLISIS DE FASES (TI CÚBICO EN ROJO Y TI HEXAGONAL EN AZUL). C) ORIENTACIÓN CRISTALINA.

Con respecto a la aleación de Ti-10Mg sinterizada a 1200°C se aprecia que la fase de Ti β es casi inexistente. La importancia del niobio como estabilizador de la fase β es evidente si se recurre a las imágenes obtenidas y al porcentaje de fases indexados por AZTEC que se muestra en la tabla siguiente. En el mapa de Euler no se aprecia textura al igual que para el resto de aleaciones. El tamaño medio de los granos es significativamente mayor cuando la aleación carece del elemento betágeno tras el segundo ciclo de sinterización. En la tabla 12 se expresan los resultados obtenidos.

TABLA 12. NÚMERO DE GRANOS, TAMAÑO MEDIO DE GRANOS Y PORCENTAJE DE FASES DE Ti A Y Ti B + Nb INDEXADO POR ANÁLISIS EBSD DE LAS REGIONES DE ESTUDIO DE LAS ALEACIONES OBTENIDAS POR MEZCLA ELEMENTAL.

Aleación	Nº Granos	Tamaño medio (μm)	% Fases	
			Ti α	Ti β + Nb
Ti34Nb5Mg-750	950	9.74	52.49	28.28
Ti34Nb5Mg-750-1200	1018	9.36	8.36	86.49
Ti34Nb10Mg-750	4484	5.10	52.92	27.43
Ti34Nb10Mg-750-1200	792	10.71	12.21	79.05
Ti5Mg-750	1866	8.79	90.89	1.68
Ti5Mg-750-1200	60	44.96	94.45	0.12
Ti10Mg-750	643	10.12	51.56	3.81
Ti10Mg-750-1200	51	50.67	97.03	0.16

En esta gráfica se exponen los resultados numéricos que se comentan con anterioridad. Salvo para la aleación de Ti-34Nb-5Mg el número de granos decrece y el tamaño medio de grano aumenta con el ciclo de sinterización a 1200°C. El caso particular del Ti-34Nb-5Mg en la tabla puede explicarse con las imágenes analizadas en las que se identifica una zona estriada en la que AZTEC eleva el número de granos recontados y disminuye el tamaño medio de grano en la imagen analizada. Tal y como se aprecia visualmente el porcentaje de fase indexado de Ti β es mucho mayor en aquellas aleaciones que contienen Nb debido a su característica beta-estabilizadora. Además, se observa que en las aleaciones que contienen Nb el porcentaje de la fase cúbica es mayor cuando se realiza el segundo ciclo de sinterización. Esto es así gracias a la acción del niobio que estabiliza gran parte del titanio que sufre la transformación alotrópica desde la fase hexagonal hacia la fase cúbica durante el sinterizado.

FASE 4: Caracterización química de las aleaciones

Estudio de liberación de iones

Se hacen pasar 3 muestras de cada aleación por el horno a 37°C sumergidas en saliva artificial Ringer Hartman. Teóricamente el ensayo dura 730 horas, sin embargo, debido a problemas con los horarios de trabajo las muestras se dividen en 2 tandas; las muestras de BE sometidas al ciclo de 750°C permanecen

en el horno de liberación de iones durante 721 horas, mientras que las que son sometidas al ciclo de 1200°C permanecen durante 745 horas. Una vez se sacan del horno las muestras se separan de la saliva, se secan y se analizan mediante microscopía óptica. En paralelo, se analiza la cantidad de iones liberados por las muestras en la saliva artificial.

Más abajo, se muestra en las figuras 56 y 57 un conjunto de imágenes en los que es posible observar el efecto corrosivo del medio sobre las muestras. Las zonas atacadas se diferencian por ser aquellas que presentan tonos marrones siendo cuanto más intenso el color, más intenso el ataque. Las zonas intactas permanecen con tonos grisáceos.

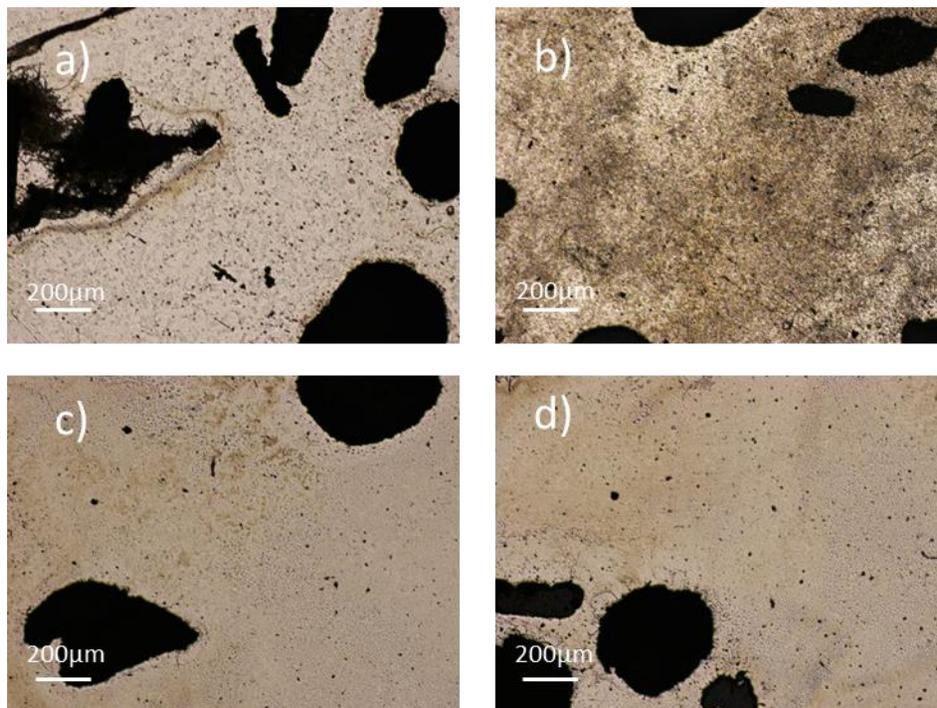


FIGURA 56. IMÁGENES DE ZONAS ALEATORIAS DE LAS MUESTRAS FABRICADAS MEDIANTE MEZCLA ELEMENTAL SOMETIDAS AL CICLO DE SINTERIZACIÓN DE 750°C. A) Ti-34Nb-5Mg, B) Ti-34Nb-10Mg, C) Ti-5Mg Y D) Ti-10Mg.

Existe una presencia clara del fenómeno de la corrosión, en ocasiones más acentuado en las zonas más próximas a los poros.

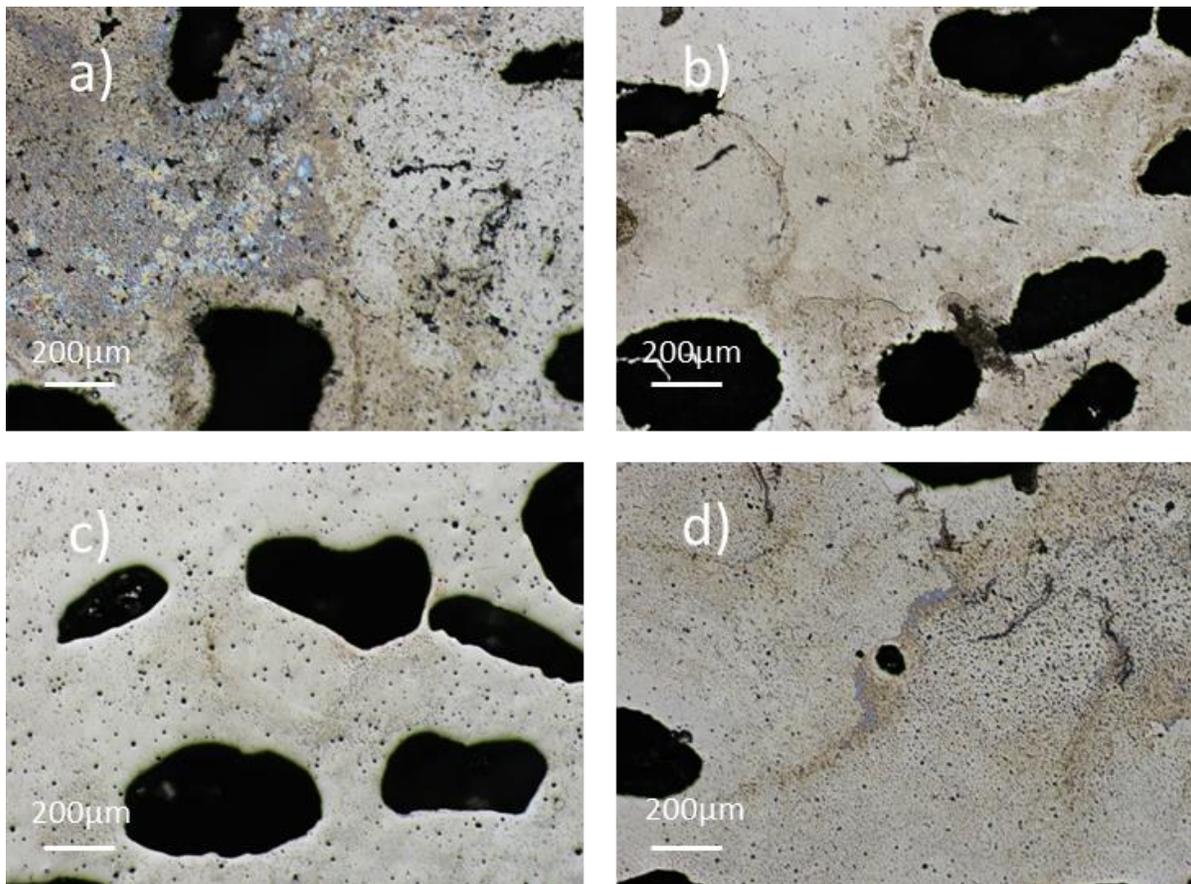


FIGURA 57. IMÁGENES DE ZONAS ALEATORIAS DE LAS MUESTRAS FABRICADAS MEDIANTE MEZCLA ELEMENTAL SOMETIDAS AL CICLO DE SINTERIZACIÓN DE 1200°C. A) Ti-34Nb-5Mg, B) Ti-34Nb-10Mg, C) Ti-5Mg Y D) Ti-10Mg.

Las imágenes reflejan la existencia de corrosión en todas las muestras. No obstante, las que fueron sometidas al ciclo de sinterización a 1200°C presentan más zonas grisáceas y por tanto, menos afectadas por la corrosión. No se observan diferencias notables entre las diferentes aleaciones sometidas al mismo ciclo de sinterización.

En las tablas 13, 14 y 15, se muestran los resultados de las tasas de liberación de iones y las velocidades de corrosión.

TABLA 13. TASA DE LIBERACIÓN DE IONES PARA LAS MUESTRAS DE BE SINTERIZADAS A 750°C.

Aleacion	Tasa de liberación de iones ($\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{L}\cdot\text{h}$)			Tasa de liberación de iones ($\mu\text{mol}/\text{cm}^2\cdot\text{L}\cdot\text{h}$)		
	Ti	Nb	Mg	Ti	Nb	Mg
Ti-34Nb-5Mg-750°C	2.24 ± 0.23	0.576 ± 0.09	1.7 ± 0.45	0.047 ± 0.004	0.006 ± 0.000	0.07 ± 0.013
Ti-34Nb-10Mg-750°C	1.114 ± 0.12	0.416 ± 0.19	0.401 ± 0.20	0.023 ± 0.002	0.004 ± 0.002	0.017 ± 0.005
Ti-5Mg-750°C	1.412 ± 0.28	-	0.477 ± 0.11	0.03 ± 0.005	-	0.02 ± 0.003
Ti-10Mg-750°C	2.433 ± 0.30	-	0.914 ± 0.16	0.051 ± 0.006	-	0.038 ± 0.004

TABLA 14. TASA DE LIBERACIÓN DE IONES NORMALIZADA PARA LAS MUESTRAS DE BE SINTERIZADAS A 750°C

Aleacion	Tasa de liberación de iones normalizada					
	($\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{L}\cdot\text{h}$)			($\mu\text{mol}/\text{cm}^2\cdot\text{L}\cdot\text{h}$)		
	Ti	Nb	Mg	Ti	Nb	Mg
Ti-34Nb-5Mg-750°C	0.037	0.017	0.340	0.001	0.000	0.006
Ti-34Nb-10Mg-750°C	0.020	0.012	0.040	0.000	0.000	0.001
Ti-5Mg-750°C	0.015	-	0.095	0.000	-	0.002
Ti-10Mg-750°C	0.027	-	0.091	0.001	-	0.002

Los valores obtenidos muestran que las aleaciones liberan más cantidad de iones de titanio y de magnesio que de niobio en el medio Ringer-Hartman en las condiciones establecidas. Aún, así, los valores obtenidos

TABLA 15. VELOCIDADES DE CORROSIÓN DE LAS MUESTRAS DE BE SINTERIZADAS A 750°C.

Aleacion	Velocidad de corrosión ($\mu\text{m}/\text{año}$)
Ti-34Nb-5Mg-750°C	4.026
Ti-34Nb-10Mg-750°C	1.871
Ti-5Mg-750°C	1.754
Ti-10Mg-750°C	3.768

Las velocidades de corrosión obtenidas no siguen una tendencia clara en función de la presencia de niobio o de la cantidad de magnesio planteada inicialmente.

Estudio de resistencia a la corrosión

En primer lugar, hay que recordar que el estudio de resistencia a la corrosión se realiza sobre 2 muestras de cada tipo de aleación.

Posteriormente, se muestra en la figura 58 una gráfica que muestra la evolución del potencial a circuito abierto con el tiempo de cada aleación de BE sometida al ciclo largo de sinterización. A través del valor de OCP se conoce la capacidad protectora del recubrimiento sobre el sustrato.

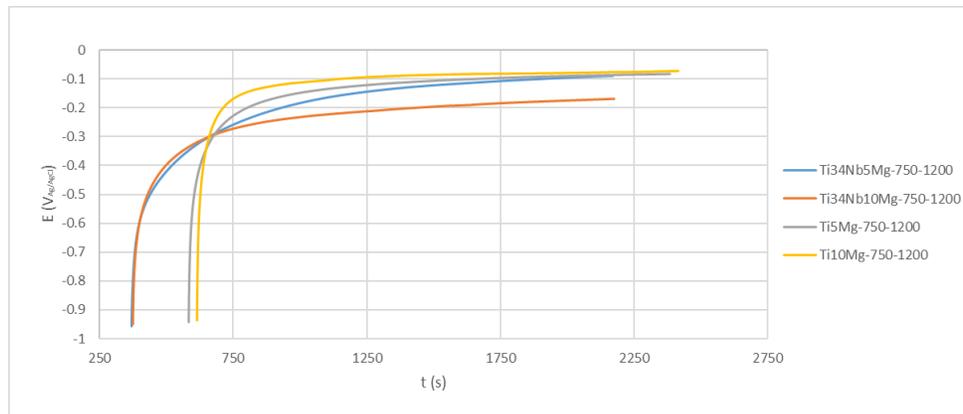


FIGURA 58. CURVA OCP DE LAS ALEACIONES FABRICADAS A 1200°C DE Ti-34Nb-5Mg, Ti-34Nb-10Mg, Ti-5Mg Y Ti-10Mg.

En la gráfica se aprecia como el potencial parte de potenciales cercanos a -1 hasta alcanzar un estado estacionario al cabo de 10 minutos aproximadamente.

En la tabla 16 se muestran los valores de OCP de cada una de las aleaciones fabricadas por mezcla elemental. Este valor se calcula como el promedio de los últimos 300 valores recogidos durante el experimento. Los resultados muestran la aleación de Ti-34Nb-10Mg sinterizada a 1200°C ligeramente más activa que las demás, que se muestran más estables termodinámicamente y menos susceptibles a los fenómenos de óxido-reducción.

TABLA 16. VALORES DE POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP) DE LAS ALEACIONES FABRICADAS MEDIANTE MEZCLA ELEMENTAL.

Aleación	OCP (V)
Ti34Nb5Mg_750	-0.16 ± 0.02
Ti34Nb5Mg_750_1200	-0.13 ± 0.04
Ti34Nb10Mg_750	-0.67 ± 0.00
Ti34Nb10Mg_750+1200	-0.17 ± 0.00
Ti5Mg_750	-0.28 ± 0.17
Ti5Mg_750_1200	-0.08 ± 0.00
Ti10Mg_750	-0.1 ± 0.00
Ti10Mg_750-1200	-0.08 ± 0.00

Atendiendo a los valores calculados pese a ser muy similares se observa una tendencia a disminuir el OCP en términos absolutos en aquellas muestras sometidas al segundo ciclo de sinterización.

Un poco más abajo en las figuras 59 y 60 se encuentran los diagramas de Nyquist y de Bode de las aleaciones preparadas a 1200°C. En el primero se representa la impedancia real frente a la impedancia imaginaria negativa, mientras que en el diagrama de Bode se hace una representación del módulo de la impedancia frente a la frecuencia.

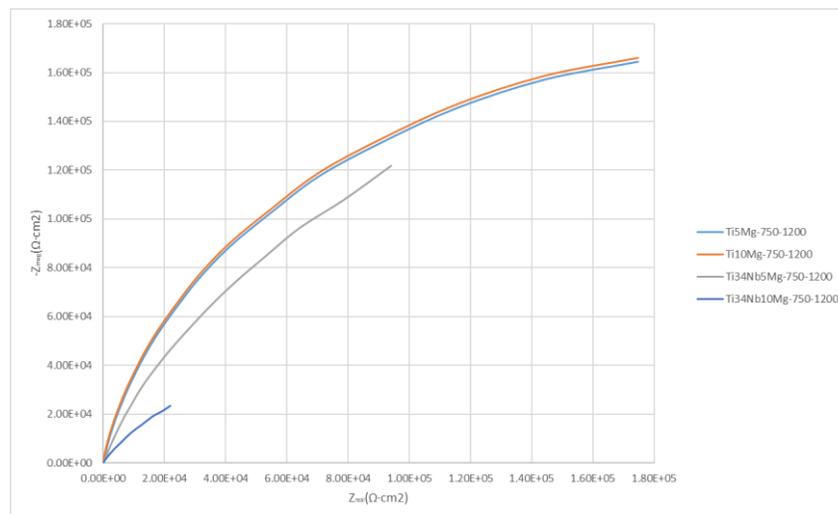


FIGURA 59. DIAGRAMA DE NYQUIST DE LAS ALEACIONES FABRICADAS A 1200°C DE Ti-34Nb-5Mg, Ti-34Nb-10Mg, Ti-5Mg Y Ti-10Mg.

Mientras que las gráficas obtenidas para las muestras que no contienen niobio son idénticas, sí existe diferencia entre las pendientes del Ti-34Nb-5Mg y del Ti-34Nb-10Mg. La pendiente de la curva es un indicador de la resistencia a la corrosión del material, siendo ésta más pronunciada cuanto más resistente la aleación.

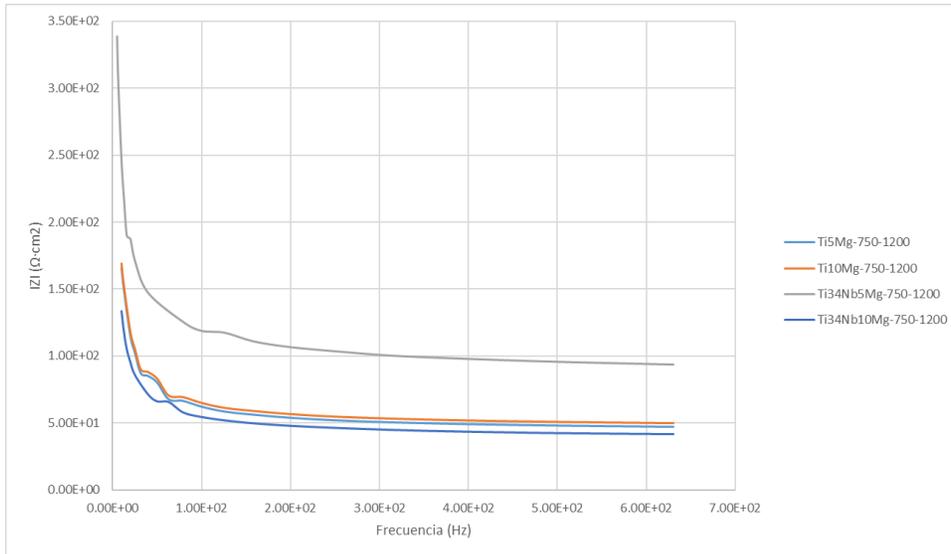


FIGURA 60. DIAGRAMA DE BODE DE LAS ALEACIONES FABRICADAS A 1200°C DE Ti-34Nb-5Mg, Ti-34Nb-10Mg, Ti-5Mg Y Ti-10Mg.

Todas las aleaciones representadas tienen comportamientos similares en este diagrama. Los valores de impedancia son mayores a frecuencias inferiores y tienden a estabilizarse a medida que esta aumenta en torno a los 150 Hz. Además, existe una diferencia en el módulo de impedancia obtenido en una de las aleaciones, en concreto, la conformada por Ti-34Nb-5Mg; se recogen valores de impedancia superiores para esta aleación en todo el rango de frecuencias.

Con ayuda del software EIS Analyzer se obtienen los parámetros del modelo que aparece en la tabla 17; R1, R2 y R3 son las resistencias de la disolución, la capa de óxido densa y la capa de óxido porosa respectivamente, CPE1 y CPE2 son los valores de las capacitancias de las capas de óxido y n1 y n2 son los valores de los exponentes.

TABLA 17. VALORES DE LOS PARÁMETROS DEL MODELO PLANTEADO.

Aleación	R1	R2	R3	CPE1	n1	CPE2	n2	χ^2
Ti34Nb5Mg	43.40	3.87E+05	2.12E+05	3.96E-05	0.81	5.00E-04	0.71	7.67E-04
Ti34Nb10Mg	43.40	3.87E+05	9.99E+05	3.96E-05	0.71	5.00E-04	0.44	7.67E-04
Ti5Mg	87.44	4.42E+05	1.06E+05	8.31E-05	0.88	1.74E-04	0.65	2.59E-03
Ti10Mg	36.87	3.03E+04	9.63E+05	2.29E-04	0.88	9.38E-05	0.65	1.97E-04

Relativo a las resistencias del circuito se observa que las resistencias de la capa de óxido toman valores muy superiores en comparación a la resistencia que presenta el electrolito. El titanio es conocido por su excelente resistencia a fenómenos de corrosión debido a las rápidas películas de óxido que se generan al entrar este en contacto con un medio rico en oxígeno. Independientemente de la adición de niobio, se puede observar como la resistencia de la capa de óxido es mayor cuando se añade más magnesio inicialmente. Los bajos valores de n2 pueden indicar que no se trata de un sistema de dos capas de óxido sino de solo una de ellas, lo que es importante tener en cuenta. Para verificar la calidad del modelo se utiliza el estadístico chi-cuadrado. Los resultados obtenidos con esta prueba validan el modelo.

El último punto en el que detenerse para obtener resultados es en las curvas potenciodinámicas que se muestran en la figura 61. Con ellas se obtienen parámetros muy valiosos a la hora de conocer el comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones. Las curvas obtenidas se muestran en la siguiente gráfica.

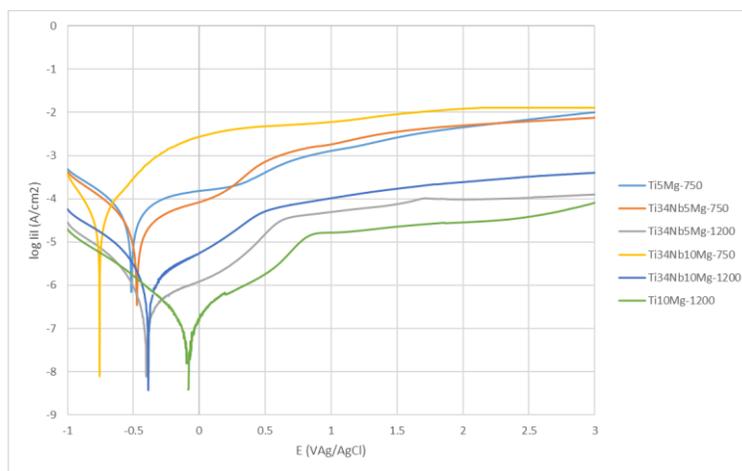


FIGURA 61. CURVAS POTENCIODINÁMICAS DE LAS ALEACIONES FABRICADAS A 750°C DE Ti-5Mg, Ti-34Nb-5Mg Y Ti-34Nb-10Mg, Y FABRICADAS A 1200°C DE Ti-34Nb-5Mg, Ti-34Nb-10Mg Y Ti-10Mg.

Es posible observar como las aleaciones sometidas a sinterización a 1200°C presentan un desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores positivos, además de verse desplazadas a valores de densidad de corriente menores. La reducción de la densidad de corriente está asociada a la mejor protección ofrecida por la película de óxido que recubre la aleación de titanio, de manera que previene o ralentiza la cinética de reacción entre los iones presentes en el medio corrosivo y la muestra.

Con los protocolos explicados anteriormente se determina para cada aleación la densidad de corriente (i_{corr}), el potencial (E_{corr}), la resistencia a la polarización (R_p) y la velocidad de corrosión (v_{corr}).

Debido a problemas técnicos a la hora de llevar a cabo los ensayos no se dispone de datos de la aleación de Ti-5Mg sinterizada a 750°C ni de la aleación de Ti-10Mg sinterizada a 1200°C. A continuación, se muestra una serie de diagramas de barras en las figuras 62, 63, 64 y 65 que facilitan el análisis de los parámetros obtenidos.

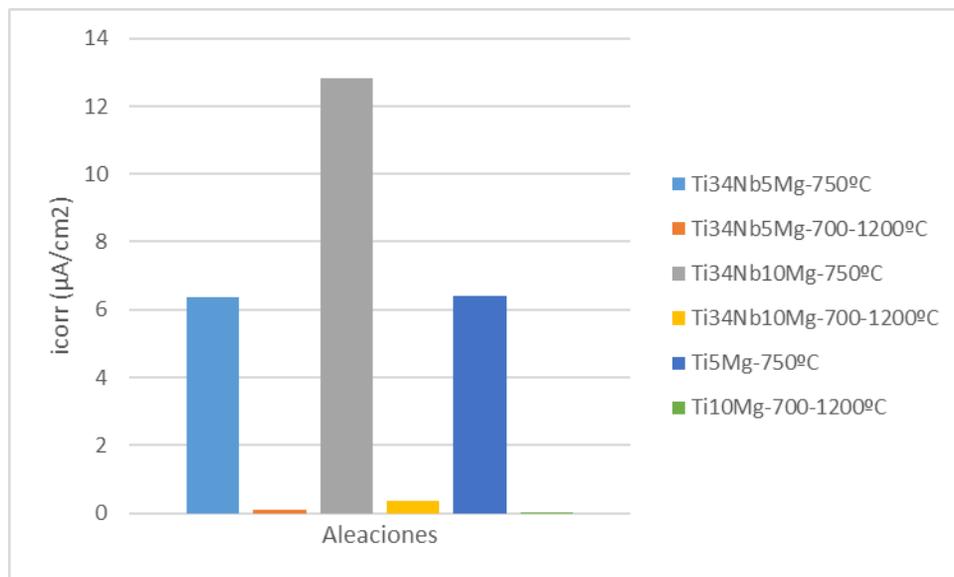


FIGURA 62. DENSIDAD DE CORRIENTE DE LAS ALEACIONES FABRICADAS MEDIANTE MEZCLA ELEMENTAL.

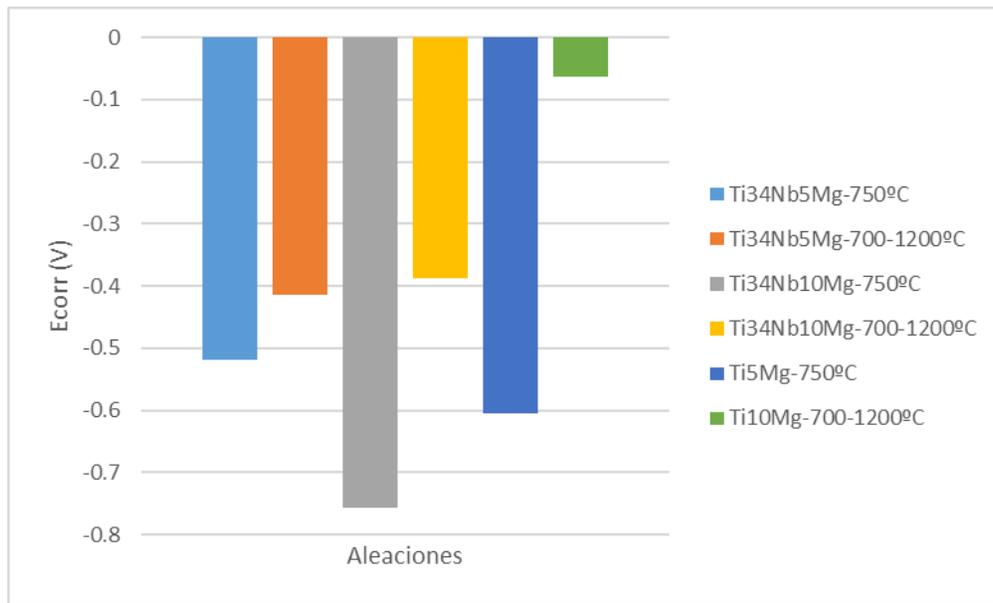


FIGURA 63. POTENCIAL DE CORRIENTE DE LAS ALEACIONES FABRICADAS MEDIANTE MEZCLA ELEMENTAL.

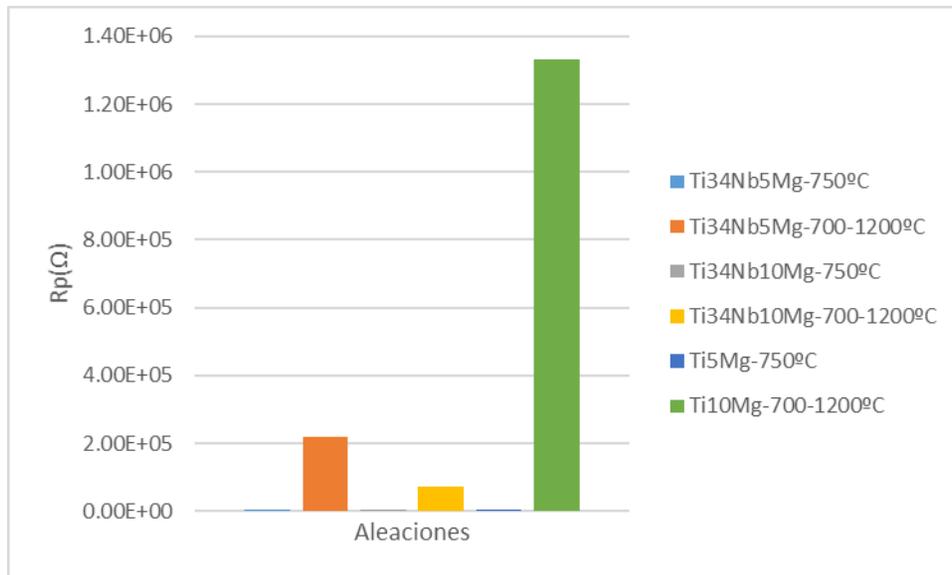


FIGURA 64. RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN DE LAS ALEACIONES FABRICADAS MEDIANTE MEZCLA ELEMENTAL.

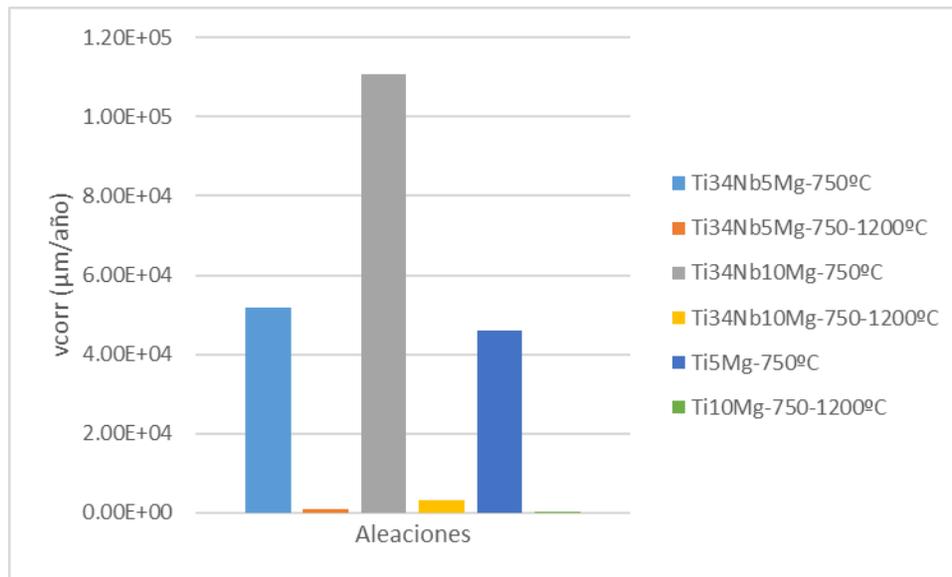


FIGURA 65. VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE LAS ALEACIONES FABRICADAS MEDIANTE MEZCLA ELEMENTAL.

La aplicación del segundo ciclo de sinterizado (1200°C) reduce de forma evidente la interacción de los iones presentes en la disolución con la superficie de la muestra. Las muestras que son sometidas a este ciclo poseen valores menores de densidad de corriente y los potenciales de corrosión se desplazaron hacia valores más positivos, causando un aumento de la resistencia a la polarización y, sufren una velocidad de corrosión notablemente más lenta.

Síntesis de resultados

Para concluir este apartado, se realiza una discusión general de los resultados obtenidos.

En primer lugar, hay que recordar que la pulvimetalurgia como técnica para desarrollar productos de titanio y aleados pese a no ser la más tradicional, en gran parte debido a la fiabilidad requerida, sobre todo en el sector aeronáutico, ofrece un conjunto de ventajas que la convierten en una atractiva vía de desarrollo de la tecnología de los materiales. La más conocida es su capacidad para aprovechar el material disponible, pudiendo fabricarse piezas de casi cualquier tamaño y forma sin desperdiciar el material base, pero, además, el proceso y tratamientos posteriores de las piezas resultan muy atractivos desde el punto de vista económico. Cabe recordar que uno de los factores derivados del desarrollo de aleaciones mediante técnicas de metalurgia de polvos más importantes, es la formación de grados de porosidad

superiores a los obtenidos mediante otras metodologías de fabricación. Entre las técnicas pulvimetalúrgicas más habituales se encuentran la técnica que surge del mezclado de los polvos elementales (BE) y, por otro lado, las que derivan de polvos prealeados mecánicamente (MA). Generalmente, es mediante el segundo método como se obtienen aleaciones con propiedades mecánicas superiores. En este proyecto se pretende realizar un estudio de la viabilidad de desarrollar aleaciones de Ti-Nb y de Ti-Nb-Mg mediante técnicas pulvimetalúrgicas, estudiando los efectos derivados de adicionar magnesio como elemento espaciador y desarrollo de materiales porosos y, en parte, biodegradables; estudiando la influencia de la presencia del niobio; estudiando el efecto de la temperatura durante el ciclo de sinterizado y, también, evaluar el potencial de desarrollar aleaciones con una etapa añadida de prealeado mecánico del titanio y el niobio.

Con los ciclos de sinterización se verifica la contracción sufrida por las probetas tras pasar por el horno. Estas contracciones están relacionadas con los elementos que componen la aleación, tanto por su propia naturaleza como por las proporciones de cada uno de ellos en la mezcla, y hay que tenerlas en cuenta a la hora de diseñar piezas para su compensación.

La porosidad es uno de los parámetros más sencillos de relacionar con las propiedades mecánicas de los materiales. En líneas generales, un mayor porcentaje de porosidad se traduce en propiedades mecánicas inferiores. Sin embargo, el aumento de la porosidad puede ser de interés en ciertas industrias como la bioingeniería y la regeneración tisular, en las que se investiga en dirección a obtener soluciones del famoso fenómeno de apantallamiento de tensiones o también, a la obtención de materiales con microestructuras porosas que sirvan como matriz para la proliferación celular y permitan la circulación de biomoléculas que favorezcan o dirijan de manera más eficiente la regeneración del tejido orgánico. Es conocido que la porosidad de las piezas finales es una de las consecuencias que más hay que tener en cuenta a la hora de trabajar con técnicas de pulvimetalurgia. Con la aplicación de los ciclos de sinterizado se reduce de manera muy importante el porcentaje de porosidad de las piezas en verde. Por tanto, las porosidades observadas en las piezas finales se atribuyen en gran parte a los procesos previos a la sinterización. Presiones superiores durante la compactación ayudan a reducir considerablemente la porosidad de las piezas. En el caso de las aleaciones estudiadas en este proyecto se añade el magnesio con un papel espaciador. Por tanto, es evidente que la proporción de magnesio que se plantea inicialmente está directamente relacionada con el porcentaje de porosidad que se obtiene en las piezas finales. Otro de los factores importantes es el ciclo de sinterización aplicado a las muestras. Los resultados obtenidos demuestran que

tras aplicar ciclos de sinterización a mayores temperaturas la difusión de los elementos se ve favorecida, el tamaño medio de grano aumenta y se produce como consecuencia una reducción de la porosidad. En el ciclo de sinterización realizado para las piezas elaboradas mediante la técnica de aleado mecánico se propone una temperatura de 600°C con el objeto de evitar la total migración del magnesio y así obtener un material con potencial biodegradable. Sin embargo, se obtienen porcentajes de porosidad superiores y densidades relativas menores que en las aleaciones fabricadas mediante mezcla elemental a 750°C y 1200°C, lo que conduce a concluir que, para las aleaciones estudiadas, el prealeado mecánico es un proceso que favorece la formación de porosidades.

El Small Punch Test es un ensayo muy interesante desde el punto de vista económico debido a la escasa cantidad de material que requiere para completarse. Los límites elásticos obtenidos en este proyecto a través de este ensayo oscilan entre los 225 y los 600 MPa dependiendo de las composiciones y el ciclo de sinterización aplicado. Estos valores son notablemente inferiores comparados con los límites elásticos obtenidos en aleaciones convencionales de Ti-6Al-4V fabricadas mediante fusión por haz de electrones que rondan los 1000 MPa [21][22][23] pero se asemejan a los obtenidos en aleaciones obtenidas mediante fundición de Ti-40Nb (616MPa), Ti-40Nb-5In (511 MPa) o Ti-29Nb-13Ta-4.5Zr (400 MPa) [24].

Los resultados de los ensayos de dureza realizados se comparan en la figura 66 con las durezas del Ti comercialmente puro de grado 2 y de una aleación de Ti-6Al-4V [25].

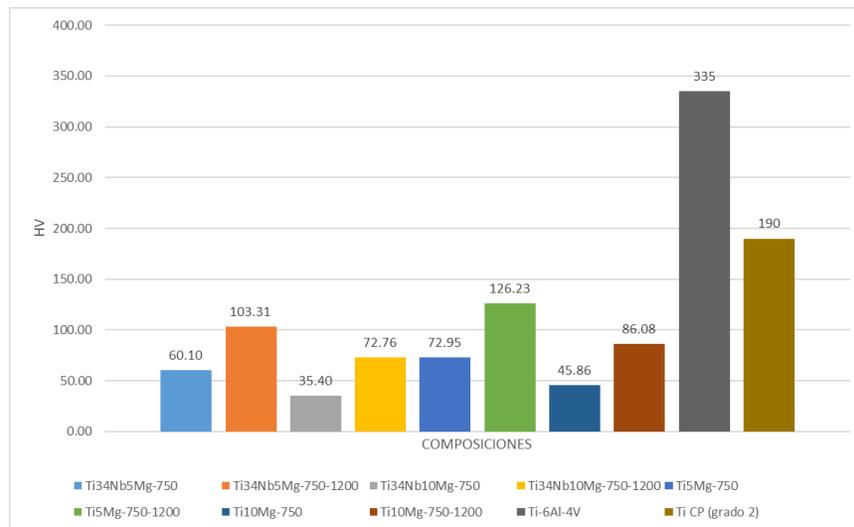


FIGURA 66. COMPARACIÓN DE DUREZAS VICKERS OBTENIDAS MEDIANTE EL ENSAYO DE DUREZA.

En cuanto a la dureza de las aleaciones planteadas en este proyecto, aun obteniéndose valores muy superiores tras el segundo ciclo de sinterización, están muy por debajo de los obtenidos con el titanio comercialmente puro y con el Ti-6Al-4V.

Es habitual que los resultados de los ensayos mecánicos muestran una fuerte influencia de la porosidad sobre las propiedades mecánicas. La porosidad viene determinada por diversos factores, entre los que se encuentra la cantidad relativa de magnesio de las aleaciones, puesto que actúa como fugitivo o, el ciclo de sinterización, ya que a mayores temperaturas se alcanzan mejores difusiones y reducciones de la porosidad.

Tanto en los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X como por difracción de electrones por retrodispersión se verifica la acción beta-estabilizadora del niobio. Además, se puede observar mediante la difracción de rayos X de los polvos utilizados en aleado mecánico como este proceso promueve la retención de la fase cúbica. Por lo tanto, el aleado mecánico se presenta como una potencial vía de investigación de aleaciones que pretendan reducir su módulo de elasticidad.

Es conocido que la difusión del niobio en aleaciones de titanio resulta complicada. No obstante, esta se puede mejorar mediante el incremento de la temperatura durante el sinterizado. Así se verifica en los mapas de distribución de elementos por EDS. A su vez, un incremento de la temperatura de sinterización implica el impedimento de preservar el magnesio en la pieza, puesto que la temperatura de sublimación de este elemento no es muy elevada comparada con la temperatura de sublimación del titanio o del niobio, lo que desemboca en su volatilización durante el sinterizado. Esto presenta un problema en el que se ha de elegir entre obtener un compuesto más homogéneo y difundido que no retenga el magnesio o un compuesto que mantenga mejor el Mg y, por tanto, presente cierta biodegradabilidad a costa de sacrificar la difusión del resto de componentes. Por todo esto, se propone llevar a cabo ciclos de sinterizado en los que se reduzca aún más la temperatura, pero de más duración, con la motivación de obtener piezas que preserven el magnesio y, además, alcancen difusiones altas de sus componentes.

Relativo a los ensayos de resistencia a la corrosión y liberación de iones, existe una influencia notoria de la temperatura de sinterizado sobre la resistencia de las aleaciones a los fenómenos corrosivos que queda plasmada en los resultados.

TABLA 18. VALORES DE i_{corr} , E_{corr} Y R_p DE LAS ALEACIONES FABRICADAS MEDIANTE BE Y DE UNA ALEACIÓN DE Ti6Al4V CONVENCIONAL [26]

Aleación	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (V)	R_p (Ω)
Ti34Nb5Mg-750°C	6.37	-0.52	4200.38
Ti34Nb5Mg-750-1200°C	0.11	-0.41	220664.02
Ti34Nb10Mg-750°C	12.81	-0.76	1971.69
Ti34Nb10Mg-750-1200°C	0.35	-0.39	71797.58
Ti5Mg-750°C	6.40	-0.61	5131.58
Ti10Mg-750-1200°C	0.03	-0.06	1329780.84
Ti6Al4V	5.55	-0.02	5130.00

Los valores de la tabla 18 permiten apreciar como el efecto del segundo ciclo de sinterizado mejora la resistencia a la corrosión en las aleaciones propuestas en este proyecto, puesto que, mientras las aquellas que solo son sometidas al ciclo de sinterizado a 750°C muestran un comportamiento similar e incluso más susceptible a la corrosión que la aleación convencional de Ti6Al4V, cuando se aplica el segundo ciclo varían notablemente los valores de i_{corr} , E_{corr} y R_p , en el sentido que la velocidad de corrosión se reduce considerablemente tal y como se muestra en la tabla 30.

Las imágenes de microscopía óptica de las muestras tras la liberación de iones permiten visualizar con facilidad como la corrosión afecta de manera más evidente a las muestras que solo son pasadas por el horno a 750°C. La formación de la película protectora de óxido sobre la superficie de las aleaciones de titanio es la principal causa de su excelente resistencia a la corrosión. Es probable que el incremento de temperatura en el horno de sinterizado promueva el aumento de la capa de especies oxidadas en la superficie de las muestras durante el proceso.

Los datos obtenidos de tasa de liberación de iones y velocidades de corrosión corroboran la existencia de una liberación de iones para tener en cuenta. El niobio se manifiesta como el elemento menos afectado por este fenómeno, mientras que el titanio y el magnesio liberan iones en cantidades similares. Las propiedades biodegradables de las aleaciones planteadas dependen en gran parte de la velocidad de liberación de iones del magnesio.

Conclusiones

En función de los resultados obtenidos se reúnen en el siguiente listado las conclusiones obtenidas:

- Aplicando técnicas de fabricación procedente de la pulvimetalurgia convencional es complicado desarrollar aleaciones de Ti-Nb-Mg y de Ti-Mg debido a la volatilización del magnesio durante el proceso de sinterización de las muestras y a la dificultad que surge para difundir los elementos de la aleación.
- La alta porosidad obtenida mediante técnicas de pulvimetalurgia se debe en gran medida a la volatilización del magnesio. Además, otros factores involucrados en la aparición de porosidades son las presiones de compactación demasiado bajas, temperaturas y tiempos insuficientes durante la sinterización o la baja difusividad entre los componentes.
- Los ciclos de sinterizado a mayores temperaturas son una forma eficiente de mejorar las propiedades mecánicas y químicas de las aleaciones.

Trabajos futuros

Teniendo en consideración las conclusiones alcanzadas, para investigaciones futuras se propone:

- Continuar con un estudio profundo de aleaciones Ti-Nb-Mg fabricadas mediante otras técnicas de pulvimetalurgia como el aleado mecánico.
- La fabricación de muestras aleando mecánicamente los tres elementos con el objetivo de integrar en mayor medida el magnesio en la aleación.
- La aplicación de nuevos ciclos de sinterizado a temperaturas inferiores que permitan obtener piezas que preserven cantidades importantes de magnesio, de manera que, se lleven a cabo estudios de biodegradabilidad y caracterización biológica.
- Estudiar los mecanismos de la liberación de iones de magnesio con el objeto de obtener biodegradabilidad controlada que favorezca la formación de microporosidades y la proliferación celular de una forma dirigida.

Referencias

- [1] F.J. GIL Y J.A. PLANELL. (1993). 'Aplicaciones biomédicas del titanio y sus aleaciones'. Biomecánica, vol. 1.
- [2] Vicente Amigó-Borrás, Joan Lario-Femenía, Angèlica Amigó-Mata, and Àngel Vicent Escuder, Universitat Politècnica de València, Valencia, Spain. (2020). 'Titanium, Titanium Alloys and Composites.'. Elsevier.
- [3] Àngel Pérez del Pino. 'Coloración del titanio mediante el tratamiento superficial de oxidación con láser'. Programa de doctorado, Departamento de física aplicada y óptica. Universitat de Barcelona.
- [4] Miguel Ángel Pardo Díaz. (2007). 'Aleaciones de base aluminio reforzadas con níquel' Escuela Superior de Ingenieros, Universidad de Sevilla.
- [5] Aleaciones Metálicas Sinterizadas (AMES). 'PROCESO DE FABRICACIÓN BÁSICO', <https://www.ames-sintering.com/es/proceso-de-sinterizado/>, 11/05/2021
- [6] P.G. Esteban, E.M. Ruiz-Navas, E. Gordo. (2011). 'Introducción al procesado pulvimetalúrgico del titanio'. Revista de metalurgia, <https://doi.org/10.3989/revmetalmadrid.0943>.
- [7] Antonio Manning Martin del Campo, 'ALEADO MECÁNICO', <https://www.monografias.com/trabajos11/alme/alme.shtml>, 11/05/2021
- [8] Said M. Al Azar Ahmad A. Mousa. (2020) 'Mechanical and physical methods for the metal oxide powders production', Elsevier.
- [9] Adhiyamaan Arivazhagan, Prabhu Raja Venugopal, Ashfaq Mohammad, and K. R. Ravi. (2021). 'Influence of Magnesium Infiltration on Compressive Behavior of Additively Manufactured Porous Ti6Al4V Structure', Journal of Testing and Evaluation, 49. <https://doi.org/10.1520/JTE20200558>.
- [10] Ik-Hyun Oh, Naoyuki Nomura, Naoya Masahashi, Shuji Hanada. (2003). 'Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering', Scripta Materialia. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2003.08.018>

- [11] Yuhua Li, Chao Yang, Haidong Zhao, Shengguan Qu, Xiaoqiang Li and Yuanyuan Li. (2014). 'New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications', Titanium Materials for Biomedical Application. <https://doi.org/10.3390/ma7031709>
- [12] Tarık Aydoğmuş, Dana Kareem Hameed Palani, Fevzi Kelen. (2021). 'Processing of porous β -type Ti74Nb26 alloys for biomedical applications'. Journal of Alloys and Compounds. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159737>.
- [13] Xiaojian Wang, M.S., Yuncang Li, Ph.D., Peter D. Hodgson, Ph.D., and Cui'e Wen, Ph.D.. (2010). 'Biomimetic Modification of Porous TiNbZr Alloy Scaffold for Bone Tissue Engineering'. Institute for Technology Research and Innovation, Deakin University, Geelong, Victoria, Australia. DOI: 10.1089/ten.TEA.2009.0074.
- [14] Krzysztof Pałka and Rafał Pokrowiecki. (2018). 'Porous Titanium Implants: A Review'. Advanced Engineering Materials. <https://doi.org/10.1002/adem.201700648>
- [15] C. Tojal, J. Devaud, V. Amigó y J.A. Calero. (2010). 'Caracterización mecánica de aleaciones porosas, base Ti, producidas mediante la técnica de sinterización con espaciador'. Revista de metalurgia, 46. <https://doi.org/10.3989/revmetalmadrid.02.2XIIPMS>.
- [16] N. M. Rendtorff, L. B. Garrido, E.F. Aglietti. (2010). 'POROSIDAD Y MÓDULO DE ELASTICIDAD DE CERÁMICOS POROSOS OBTENIDOS A PARTIR DE t-ZrO₂ Y ALMIDÓN'. Conference paper, IBEROMET IX X SAM/CONAMET.
- [17] Ahmed Mohamed Hassan Ibrahim, Martin Balog, Peter Krizik, Frantisek Novy, Yuksel Cetin, Peter Svec Jr., Oto Bajana, Marian Drienovsky. (2020). 'Partially biodegradable Ti-based composites for biomedical applications subjected to intense and cyclic loading'. Bioactive Titanium Magnesium metal / metal composite for dental implants. DOI:10.1016/j.jallcom.2020.155663.
- [18] Mónica Carboneras Chamorro, Carmen Iglesias Urracá, Edgar Onofre Bustamante, Miguel Angel Alobera Gracia, Celia Clemente de Arriba María Cristina García Alonso y María Lorenza Escudero Rincón. (2011). 'Materiales metálicos biodegradables en el campo biomédico'. Acta Científica y Tecnológica Nº 19. 2011
- [19] Hernán Manzo-Garrido, Patricio Häberle y Héctor Henao. (2019). 'Experimental determination of phase equilibrium in Ti-Nb-Mn system at temperatures between 1150 ° C and 1200 ° C'. DYNA. <https://doi.org/10.15446/dyna.v86n209.68055>

[20] Xinyuan MAO and Hideaki TAKAHASHI (1987)' DEVELOPMENT OF A FURTHER-MINIATURIZED SPECIMEN OF 3 mm DIAMETER FOR TJZM DISK (0 3 mm) SMALL PUNCH TESTS'. Journal of Nuclear Materials, Volume 150. DOI: 10.1016/0022-3115(87)90092-4.

[21] Victor Chastand, Philippe Quaegebeur, Wilson Maia, Eric Charkaluk. (2018) 'Comparative study of fatigue properties of Ti-6Al-4V specimens built by electron beam melting (EBM) and selective laser melting (SLM)'. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.03.028>

[22] Jiangtao Ran 1, Fengchun Jiang 2, Xiaojing Sun 2, Zhuo Chen 3, Cao Tian 3 and Hong Zhao. (2020) 'Microstructure and Mechanical Properties of Ti-6Al-4V Fabricated by Electron Beam Melting'. Crystals 10, no. 11: 972. <https://doi.org/10.3390/cryst10110972>

[23] Yuwei Zhai, Haize Galarraga, Diana A. Lados. (2016) 'Microstructure, static properties, and fatigue crack growth mechanisms in Ti-6Al-4V fabricated by additive manufacturing: LENS and EBM'. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2016.05.036>.

[24] Calin, M., Helth, A., Gutierrez Moreno, J. J., Bönisch, M., Brackmann, V., Giebeler, L., ... Eckert, J. (2014). Elastic softening of β -type Ti-Nb alloys by indium (In) additions. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 39, 162–174. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2014.07.010>

[25] Camero, Sonia, Olimpio, Franlis, Romero, Dubravka, & Syárez, Maribel. (2013). Corrosividad de una aleación Ti6Al4V sometida a diferentes tratamientos superficiales. Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela, 28(3), 77-90. http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S079840652013000300008&lng=es&tlng=es.

DOCUMENTO 2

PRESUPUESTO

Índice

Presupuesto	90
Precios unitarios.....	90
Precios descompuestos.....	93
Presupuesto de ejecución material y presupuesto de ejecución por contrata	98

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Cuadro de precios unitarios de mano de obra	90
Tabla 2. Cuadro de precios unitarios de los materiales	91
Tabla 3. Cuadro de precios unitarios de la maquinaria.....	92
Tabla 4. Cuadro de precios descompuestos de la planificación del proyecto y revisión de la literatura científica	93
Tabla 5. Cuadro de precios descompuestos de la obtención de las aleaciones	94
Tabla 6. Cuadro de precios descompuestos de la caracterización mecánica de las aleaciones	95
Tabla 7. Cuadro de precios descompuestos de la preparación metalográfica.....	96
Tabla 8. Cuadro de precios descompuestos de la caracterización microestructural de las aleaciones	97
Tabla 9. Cuadro de precios descompuestos del estudio químico de las aleaciones	97
Tabla 10. Cuadro de precios descompuestos de la redacción del TFM	98
Tabla 11. Presupuesto de ejecución material y presupuesto de ejecución por contrata.....	98

Presupuesto

En las siguientes páginas se expone el presupuesto requerido para la ejecución del proyecto. Se incluyen los cuadros de precios unitarios, los cuadros de precios descompuestos y un cuadro con el presupuesto de ejecución material y el presupuesto de ejecución por contrata.

Precios unitarios

En la tabla 1 se pueden encontrar los precios unitarios del personal requerido para la realización del proyecto.

TABLA 1. CUADRO DE PRECIOS UNITARIOS DE MANO DE OBRA

CUADRO DE PRECIOS MANO DE OBRA UNITARIOS	
CONCEPTO	PRECIO UNITARIO
Catedrático (Director y tutor)	51,80 €/h
Titular de la escuela (Ingeniero)	31,00 €/h
Técnico de laboratorio (Técnico)	23,40 €/h

En la tabla 2 se muestran los precios unitarios de los materiales utilizados durante la ejecución del proyecto.

TABLA 2. CUADRO DE PRECIOS UNITARIOS DE LOS MATERIALES

CUADRO DE PRECIOS MATERIALES UNITARIOS	
CONCEPTO	PRECIO UNITARIO
Polvos titanio AEE	231,28 €/kg
Polvos niobio AEE	841,41 €/kg
Polvos magnesio AEE	220,00 €/kg
Bolas de acero inoxidable	1,00 €/und
Estearato de zinc	2,50 €/kg
Matriz 10x5 mm	0,48 €/h
Matriz 30x12x5 mm	0,48 €/h
Calibre RS Components	0,03 €/h
Balanza Kern modelo PFB 300	0,06 €/h
Balanza de precisión kern modelo 770	0,18 €/h
Montaje Arquímedes	0,10 €/h
Resina no conductora	37,45 €/kg
Resina conductora	45,71 €/kg
Lijas de SIC Struers	3,00 €/und
Paño MD Largo Struers	0,05 €/h
Paño MD Chem Struers	0,05 €/h
Suspensión de diamante de 9 µm	2666,67 €/L
Suspensión de sílice coloidal	444,44 €/L
Electrodo Ag/AgCl AUTOLAB	0,19 €/h
Contraelectrodo de platino Radiometer Analytical	0,14 €/h
Termopar	0,09 €/h
Lámpara halógena	0,02 €/h
Parafilm	0,03 €/m
Disolución acetona-etanol	10,00 €/L
Laca de uñas	30,00 €/L
Saliva artificial Ringer-Hartman	6,00 €/L

Mediante el uso de la ecuación que se muestra a continuación se obtiene el factor de amortización de la maquinaria y los equipos empleados.

$$FA = \frac{\text{precio de compra}}{\text{Horas de uso al año} \cdot \text{años de vida útil}} \quad (17)$$

En la tabla 3 se pueden observar los precios unitarios de la maquinaria usada durante la ejecución del proyecto.

TABLA 3. CUADRO DE PRECIOS UNITARIOS DE LA MAQUINARIA

CUADRO DE PRECIOS MAQUINARIA UNITARIOS		
CONCEPTO	PRECIO	PRECIO UNITARIO
Microscopio de barrido electrónico de emisión de campo del fabricante ZEISS modelo Ultra55	325.000,00 €	36,96 €/h
Caja de guantes marca Jacomex	14.000,00 €	0,14 €/h
Túrbula Bioengineering inversina capacidad 2L	6.800,00 €	0,77 €/h
Molino planetario + Utillajes	29.950,00 €	2,08 €/h
Prensa hidráulica instron 1343	48.000,00 €	5,45 €/h
Horno tubular de alto vacío CARBOLITE HVT	66.000,00 €	7,50 €/h
Maquina de ensayos universal Shimadzu Autograph AG-100 KN Xplus	50.000,00 €	5,68 €/h
Durómetro HD9-45 de Centaur	4200,00 €	0,35 €/h
Microdurómetro Shimadzu HVM-2	5500,00 €	0,73 €/h
Embutidora CitoPress	13.280,00 €	1,51 €/h
Lijadora LaboPol 25	11.500,00 €	1,31 €/h
Equipo Karl Deutsch Echograph 1090	1825,00 €	0,21 €/h
Pulidora automatica LaboPol 5 de Struers	18.320,00 €	2,08 €/h
Potenciostato AUTOLAB	15.000,00 €	1,70 €/h
Estufa modelo Selecta 2000207	3.200,00 €	0,16 €/h
Equipo ICP-OES Varian-715ES	140.000,00 €	15,91 €/h
Microscopio óptico modelo LV100 de NIKON	60.000,00 €	5,77 €/h
Equipo de difracción láser Mastersizer 2000 con accesorio Hydro 2000SM	38.000,00 €	4,32 €/h
Equipo modelo D2 PHASER de Bruker	118.000,00 €	13,41 €/h

Precios descompuestos

En las tablas 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 se recogen los cuadros de precios descompuestos de cada uno de los capítulos que componen el proyecto.

TABLA 4. CUADRO DE PRECIOS DESCOMPUESTOS DE LA PLANIFICACIÓN DEL PROYECTO Y REVISIÓN DE LA LITERATURA CIENTÍFICA

PLANIFICACIÓN DEL PROYECTO Y REVISIÓN DE LITERATURA CIENTÍFICA				
APARTADO	CONCEPTO	PRECIO/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL (€)
Reunión para planificar el proyecto	<i>Personal</i>			
	Director de proyecto	51,80 €/h	5 h	259,00 €
	PRECIO APARTADO =			259,00 €
Revisión de literatura científica	<i>Personal</i>			
	Ingeniero	31,00 €/h	30 h	930,00 €
	PRECIO APARTADO =			930,00 €
Selección de elementos aleantes y composiciones	<i>Personal</i>			
	Director de proyecto	51,80 €/h	3 h	155,40 €
	PRECIO APARTADO =			155,40 €
TOTAL =			1344,40 €	

TABLA 5. CUADRO DE PRECIOS DESCOMPUESTOS DE LA OBTENCIÓN DE LAS ALEACIONES

OBTENCIÓN DE ALEACIONES				
APARTADO	CONCEPTO	PRECIO/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL (€)
Obtención y caracterización de polvos	<i>Personal</i>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	3 h	70,20 €
	<i>Material consumido</i>			
	Polvos titanio AEE	231,28 €/kg	2 g	0,46 €
	Polvos niobio AEE	841,41 €/kg	2 g	1,68 €
	Polvos magnesio AEE	220,00 €/kg	2 g	0,44 €
	Parafilm	0,03 €/m	1 m	0,03 €
	<i>Equipo, software</i>			
	Balanza de precisión	0,14 €/h	1 h	0,14 €
<i>Maquinaria</i>				
Equipo de difracción láser Mastersizer 2000 con accesorio Hydro 2000SM	4,32 €/h	1 h	4,32 €	
	PRECIO APARTADO =		77,27 €	
Mezclado de las aleaciones en polvo	<i>Personal</i>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	4 h	93,60 €
	<i>Material consumido</i>			
	Polvos titanio AEE	231,28 €/kg	218,43 g	50,52 €
	Polvos niobio AEE	841,41 €/kg	72,42 g	60,93 €
	Polvos magnesio AEE	220 €/kg	20,94 g	4,60 €
	<i>Equipo, software</i>			
	Bolas de acero inoxidable	1,00 €/und	20 und	20,00 €
	Balanza Kern modelo PFB 300	0,06 €/h	1 h	0,06 €
<i>Maquinaria</i>				
Caja de guantes marca Jacomex	0,14 €/h	2 h	0,28 €	
Túrbula Bioengineering inversina capacidad 2L	0,77 €/h	1,5 h	1,16 €	
	PRECIO APARTADO =		231,73 €	
Aleado mecánico de los polvos	<i>Personal</i>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	4 h	93,60 €
	<i>Equipo, software</i>			
	Bolas de acero inoxidable	1,00 €/und	20 und	20,00 €
<i>Maquinaria</i>				
Molino planetario + Utillajes	2,08 €/h	144 h	299,52 €	
	PRECIO APARTADO =		413,12 €	
Compactación y caracterización de las muestras	<i>Personal</i>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	7 h	163,80 €
	<i>Material consumido</i>			
	Estearato de zinc			
	<i>Equipo, software</i>			
	Matriz 10x5 mm	0,48 €/h	4 h	1,92 €
	Matriz 30x12x5 mm	0,48 €/h	1 h	0,48 €
	Balanza Kern modelo PFB 300	0,06 €/h	1 h	0,06 €
Calibre RS Components	0,03 €/h	1 h	0,03 €	
<i>Maquinaria</i>				
Prensa hidráulica instron 1343	5,45 €/h	5 h	27,25 €	
	PRECIO APARTADO =		193,54 €	
Sinterización de los compactos	<i>Personal</i>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	0,5 h	11,70 €
<i>Maquinaria</i>				
Horno tubular de alto vacío CARBOLITE HVT	7,50 €/h	9 h	67,50 €	
	PRECIO APARTADO =		79,5 €	
Caracterización de las piezas sinterizadas	<i>Personal</i>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	4 h	93,60 €
	<i>Equipo, software</i>			
Montaje Arquimedes	0,10 €/h	3 h	0,30 €	
Balanza Kern modelo PFB 300	0,06 €/h	1 h	0,06 €	
	PRECIO APARTADO =		93,96 €	
	TOTAL =		1089,12 €	

TABLA 6. CUADRO DE PRECIOS DESCOMPUESTOS DE LA CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS ALEACIONES

CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS ALEACIONES				
APARTADO	CONCEPTO	PRECIO/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL (€)
Obtención del módulo elástico	<i>Personal</i>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	1,25 h	29,25 €
	<i>Maquinaria</i>			
	Equipo Karl Deutsch Echograph 1090	0,21 €/h	1,25 h	0,26 €
				PRECIO APARTADO = 29,51 €
Ensayo de Small Punch	<i>Personal</i>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	6 h	140,40 €
	<i>Maquinaria</i>			
	Maquina de ensayos universal Shimadzu Autograph AG-100 KN Xplus	5,68 €/h	6 h	34,08 €
				PRECIO APARTADO = 174,48 €
Ensayo de flexión a 4 puntos	<i>Personal</i>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	0,5 h	11,70 €
	<i>Maquinaria</i>			
	Maquina de ensayos universal Shimadzu Autograph AG-100 KN Xplus	5,68 €/h	0,5 h	2,84 €
				PRECIO APARTADO = 14,54 €
Ensayos de dureza y microdureza	<i>Personal</i>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	3 h	70,20 €
	<i>Maquinaria</i>			
	Durómetro HD9-45 de Centaur	0,35 €/h	1,5 h	0,53 €
	Microdurómetro Shimadzu HMV-2	0,73 €/h	1,5 h	1,10 €
				PRECIO APARTADO = 71,83 €
			TOTAL =	290,36 €

TABLA 7. CUADRO DE PRECIOS DESCOMPUESTOS DE LA PREPARACIÓN METALGRÁFICA

PREPARACIÓN METALGRÁFICA				
APARTADO	CONCEPTO	PRECIO/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL (€)
Embutición en la resina	<i>Personal</i>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	12h	280,80 €
	<i>Material consumido</i>			
	Resina no conductora	37,45 €/kg	200 g	7,49 €
	Resina conductora	45,71 €/kg	50 g	2,29 €
	<i>Maquinaria</i>			
	Embutidora CitoPress	1,51 €/h	12 h	18,12 €
			PRECIO APARTADO =	308,70 €
Desbastado en 3 fases	<i>Personal</i>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	10 h	234,00 €
	<i>Material consumido</i>			
	Lijas de SIC Struers	3,00 €/und	6 und	18,00 €
	<i>Maquinaria</i>			
	Lijadora LaboPol 25	1,31 €/h	10 h	13,10 €
			PRECIO APARTADO =	265,1 €
Pulido en 2 fases	<i>Personal</i>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	10 h	163,80 €
	<i>Material consumido</i>			
	Suspensión de diamante de 9 µm	2666,67 €/L	75 mL	200,00 €
	Suspensión de sílice coloidal	444,44 €/L	150 mL	66,66 €
	<i>Equipo, software</i>			
	Paño MD Largo Struers	0,05 €/h	4,5 h	0,23 €
	Paño MD Chem Struers	0,05 €/h	4,5 h	0,23 €
	<i>Maquinaria</i>			
	Pulidora automática LaboPol 5 de Struers	2,08 €/h	9 h	18,72 €
			PRECIO APARTADO =	449,64 €
			TOTAL =	1023,44 €

TABLA 8. CUADRO DE PRECIOS DESCOMPUESTOS DE LA CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LAS ALEACIONES

CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LAS ALEACIONES				
APARTADO	CONCEPTO	PRECIO/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL (€)
Análisis superficial mediante microscopía óptica	<i>Personal</i>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	2 h	46,80 €
	<i>Maquinaria</i>			
	Microscopio óptico modelo LV100 de NIKON	5,77 €/h	2 h	11,54 €
				PRECIO APARTADO = 58,34 €
Difracción de RX	<i>Personal</i>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	3 h	70,20 €
	<i>Maquinaria</i>			
	Equipo modelo D2 PHASER de Bruker	13,41 €/h	32 h	429,12 €
				PRECIO APARTADO = 499,32 €
Estudio microestructural mediante SEM	<i>Personal</i>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	4 h	93,60 €
	<i>Maquinaria</i>			
	Microscopio de barrido electrónico de emisión de campo del fabricante ZEISS modelo Ultra55	36,96 €/h	4 h	147,84 €
				PRECIO APARTADO = 241,44 €
				TOTAL = 799,10 €

TABLA 9. CUADRO DE PRECIOS DESCOMPUESTOS DEL ESTUDIO QUÍMICO DE LAS ALEACIONES

ESTUDIO QUÍMICO DE LAS ALEACIONES				
APARTADO	CONCEPTO	PRECIO/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL (€)
Estudio de liberación de iones de las aleaciones	<i>Personal</i>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	6 h	140,40 €
	<i>Material consumido</i>			
	Saliva artificial Ringer-Hartman	6,00 €/L	2,4 L	14,40 €
	Laca de uñas	30,00 €/L	0,01 L	0,30 €
	<i>Equipo, software</i>			
	Calibre RS Components	0,03 €/h	1 h	0,03 €
	Balanza Kern modelo PFB 300	0,06 €/h	1 h	0,06 €
	<i>Maquinaria</i>			
	Estufa modelo Selecta 2000207	0,16 €/h	900 h	144,00 €
	Equipo ICP-OES Varian-715ES	15,91 €/h	3 h	47,73 €
Microscopio óptico modelo LV100 de NIKON	5,77 €/h	1,5 h	8,66 €	
				PRECIO APARTADO = 355,28 €
Estudio de resistencia a la corrosión de las aleaciones	<i>Personal</i>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	55 h	1287,00 €
	<i>Material consumido</i>			
	Saliva artificial Ringer-Hartman	6,00 €/L	1,5 L	9,00 €
	<i>Equipo, software</i>			
	Electrodo Ag/AgCl AUTOLAB	0,19 €/h	50 h	9,50 €
	Contraelectrodo de platino Radiometer Analytical	0,14 €/h	50 h	7,00 €
	Termopar	0,09 €/h	50 h	5 €
	Lámpara halógena	0,02 €/h	50 h	1,00 €
<i>Maquinaria</i>				
Potenciostato AUTOLAB	1,70 €/h	50 h	85,00 €	
				PRECIO APARTADO = 1403,50 €
				TOTAL = 1758,78 €

TABLA 10. CUADRO DE PRECIOS DESCOMPUESTOS DE LA REDACCIÓN DEL TFM

REDACCIÓN DEL TFM				
APARTADO	CONCEPTO	PRECIO/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL (€)
Redacción de la memoria del proyecto	<i>Personal</i>			
	Ingeniero	31,00 €/h	400 h	12.400,00 €
	PRECIO APARTADO =			12.400,00 €
Revisión de los documentos y corrección de errores	<i>Personal</i>			
	Director del proyecto	51,80 €/h	14 h	725,20 €
	Ingeniero	31,00 €/h	14 h	434,00 €
PRECIO APARTADO =			1159,20 €	
TOTAL =			13559,20 €	

Presupuesto de ejecución material y presupuesto de ejecución por contrata

En la tabla 11 se recoge el presupuesto de ejecución material, al que se le suma un 13% del mismo de gastos generales y un 6% de beneficio industrial; junto con el impuesto general del 21% (IVA) conforman el presupuesto de ejecución por contrata.

TABLA 11. PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL Y PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN POR CONTRATA

CONCEPTO	IMPORTE
PLANIFICACIÓN DEL PROYECTO Y REVISIÓN DE LITERATURA CIENTÍFICA	1344,40 €
OBTENCIÓN DE ALEACIONES	1089,12 €
CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS ALEACIONES	290,36 €
PREPARACIÓN METALOGRAFÍA	1023,44 €
CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LAS ALEACIONES	799,10 €
ESTUDIO QUÍMICO DE LAS ALEACIONES	1758,78 €
REDACCIÓN DEL TFM	13.559,20 €
PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL	19864,40 €
Gastos generales (13%)	2582,37 €
Beneficio industrial (6%)	1191,86 €
Suma	23638,63 €
IVA (21%)	4964,11 €
PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN POR CONTRATA	28602,74 €

El presupuesto de ejecución por contrata asciende a la cantidad de **VEINTIOCHO MIL SEISCIENTOS DOS EUROS CON SETENTA Y CUATRO CÉNTIMOS**.