



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA BIOMÉDICA

EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA ADICIÓN DE PLATA EN ALEACIONES TI-35NB OBTENIDAS MEDIANTE PULVIMETALÚRGICA CONVENCIONAL, POR SU EFECTO ANTIBACTERIANO

AUTOR: DANIEL PADILLA ALFARO

TUTOR: VICENTE AMIGÓ BORRÁS

COTUTOR: EMILIO FRANCISCO SEGOVIA LÓPEZ

Curso Académico: 2017-18

AGRADECIMIENTOS

A mi tutor, y a toda la gente del departamento de Materiales y de Microscopía que me ha ayudado con mi trabajo.

A mis amigos de siempre, los de verdad, los que siempre han estado y estarán. Sobre todo, a Pablo, Víctor e Inma.

A mis tíos y a mis primos.

A mis abuelas, por cuanto siempre me han mimado y cuidado.

A mi abuelo, cuya mayor ilusión era verme con el título en la mano.

A mi difunto abuelo, que no ha podido verlo, pero espero que se sienta orgulloso allá donde esté.

A mis padres, por ser mis pilares que me han apoyado en todo momento, por darme las oportunidades para ser quien soy.

Y, por último, a la persona que más quiero en el mundo, a mi hermana. Porque siempre estaré contigo.

RESUMEN

Las aleaciones de titanio son la elección por excelencia para la fabricación de implantes. Las aleaciones β de titanio son el foco de investigación en el ámbito biomédico, debido a su bajo módulo elástico, que mejora el problema de apantallamiento de tensiones. Elementos de aleación como el niobio, molibdeno y tantalio estabilizan la fase β , pero al ser elementos refractarios presentan muchas dificultades a la hora de trabajar con ellos. Las técnicas de pulvimetalurgia permiten obtener aleaciones con porcentajes muy concretos de cada elemento, pero presentan desventajas como la falta de difusión y la formación de poros. Pese a haber conseguido aleaciones β de titanio con módulos elásticos bajos, y con una alta resistencia a corrosión, la implantación de estas en el cuerpo humano tiene una elevada tasa de inflamación e infecciones.

La plata es un elemento ampliamente utilizado en el campo de la medicina para evitar infecciones, por su conocida capacidad antibiótica. En este trabajo se propone el estudio del efecto de la adición de plata, en pequeños porcentajes en peso diferentes, en la aleación Ti-35Nb, obtenida mediante técnicas convencionales de pulvimetalurgia. El fin principal del trabajo es comprobar la viabilidad de las nuevas aleaciones como implantes.

Las propiedades mecánicas se han determinado mediante ensayos de técnica de excitación por impulso, flexión a tres puntos, microtracción y flexión en voladizo. Para conocer las características microestructurales se han realizado ensayos de difracción de rayos X, y se ha utilizado la microscopía electrónica de barrido y la técnica de EBSD (*Electron BackScattered Diffraction*). Finalmente, la resistencia a la corrosión ha sido analizada mediante ensayos de corrosión electroquímica y ensayos de liberación de iones en saliva artificial.

De los resultados obtenidos se extrae que las aleaciones Ti-35Nb-XAg son viables para su utilización como biomateriales.

Palabras clave: Pulvimetalurgia, Implante, Titanio, Niobio, Plata, Propiedades Mecánicas, Microestructura, Resistencia a la Corrosión, Liberación de Iones

RESUM

Els aliatges de titani són l'elecció per excel·lència per a la fabricació d'implants. Els aliatges β de titani són el focus de recerca en l'àmbit biomèdic, a causa del seu baix mòdul elàstic, que millora el problema d'apantallament de tensions. Elements d'aliatge com el niobi, molibdè i tàntal estableixen la fase β , però en ser elements refractaris presenten moltes dificultats a l'hora de treballar amb ells. Les tècniques de pulverimetallúrgia permeten obtenir aliatges amb percentatges molt concrets de cada element, però presenten desavantatges com la falta de difusió i la formació de porus. Malgrat haver aconseguit aliatges β de titani amb mòduls elàstics baixos, i amb una alta resistència a corrosió, la implantació d'aquestes en el cos humà té una elevada taxa d'inflamació i infeccions.

La plata és un element àmpliament utilitzat en el camp de la medicina per a evitar infeccions, per la seua coneguda capacitat antibiòtica. En aquest treball es proposa l'estudi de l'efecte de l'addició de plata, en xicotets percentatges en pes diferents, en l'aliatge Ti-35Nb, obtinguda mitjançant tècniques convencionals de pulverimetallúrgia. La fi principal del treball és comprovar la viabilitat dels nous aliatges com a implants.

Les propietats mecàniques s'han determinat mitjançant assajos de tècnica d'excitació per impuls, flexió a tres punts, microtracció i flexió en volada. Per a conèixer les característiques microestructurals s'han realitzat assajos de difracció de rajos X, i s'ha utilitzat la microscòpia electrònica d'escombratge i la tècnica de EBSD (*Electron BackScattered Diffraction*). Finalment, la resistència a la corrosió ha sigut analitzada mitjançant assajos de corrosió electroquímica i assajos d'alliberament d'ions en saliva artificial.

Dels resultats obtinguts es pot extraure que els aliatges Ti-35Nb-XAg són viables per a la seua utilització com a biomaterials.

Paraules clau: Pulverimetallúrgia, Implant, Titani, Niobi, Plata, Propietats Mecàniques, Microestructura, Resistència a la Corrosió, Alliberament d'ions.

ABSTRACT

Titanium alloys are the default choice for implant manufacture. Titanium β alloys are the focus of research in the biomedical field, due to their low elastic modulus, thing that improves the problem of stress shielding. Alloy elements such as niobium, molybdenum and tantalum stabilise the β phase, but as they are refractory elements they present many difficulties when working with them. Powder metallurgy techniques make it possible to obtain alloys with very specific percentages of each element, but it also has disadvantages such as lack of diffusion and formation of pores. In spite of having achieved β titanium alloys with low elastic modules, and high resistance to corrosion, the implantation of these in the human body has a high rate of inflammation and infections.

Silver is a widely used element in the medical field to prevent infection, due to its known antibiotic capacity. In this work we propose the study of the effect of the addition of silver, in small different weight percentages, in the Ti-35Nb alloy, obtained by conventional powder metallurgy techniques. The main purpose of the work is to test the viability of these new alloys as implants.

The mechanical properties have been determined by tests of impulse excitation technique, three-point bending, microtraction and cantilever bending. To determine the microstructural characteristics, X-ray diffraction tests have been carried out, and scanning electron microscopy and EBSD (Electron BackScattered Diffraction) techniques have been used. Finally, the corrosion resistance has been analyzed by electrochemical corrosion tests and ion release tests in artificial saliva.

The results obtained show that Ti-35Nb-XAg alloys are viable for use as biomaterials.

Keywords: Powder Metallurgy, Implant, Titanium, Niobium, Silver, Mechanical Properties, Microstructure, Corrosion Resistance, Ion Release.

ÍNDICE

DOCUMENTOS CONTENIDOS EN EL TFG

- DOCUMENTO 1: MEMORIA.
- DOCUMENTO 2: PRESUPUESTO.

ÍNDICE DE LA MEMORIA

CAPÍTULO 1. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1. Motivación	1
1.2. Objetivos.....	2
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES CIENTÍFICOS.....	3
2.1. Introducción a las aleaciones de Titanio.	3
2.2. Mejora de las características mecánicas y de la biocompatibilidad de aleaciones de Ti para aplicaciones biomédicas	4
2.3. Ejemplos aleaciones β	8
2.4. Aleaciones Ti-Nb y Ti-Nb-X	9
2.5. Adición de Ag para mejorar propiedades antibacterianas de la aleación.....	10
CAPÍTULO 3. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	14
3.1. Fase 1: Obtención de las muestras mediante técnicas de pulvimetalurgia.....	14
3.1.1. Elección y caracterización de polvos	14
3.1.2. Cálculo de la masa a utilizar de cada elemento.....	15
3.1.3. Mezclado de los polvos.....	16

3.1.4. Compactación de las muestras	16
3.1.5. Caracterización de las muestras en verde	16
3.1.6. Sinterización de los productos de compactación	17
3.1.7. Caracterización de los sinterizados.....	18
3.2. Fase 2: Caracterización mecánica de las aleaciones	18
3.2.1. Estudio del módulo elástico mediante técnica de excitación por impulso.....	19
3.2.2. Ensayos de flexión a tres puntos	19
3.2.3. Ensayos de microtracción	20
3.2.4. Ensayos de flexión en voladizo	20
3.3. Fase 3: Caracterización microestructural de las muestras	21
3.3.1. Determinación de las fases mediante difracción de rayos X (DRX)	22
3.3.2. Delimitación de las fases y determinación de la orientación cristalina mediante EBSD	22
3.3.3. Caracterización microestructural de las aleaciones mediante SEM	22
3.4. Fase 4: Estudio de la resistencia a la corrosión de las aleaciones	22
3.4.1. Determinación del OCP (<i>Open Circuit Potential</i>) o potencial a circuito abierto	23
3.4.2. Análisis de curvas potenciodinámicas	23
3.4.3. Obtención de la velocidad de corrosión	24
3.5. Fase 5. Estudio de liberación de iones de las aleaciones.	24
3.5.1. Análisis de la liberación de iones en disolución de saliva artificial	24
3.5.2. Estudio microestructural de la superficie en contacto con la disolución mediante microscopía óptica y SEM.....	24
CAPÍTULO 4. MATERIALES Y MÉTODOS	25
4.1. Fase 1: Obtención de las muestras mediante técnicas de pulvimetalurgia.....	25
4.1.1. Elección y caracterización de polvos	25
4.1.2. Mezclado de los polvos.....	26
4.1.3. Compactación de las muestras	27
4.1.4. Caracterización de las muestras en verde	27
4.1.5. Sinterización de los productos de compactación	28
4.1.6. Caracterización de los sinterizados.....	28
4. 2. Fase 2: Caracterización mecánica de las aleaciones.	29
4.2.1. Estudio del módulo elástico mediante técnica de excitación por impulso.....	29

4.2.2. Ensayos de flexión a tres puntos	29
4.2.3. Ensayos de microtracción	30
4.2.4. Ensayos de flexión en voladizo	31
4.3. Fase 3: Caracterización microestructural de las aleaciones	32
4.3.1. Determinación de las fases mediante difracción de rayos X (DRX)	33
4.3.2. Delimitación de las fases y determinación de la orientación cristalina mediante EBSD	33
4.3.3. Caracterización microestructural de las aleaciones mediante SEM	34
4.4. Fase 4: Estudio de la resistencia a la corrosión de las aleaciones	34
4.5. Fase 5. Estudio de liberación de iones de las aleaciones.	37
CAPÍTULO 5. RESULTADOS.....	38
5.1. Obtención de las muestras mediante técnicas de pulvimetalurgia.	38
5.2. Caracterización mecánica de las aleaciones.	41
5.2.1. Estudio del módulo elástico mediante técnica de excitación por impulso.....	41
5.2.2. Ensayos de flexión a tres puntos	42
5.2.3. Ensayos de microtracción	43
5.2.4. Ensayos de flexión en voladizo	44
5.3. Caracterización microestructural de las aleaciones	45
5.3.1. Determinación de las fases mediante difracción de rayos X (DRX)	45
5.3.2. Delimitación de las fases y determinación de la orientación cristalina mediante EBSD	45
5.3.3. Caracterización microestructural de las aleaciones mediante SEM	48
5.4. Estudio de la resistencia a la corrosión de las aleaciones	52
5.5. Estudio de liberación de iones de las aleaciones.	54
5.5.1. Análisis de la liberación de iones en disolución de saliva artificial	54
5.5.2. Estudio microestructural de la superficie en contacto con la disolución mediante microscopía óptica y SEM.....	55
CAPÍTULO 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	58
CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES	67
CAPÍTULO 8. BIBLIOGRAFÍA	69

ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

CAPÍTULO 1. PRESUPUESTO	74
1.1. Presupuesto de personal.....	74
1.2. Presupuesto de materiales, utillajes y equipo.	74
1.3. Presupuesto de maquinaria	75
1.4. Presupuesto descompuesto por fases.....	75
1.5. Presupuesto de ejecución material y presupuesto de ejecución por contrata.	80

DOCUMENTO 1

MEMORIA

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Aleaciones comerciales con microestructura de tipo α , $\alpha+\beta$ o β , con sus propiedades mecánicas [6].	4
Tabla 2. Diferentes efectos perniciosos que conlleva la liberación de iones de los metales presentados en la tabla en el organismo [6].	6
Tabla 3. Recolección de los valores de diversos parámetros necesarios para llegar finalmente a la masa necesaria de cada elemento para la fabricación de 5 probetas de cada aleación.	16
Tabla 4. Tamaño de polvo en los deciles 1, 5 y 9 de la distribución de volumen de partículas de los polvos de Ti, Nb y Ag.	25
Tabla 5. Masas de elementos realmente utilizadas basándose en el valor teórico calculado en la planificación de la investigación. También se presenta el porcentaje en peso real y la densidad teórica final.	27
Tabla 6. Peso atómico de cada aleación, calculado a partir del porcentaje atómico y el peso atómico de cada elemento.	36
Tabla 7. Valores de masa y dimensiones de las probetas en verde de las aleaciones Ti-35Nb-XAg.	38
Tabla 8. Valores promedio de la porosidad y densidad en verde para las aleaciones Ti-35Nb-XAg, y sus desviaciones típicas.	39
Tabla 9. Resultados geométricos y de masa de las aleaciones Ti-35Nb-XAg tras la sinterización.	39
Tabla 10. Resultados de la contracción en altura, anchura, espesor y volumen de las aleaciones Ti-35Nb-XAg tras la sinterización.	40
Tabla 11. Valores de masas y volúmenes utilizadas en el método de Arquímedes para las diferentes muestras de las aleaciones Ti-35Nb-XAg.	40
Tabla 12. Valores promedio de porcentaje de porosidad abierta y cerrada, porosidad total y densidad relativa para las aleaciones Ti-35Nb-XAg, con sus desviaciones típicas.	41
Tabla 13. Resultados del ensayo no destructivo de obtención de los módulos elásticos (módulo elástico (E), módulo de cizalladura (G) y coeficiente de Poisson (ν)) mediante la técnica de excitación por impulso, para las aleaciones Ti-35Nb-XAg.	41
Tabla 14. Valores promedio de la tensión máxima, desplazamiento máximo, y deformación máxima de las aleaciones Ti-35Nb-XAg, junto con sus desviaciones típicas, obtenidos de los datos del ensayo de flexión.	42
Tabla 15. Valores promedio de la tensión máxima, desplazamiento máximo, y deformación máxima de las aleaciones Ti-35Nb-XAg, junto con sus desviaciones típicas, obtenidos de los datos del ensayo de microtracción.	43
Tabla 16. Valores promedio de la tensión y desplazamiento máximos de las aleaciones Ti-35Nb-XAg, junto con sus desviaciones típicas, obtenidos de los datos del ensayo de flexión en voladizo.	44
Tabla 17. Porcentaje de fase α hexagonal y fase β cúbica para las aleaciones Ti-35Nb-XAg.	46
Tabla 18. Tamaño de grano α y β promedio para las aleaciones Ti-35Nb-XAg, con sus desviaciones típicas.	47

Tabla 19. Valores promedio de potencial de corrosión (E_{corr}), potencial a circuito abierto (OCP), densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), resistencia a la polarización (R_p) y velocidad de corrosión (V_c) para las aleaciones Ti-35Nb-XAg, junto a sus desviaciones típicas. 53

Tabla 20. Valores promedio de la concentración de cada elemento disuelto en saliva artificial para las aleaciones Ti-35Nb-XAg, junto con sus desviaciones típicas. 54

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diferentes tipos de diagramas de equilibrio de aleaciones de Ti. Aleación de Ti con un elemento neutral, α estabilizante, β estabilizante isomorfo y β estabilizante eutectoide, de izquierda a derecha [7].	5
Figura 2. Diagramas de fases metaestables de aleaciones de Ti β , que muestran las fases formadas dependiendo de la temperatura y el contenido de elemento aleante [9].	7
Figura 3. Diagrama de fases de la aleación Ti-Nb [6].	9
Figura 4. Cultivos celulares de bacterias en aleaciones de Ti-1Ag, Ti-3Ag, y Ti-5Ag, de izquierda a derecha. Se puede observar la capacidad bactericida de la plata, reduciéndose el tamaño de la colonia drásticamente con el aumento en Ag w.t.% [52].	12
Figura 5. Se muestra el mecanismo bactericida de las AgNPs, donde las mitocondrias y el DNA resultan dañados. El daño en las mitocondrias produce ROS (especies reactivas de oxígeno, como por ejemplo peróxidos o radicales hidroxilos), las cuales son dañinas para el DNA bacteriano [54].	12
Figura 6. Proceso del tratamiento superficial TIPS. La cantidad de Ag depositada se puede controlar simplemente mediante el tiempo de sputtering al que se somete la superficie [3].	13
Figura 7. Curva de sinterización que describe visualmente los parámetros de temperatura y tiempo propuestos.	17
Figura 8. Esquema del ensayo de flexión a tres puntos. La muestra se apoya en dos soportes separados por una distancia L y se le aplica una determinada fuerza F que aumenta progresivamente hasta su rotura.	19
Figura 9. Ilustración de la morfología de las probetas de flexión, indicando la forma en la que se realizan tanto la reducción de espesor como los cortes necesarios para los ensayos mecánicos.	20
Figura 10. Esquema del ensayo de flexión en voladizo, en el que se aplica una fuerza en un extremo de la muestra sujeta en el otro extremo.	21
Figura 11. Mitad de probeta proveniente del ensayo de flexión a tres puntos. La línea roja indica la dirección en la que se realizarán los cortes para obtener las probetas de flexión en voladizo.	21
Figura 12. Curva de polarización potenciodinámica, en la que se pueden distinguir diferentes zonas: activa, pasiva y transpasiva.	23
Figura 13. Imágenes de los polvos de Ti, Nb y Ag obtenidas mediante SEM.	26
Figura 14. Cámara de guantes con control de presión, a la izquierda, y túrbula para la homogenización de las mezclas, a la derecha.	27
Figura 15. Prensa de compactación, a la izquierda. Entre las dos placas de compresión se colocaría la matriz flotante (arriba a la derecha), con una ranura para introducir los polvos de dimensiones 30x12x5 mm (abajo a la derecha).	28
Figura 16. Montaje para obtener los valores de masa necesarios para aplicar el principio de Arquímedes.	28

Figura 17. Equipo de Sonelastic. Consta de un soporte para las muestras con el sensor acústico incorporado y un computador para el tratamiento de las señales obtenidas.	29
Figura 18. En la izquierda, rotura esperada de las probetas de flexión. A la derecha, el ensayo de flexión a tres puntos, en los que se puede distinguir la muestra biapoyada y el aplicador de la fuerza.	30
Figura 19. Abajo a la izquierda, la forma de las probetas de flexión tras el fresado, con el diámetro interior h_f y el exterior h_o . A la derecha se puede observar la máquina fresadora utilizada para la reducción del espesor de las piezas. Arriba a la izquierda se muestran las probetas de microtracción tras el corte.	30
Figura 20. Montaje del ensayo de microtracción. La probeta es sujeta por ambos extremos por las mordazas inferior y superior.	31
Figura 21. A la izquierda, montaje del ensayo de flexión en voladizo, donde se puede ver la muestra sujeta en la mordaza en el soporte inferior. La fuerza se aplicaría en el extremo libre de la muestra. A la derecha, la morfología de las probetas preparadas para el ensayo de flexión en voladizo.	32
Figura 22. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo con cañón de iones focalizados (FIB) con detector de electrones retrodispersados difractados (EBSD) del Servicio de microscopía electrónica de la UPV. También se muestra, abajo a la derecha, la disposición de la muestra respecto al haz de electrones. Los electrones difractados son capturados por la pantalla de fósforo.	33
Figura 23. Montaje del ensayo de corrosión, en el que están señaladas sus partes fundamentales (los tres electrodos, el potencióstato y el electrolito).	35
Figura 24. Diagrama de Evans en el que se muestran las densidades de corriente parciales i_a e i_c , y la situación en la gráfica del E_{corr} e i_{corr} [59].	36
Figura 25. Comparación de las curvas de tensión-deformación de las aleaciones Ti-35Nb-XAg obtenidas a partir de los datos del ensayo de flexión.	42
Figura 26. Comparación de las curvas de tensión-deformación de las aleaciones Ti-35Nb-XAg, obtenidas a partir de los datos del ensayo de microtracción.	43
Figura 27. Comparación de las curvas de tensión-desplazamiento de las aleaciones Ti-35Nb-XAg, obtenidas a partir de los datos del ensayo de flexión en voladizo.	44
Figura 28. Difractograma que muestra los resultados del ensayo de rayos X para las muestras de las aleaciones Ti-35Nb-XAg.	45
Figura 29. Fases obtenidas (izquierda) y región estudiada (derecha) para las muestras de aleaciones 1) Ti-35Nb-2Ag, 2) Ti-35Nb-4Ag, y 3) Ti-35Nb-6Ag.	46
Figura 30. Diagramas IPF en la dirección x para las muestras de las aleaciones 1) Ti-35Nb-2Ag, 2) Ti-35Nb-4Ag, y 3) Ti-35Nb-6Ag.	47
Figura 31. Imágenes a 100 aumentos obtenidas mediante microscopio electrónico de barrido para las muestras de las aleaciones 1) Ti-35Nb-2Ag, 2) Ti-35Nb-4Ag, y 3) Ti-35Nb-6Ag.	48
Figura 32. Imagen de electrones retrodispersados a 500 aumentos obtenida mediante microscopio electrónico de barrido para la muestra de la aleación Ti-35Nb-6Ag.	49
Figura 33. Mapa a 250 aumentos obtenido mediante microscopio electrónico de barrido con el sistema de EDS para la muestra de la aleación Ti-35Nb-2Ag. La mayor intensidad de luz (mayor brillo) indica mayor concentración del elemento.	49

Figura 34. Análisis de EDS para la obtención del porcentaje presente de cada elemento en las muestras de las aleaciones 1) Ti-35Nb-2Ag, 2) Ti-35Nb-4Ag, y 3) Ti-35Nb-6Ag.....	50
Figura 35. Estudio de línea (Datos de línea), de punto (Spectrum 5) y de una pequeña área (Spectrum 6) realizados mediante el sistema de EDS a 5000 aumentos en la muestra de la aleación Ti-35Nb-6Ag.....	51
Figura 36. Estudio de línea realizado mediante el sistema de EDS a 500 aumentos en la muestra de la aleación Ti-35Nb-6Ag.	51
Figura 37. Comparación entre las curvas OCP de las aleaciones Ti-35Nb-XAg.....	52
Figura 38. Comparación de curvas potenciodinámicas de las muestras de las tres aleaciones diferentes.	53
Figura 39. Imágenes de microscopía óptica de la superficie de las muestras de las aleaciones 1) Ti-35Nb-2Ag, 2) Ti-35Nb-4Ag, y 3) Ti-35Nb-6Ag, a 100 aumentos a la izquierda y a 200 a la derecha, las cuales se sometieron previamente al ensayo de liberación de iones.	55
Figura 40. Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de las muestras de las aleaciones 1) Ti-35Nb-2Ag, 2) Ti-35Nb-4Ag, y 3) Ti-35Nb-6Ag, sometidas previamente al ensayo de liberación de iones. Las imágenes de la izquierda son de 1000 aumentos y las de la derecha de 2500.	56
Figura 41. Imagen de microscopía electrónica de la superficie de la muestra de la aleación Ti-35Nb-6Ag, a 10000 aumentos, la cual fue sometida previamente al ensayo de liberación de iones.	57
Figura 42. Comparación de los valores de módulo elástico de las aleaciones Ti-35Nb-XAg.	59
Figura 43. Comparación gráfica de los valores de tensión máxima de flexión en voladizo en función del porcentaje de porosidad de las aleaciones Ti-35Nb-XAg.....	60
Figura 44. Comparación gráfica de los valores de tensión máxima de microtracción en función del porcentaje de porosidad de las aleaciones Ti-35Nb-XAg.....	61
Figura 45. Comparación gráfica de los valores de tensión máxima de microtracción en función del porcentaje real de Ag de las aleaciones Ti-35Nb-XAg.	61
Figura 46. Comparación gráfica de los valores de tensión máxima de flexión a tres puntos en función del porcentaje real de Ag de las aleaciones Ti-35Nb-XAg.	62
Figura 47. Imágenes de electrones retrodispersados obtenidas mediante microscopio electrónico a 500 aumentos de la aleación Ti-35Nb-6Ag a la izquierda, y Ti-35Nb-2Ag, a la derecha, donde se pueden observar las características de las zonas $\alpha + \beta$, zonas β y zonas de baja difusión de Nb.	63
Figura 48. Comparación de los valores obtenidos de OCP con respecto al porcentaje real de Ag (izquierda) y al porcentaje de porosidad (derecha) de las aleaciones Ti-35Nb-XAg.	64
Figura 49. Comparación de los valores obtenidos de E_{corr} con respecto al porcentaje real de Ag de las aleaciones Ti-35Nb-XAg.	64
Figura 50. Indicación del lugar donde se produce el cambio de pendiente para las curvas potenciodinámicas de las aleaciones Ti-35Nb-2Ag y Ti-35Nb-6Ag, mientras que este cambio no se da para la aleación Ti-35Nb-4Ag.....	65
Figura 51. Comparación de la cantidad de cada elemento liberado en unidades $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{L}\cdot\text{h}$, en función del porcentaje real de Ag, para las aleaciones Ti-35Nb-XAg.....	66

ABREVIATURAS

α : Fase alfa

α' : Fase martensita alfa prima

α'' : Fase martensita alfa dos prima

β : Fase beta

β' : Fase beta prima

β -transus: Temperatura de transformación alotrópica del Ti

β_c : Valor umbral de cantidad de elemento de aleación beta estabilizante para la retención de la fase beta metaestable mediante enfriamiento rápido en aleaciones beta de Ti.

σ_T : Tensión de rotura

ν : Coeficiente de Poisson

ω : Fase omega del titanio

ω_{ath} : Fase omega atérmica

ω_{iso} : Fase omega isotérmica

% w.t.: Porcentaje en peso

Ag: Plata

AgNPs: Nanopartículas de plata

Al: Aluminio

Au: Oro

BCC: Estructura cúbica centrada en las caras

BSE: *BackScattered Electrons* – Electrones retrodispersados

C: Carbono

Cl: Cloro

Co: Cobalto

CP: Comercialmente Puro

Cr: Cromo

Cu: Cobre

DRX: Difracción de Rayos X

E: Módulo elástico

EBSD: *Electron BackScatter Diffraction* – Difracción de electrones retrodispersados

E_{corr} : Potencial de corrosión

EDS: *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy* – Espectroscopía de energías dispersivas de rayos X

F: Flúor

Fe: Hierro

G: Módulo de Cizalladura

H: Hidrógeno

HCP: Hexagonal Compacta

ICP-OES: *Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy* – Espectroscopía de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente

i_{corr} : Densidad de corriente de corrosión

K: Potasio

Mn: Manganeso

Mo: Molibdeno

M_s : Temperatura de transformación martensítica

N: Nitrógeno

Na: Sodio

Nb: Niobio

Ni: Níquel

O: Oxígeno

OCP: *Open Circuit Potential* – Potencial a circuito abierto

P: Fósforo

Pt: Platino

R_p : Resistencia a la polarización

S: Azufre

SE: *Secondary Electrons* – Electrones secundarios

SEM: *Scanning Electron Microscope* – Microscopio electrónico de barrido

Si: Silicio

Sn: Estaño

Ta: Tantalio

Ti: Titanio

V: Vanadio

V_c : Velocidad de corrosión

W: Wolframio

w.t.%: Porcentaje en peso

Zn: Zinc

Zr: Zirconio

CAPÍTULO 1. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

1.1. Motivación

En los últimos años, las técnicas en implantología dental han mejorado notablemente. Gran cantidad de estudios revelan un aumento considerable en las tasas de supervivencia de los implantes dentales, aunque siguen existiendo complicaciones difíciles de tratar [1].

Tras la cirugía, el principal problema a solucionar es el desarrollo de la enfermedad conocida como periimplantitis, en la que se produce una inflamación debido al desequilibrio entre la carga bacteriana en la zona y la capacidad defensiva del huésped [2].

Esta afección presenta dos fases diferenciadas: La primera es la mucositis, inflamación reversible del tejido blando alrededor del implante. La segunda fase, periimplantitis propiamente dicha, afecta no solo al tejido blando, sino también al tejido óseo circundante al implante, pudiendo resultar en muchos casos en pérdida de hueso. La prevalencia de la enfermedad en pacientes implantados es de un 63% para la mucositis y de un 43% para la periimplantitis [1].

El titanio (Ti) y sus aleaciones son, por excelencia, los materiales elegidos para la fabricación de implantes dentales. Las razones para un uso tan extendido del Ti son sus propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y biocompatibilidad. Pese a ello, las infecciones microbianas siguen siendo un notable problema a largo plazo con el que deben lidiar médicos, ingenieros, desarrolladores de productos y pacientes [3].

En la actualidad, para la fabricación de implantes de larga duración, se utilizan mayoritariamente Ti comercialmente puro (CP) y la aleación Ti-6Al-4V. Sin embargo, varios estudios recientes de liberación de iones de la aleación Ti-6Al-4V han revelado que el Al y V son tóxicos y podrían ser la causa de diversos problemas clínicos como Alzheimer o enfermedades neuronales [4].

El problema de mayor magnitud en implantología es el apantallamiento de tensiones. Este fenómeno ocurre debido a la disparidad entre el módulo elástico entre hueso e implante. Si el módulo elástico del implante es considerablemente mayor que el del hueso, el metal soportará la mayor parte de las cargas, quedando el hueso sometido a cargas mucho menores de las que fisiológicamente debería soportar. Si se da este fenómeno, el hueso será reabsorbido por los osteoclastos (células remodeladoras de hueso), proceso conocido como atrofia por desuso [5].

Podemos llegar a la conclusión de que las características a mejorar en los implantes dentales son las propiedades mecánicas para que se aproximen lo máximo posible a las del hueso, la disminución de la citotoxicidad que pudiesen suponer en el cuerpo los elementos que componen la aleación, y finalmente la reducción de la actividad bacteriana en el tejido periimplantar. En este trabajo se plantea la fabricación y caracterización de unas nuevas aleaciones de Ti con el fin de solucionar los problemas expuestos.

1.2. Objetivos

El objetivo general de este trabajo es el estudio del efecto de la adición de pequeñas cantidades de Ag con el objetivo de mejorar de las propiedades antibacterianas en aleaciones Ti-Nb, comprobando la viabilidad de las nuevas aleaciones para su uso en aplicaciones biomédicas, concretamente en implantología dental.

Se analizarán las propiedades físicas, químicas y mecánicas de aleaciones Ti-35Nb-XAg β metaestables obtenidas por pulvimetalurgia, con diferentes porcentajes en peso de Ag, para concluir si reúnen las características que se buscan en el campo de la implantología dental.

Para conseguir llegar al objetivo principal del estudio, se han de cumplir los siguientes objetivos específicos:

- Preparar la mezcla elemental de polvos para su posterior procesado.
- Determinar las propiedades físicas de los productos de compactación en verde.
- Realizar un análisis del cambio de las propiedades físicas de los productos de sinterización con respecto a los productos de compactación en verde.
- Llevar a cabo una evaluación de las propiedades mecánicas de las aleaciones según su contenido de Ag mediante ensayos de flexión, flexión en voladizo, microtracción. Obtener el módulo elástico de las aleaciones mediante instrumentos basados en la técnica de excitación por impulso.
- Estudiar las características microestructurales de las aleaciones según su contenido en Ag. Determinar la distribución y homogeneidad de las fases mediante técnicas de microscopía óptica y electrónica, y difracción de rayos X.
- Llevar a cabo ensayos de corrosión electroquímica para comprobar la resistencia a corrosión de las aleaciones según su contenido en Ag.
- Realizar una valoración de la liberación de iones en medio de saliva artificial de las aleaciones dependiendo de su contenido en Ag.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES CIENTÍFICOS

2.1. Introducción a las aleaciones de Titanio.

El titanio es un elemento que presenta unas muy buenas propiedades para su uso en el campo de la protésica. Tiene una densidad a medio camino entre los aceros inoxidable y el aluminio, una excelente resistencia a corrosión (debido a la capa pasiva de óxido de titanio) que lo convierte en un metal prácticamente inactivo, y un módulo elástico bajo.

Pese a sus grandes propiedades, el uso del titanio y sus aleaciones se ve restringido por el elevado coste que presenta su obtención y fabricación. Esto es debido a su extrema afinidad por el oxígeno, formándose óxido de titanio. Por ello, los procesos de obtención y fabricación de titanio se ven encarecidos severamente por tener que trabajar en una atmósfera libre de oxígeno. No obstante, esta afinidad por el oxígeno hace que se cree la capa pasiva de óxido de titanio que confiere al titanio su excelente resistencia a corrosión [6,7].

Para entender mejor el porqué de elegir aleaciones de titanio para la fabricación de los implantes, es necesaria una breve introducción a la metalurgia del titanio y sus aleaciones.

El titanio puede existir en dos formas alotrópicas distintas, es decir, puede presentar dos estructuras atómicas diferentes. El titanio presenta una temperatura de transformación alotrópica de 882.3°C (β -transus). Por debajo de esa temperatura, tiene una estructura hexagonal compacta (HCP), la cual se conoce como fase α . Por encima de 882.3°C el titanio tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC), llamada fase β .

Según los elementos que sean añadidos a la aleación, puede variar la fase que se estabiliza y la temperatura de transformación alotrópica, pudiendo diferenciar entre elementos α -estabilizantes, elementos β -estabilizantes, y elementos neutros.

En un diagrama de fases de una aleación con un elemento α -estabilizante, el elemento aumenta la temperatura de transformación alotrópica y favorece la formación de fase α . Las aleaciones titanio α tienen un módulo elástico elevado debido a la dificultad de deformar la estructura hexagonal compacta (HCP) (Figura 1).

En un diagrama de fases de una aleación con un elemento β -estabilizante, podemos ver que dicho elemento disminuye la temperatura de β -transus y favorece la formación de fase β . Las aleaciones titanio β tienen un módulo elástico más bajo al ser la estructura BCC más fácilmente deformable que la HCP (Figura 1).

En un diagrama de fases de una aleación con un elemento neutro, no hay un cambio apreciable en la temperatura de transformación alotrópica ni se favorece la formación de ninguna de las fases por encima de la otra [5] (Figura 1).

Además de las fases estables α y β , el titanio presenta unas fases metaestables que se forman al someter la aleación a tratamiento térmico. Estas son la martensita α' y α'' , la fase omega ω , la fase β metaestable y la fase β' , las cuales influyen en las características mecánicas de la aleación [8].

Otro parámetro que considerar para el estudio de los diagramas de fases es la solubilidad en estado sólido. Si se excede la cantidad de soluto que puede contener la solución sólida, se forma una fase conocida como intermetálica. Esta presenta una elevada dureza y resistencia, pero una baja ductilidad [9]. Por ello, la formación de una fase intermetálica es un proceso que evitar en la conformación de aleaciones para uso biomédico. Elementos aleantes como el Mo, Nb, Ta, V o Zr son totalmente solubles, como demuestran sus diagramas de equilibrio [10].

2.2. Mejora de las características mecánicas y de la biocompatibilidad de aleaciones de Ti para aplicaciones biomédicas

Las aleaciones de tipo β de titanio son de gran interés para aplicaciones protésicas debido a su bajo módulo elástico, lo que favorece una transmisión de tensiones homogénea entre implante y hueso [5]. Como podemos observar en la tabla 1, los módulos elásticos más bajos se corresponden con las aleaciones de Ti de tipo β , manteniendo a su vez un límite elástico y límite de fatiga similar a las aleaciones α y $\alpha+\beta$.

Tabla 1. Aleaciones comerciales con microestructura de tipo α , $\alpha+\beta$ o β , con sus propiedades mecánicas [6].

Aleación (% en peso)	Fases	E (GPa)	Límite elástico (MPa)	σ_T (MPa)	Límite de fatiga (10^7 ciclos) (MPa)
TiCP Grado 4	α	105	480	550	350
Ti-6Al-4V	$\alpha+\beta$	110	680	780	400
Ti-6Al-7Nb	$\alpha+\beta$	105	800	900	500
Ti-5Al-2.5Fe	$\alpha+\beta$	110	780	860	725
Ti-13Nb-13Zr	$\alpha+\beta$	79	900	1030	500
Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn	β	79	620	690	525
Ti-15Mo-5Zr-3Al	β	80	900	930	540
Ti-15Mo-3Nb-0.3O	β	82	1020	1020	490
Ti-35Nb-5Ta-7Zr	β	55	530	590	265
Ti-35Nb-5Ta-7Zr-0.4O	β	66	976	1010	450
* Ti-35Nb-13Ta-4.5Zr	β	65	400	420	325

*aleación no comercial.

Para comprender el hincapié que se pone en su investigación hoy en día, se ha de profundizar en ciertos conceptos relacionados con las aleaciones de tipo β .

Existen ciertos elementos que mejoran la estabilización de la fase β . Estos elementos pueden pertenecer a dos grupos diferentes. Por un lado, se encuentran los β -isomorfos y por otro, los β -eutectoides (segundo y primero desde la derecha en figura 1, respectivamente).

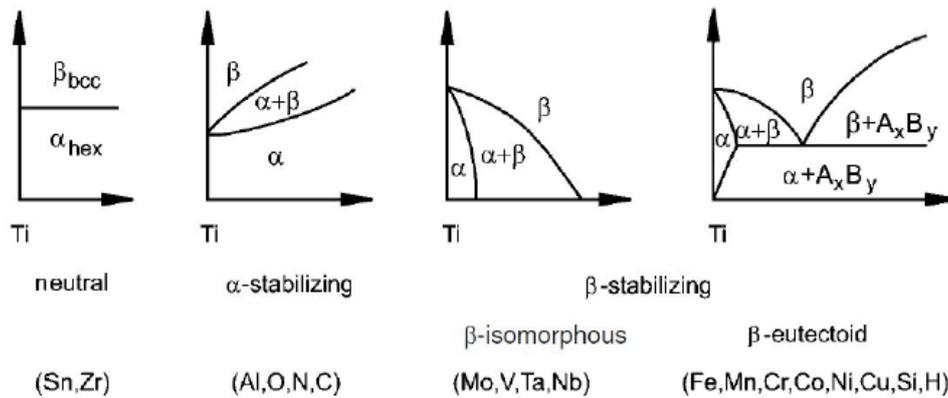


Figura 1. Diferentes tipos de diagramas de equilibrio de aleaciones de Ti. Aleación de Ti con un elemento neutral, α estabilizante, β estabilizante isomorfo y β estabilizante eutectoide, de izquierda a derecha [7].

El poder β -estabilizante de los elementos de una aleación (la intensidad con la que el elemento aleante induce la formación de fase β) puede determinarse mediante la ecuación 1, que determina el contenido de molibdeno equivalente:

$$[Mo]_{eq} = [Mo] + \frac{1}{5}[Ta] + \frac{1}{3.6}[Nb] + \frac{1}{2.5}[W] + \frac{1}{1.5}[V] + 1.25[Cr] + 1.25[Ni] + 1.7[Mn] + 1.7[Co] + 2.5[Fe] \quad (1)$$

Así, para que, en una aleación, elementos como el W o Nb tuviesen el mismo efecto estabilizador de fase β que el Mo, haría falta mayor cantidad de dichos elementos para obtener aleaciones β -Ti [11]. A priori, los elementos más convenientes para la obtención de aleaciones β -Ti serían aquellos que presentasen más poder β estabilizante.

No obstante, otra propiedad indispensable que ha de poseer la aleación para poder ser utilizada en implantología es un elevado nivel de biocompatibilidad. El éxito de la implantación depende totalmente de la reacción del cuerpo al implante, la cual nos indica la biocompatibilidad que presenta un biomaterial [12]. Conocer el efecto directo de un elemento de aleación es de vital importancia, ya que una mala resistencia a corrosión y al desgaste de un implante puede causar una liberación de iones metálicos en un medio agresivo como es el cuerpo humano, pudiendo dar lugar a reacciones inflamatorias, tóxicas y alérgicas. La problemática principal con respecto a la biocompatibilidad de los implantes actuales viene dada por los comunes problemas de trombosis, ya sea por coagulación de la sangre o por la adhesión de plaquetas a la superficie del biomaterial, y por la cápsula fibrosa que se forma alrededor de los biomateriales implantados en tejidos blandos [13,14].

Se ha demostrado que ciertos elementos con gran poder β -estabilizante, como el Mo, Fe, o Ni pueden dar lugar a procesos patológicos como los que se presentan en la tabla 2.

Sin embargo, elementos que, pese a tener un menor poder β -estabilizante, como por ejemplo el Ta o el Nb, presentan grandes propiedades biocompatibles, son extremadamente prometedores para la fabricación protésica. Entre esas propiedades destacan una citotoxicidad iónica baja in vitro, excelente biocompatibilidad in vivo, buena resistencia a corrosión y una osteocompatibilidad igual o incluso superior a la del titanio [15].

Tabla 2. Diferentes efectos perniciosos que conlleva la liberación de iones de los metales presentados en la tabla en el organismo [6].

Elemento	Biocompatible	Cancerígeno	Genotóxico	Mutagénico	Citotóxico	Alergeno	Propenso a la corrosión	otros*
Ti	Si	No	No	No	Medio	No	No	No
V	No	Si	Si	Si	Alto	Cuestionado	No	No
Cr	No	Cuestionado	Si	Si	Alto	Si	No	No
Mn	No	No	Si	No	Alto	No	Si	No
Fe	No	No	Si	Cuestionado	Medio	No	Si	No
Co	No	Si	Si	Si	Alto	Si	Si	Si
Ni	No	Si	Si	Si	Alto	Si	Si	Si
Cu	No	No	Si	Si	Alto	Si	Si	Si
Zr	Si	No	No	No	Bajo	No	No	No
Nb	Si	No	No	No	Bajo	No	No	No
Mo	No	Cuestionado	Si	Si	Bajo	Si	Si	Si
Ag	No	No	No	No	Alto	Si	No	Si
Ta	Si	No	No	No	Bajo	No	No	No
Pt	No	Si	Si	Si	Alto	Si	No	No
Au	Si	No	No	No	Alto	No	No	No
Al	No	No	Si	No	Bajo	No	No	Si
Zn	No	No	No	No	Alto	No	No	Si
Sn	Si	No	No	No	Bajo	No	No	Si

*Se refiere a otros problemas como por ejemplo efectos neuronales, hemólisis, etc.

Por otro lado, la rugosidad superficial es otro parámetro importante que considerar con respecto a la corrosión. Cuanto mayor sea esta, mayor será el área funcional del implante, lo que conlleva un aumento en la cantidad de corrosión que el implante sufre. El acabado superficial es, por ello, fundamental para mejorar la resistencia a corrosión y por consecuencia la biocompatibilidad del material [16].

A su vez, la resistencia al desgaste determina básicamente el tiempo de vida del implante. Si un implante tiene una mala resistencia al desgaste, se producirá un aflojamiento de la prótesis además de la liberación de partículas causada por la fricción, pudiendo causar una reacción en la zona del organismo donde se liberan [17].

La mala integración de la superficie del implante en el tejido óseo adyacente puede resultar también en un aflojamiento del implante, debido a la creación de la ya mencionada cápsula fibrosa, por ello se necesitan materiales con una superficie adecuada para mejorar la osteointegración [18].

Se puede concluir que los factores que juegan un rol fundamental para una buena osteointegración del implante son la química, la morfología y la rugosidad de su superficie.

La mejora de las características mecánicas en aleaciones β está relacionada con la variación de la composición y de las fases, y también con la microestructura de las aleaciones.

Como se ha mencionado previamente, el Ti presenta unas fases de no equilibrio o metaestables que pueden alterar las propiedades mecánicas de la aleación. La figura 2 representa la fase metaestable que se forma en la aleación en función de la temperatura y cantidad de aleante para aleaciones β y β' metaestables.

La martensita α' es aquella fase que se forma en lugar de α como resultado de una velocidad de enfriamiento rápida de la fase β desde alta temperatura. Esta puede existir en dos formas: en forma

de listones, únicamente en titanio con una pureza muy elevada o en aleaciones con una alta temperatura de transformación martensítica (M_s) o en forma acicular en aleaciones con gran cantidad de aleante. Su estructura cristalina es HCP y presenta valores de dureza y módulo elástico similares a los de la fase α .

Un incremento en la cantidad de elementos de aleación producirá una fase martensítica diferente a la martensita α' , de estructura cristalina ortorrómbica, conocida como martensita α'' . La estructura ortorrómbica de la martensita α'' se puede considerar como el paso intermedio entre la estructura BCC y la HCP. La fase α'' presenta una forma acicular. Sorprendentemente, la dureza y módulo elástico de la fase α'' son muy inferiores a los de α' o incluso β . Esta fase también se puede formar mediante la aplicación de fuerzas externas [8].

Otra fase metaestable que tener en cuenta es la fase ω . Se trata de un precipitado submicrométrico (imposible su observación a nivel óptico) que se forma al enfriarse la fase β . La fase ω se puede formar de dos maneras principalmente. La primera es de forma atérmica (ω_{ath}), la cual se forma de manera similar a la martensita, es decir, mediante enfriamiento rápido, pero a una concentración de soluto mucho mayor que ésta. La otra manera es de forma isotérmica (ω_{iso}), formada por envejecimiento de la fase β a temperaturas entre 200 y 500°C [6]. La fase ω también puede formarse mediante deformación plástica [8]. Es de gran interés el control de la precipitación de la fase ω debido a la drástica fragilización y endurecimiento cuando su volumen excede del 50%. Sin embargo, a cantidades de volumen inferiores de esta fase se puede conseguir un aumento de la resistencia manteniendo una buena ductilidad [6].

Cuando se supera un cierto umbral en cantidad de elementos de aleación β -estabilizantes (β_c), el enfriamiento rápido desde temperaturas por encima de la β -transus en la zona bifásica de $\alpha+\beta$ tiene como resultado la retención de fase β . La estructura que se forma mediante este procedimiento recibe el nombre de fase β metaestable, ya que el enfriamiento rápido evita la formación de la fase α , la cual se formaría en condiciones de equilibrio. La fase β retenida de esta forma tiene la propiedad de poder ser transformada a martensita α'' sometiéndola a cierto nivel de deformación plástica a temperatura ambiente. El contenido crítico de aleante β_c para retener el 100% de la fase β es diferente para cada aleación.

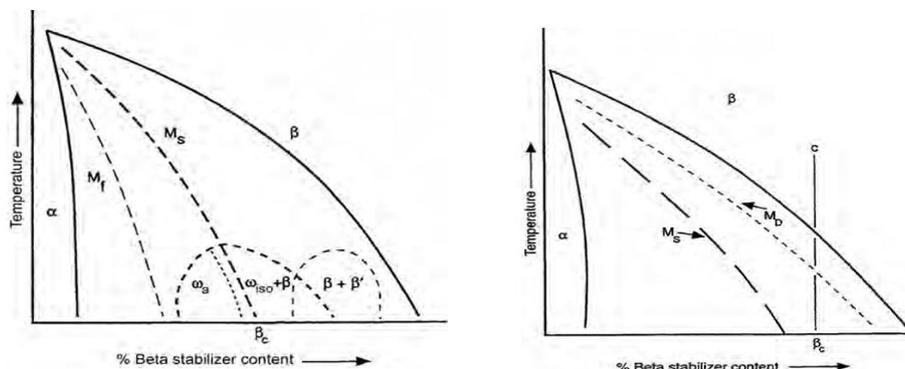


Figura 2. Diagramas de fases metaestables de aleaciones de Ti β , que muestran las fases formadas dependiendo de la temperatura y el contenido de elemento aleante [9].

Si la fase β metaestable está lo suficientemente estabilizada para evitar la formación de martensita o fase ω , esta experimenta una separación de fases en β y β' al someter la aleación a un tratamiento de envejecimiento entre los 200 y 500°C de temperatura. La fase β' ni es detectable ni produce un aumento en la dureza de la aleación, solamente ha de considerarse en caso de que se pretendiese someter la aleación a un tratamiento de envejecimiento, ya que la transformación a fase α tendría lugar en las posiciones donde se encontraba la fase β' , con lo que el endurecimiento de la aleación sería función de la cantidad de fase β' [6,9].

Tras el estudio de las fases metaestables del Ti, podemos comprender las ventajas que supone la fabricación de aleaciones mediante la estabilización de la fase β metaestable. Si se realiza un tratamiento térmico adecuado en el conformado, podremos reducir la cantidad de elementos de aleación β estabilizadores para conseguir la retención del 100% de la fase β . Este hecho es realmente importante ya que algunos elementos de aleación utilizados para el desarrollo de aleaciones de este tipo, como por ejemplo el Nb, el Ta o el Mo, presentan una densidad mucho mayor que la del Ti, por lo que se ha de minimizar su contenido en la aleación al máximo con el fin de conservar las propiedades mecánicas del Ti [6,8].

Para conseguir una aleación β metaestable ideal, se debe evitar la formación de otras fases metaestables o de fase α , por tanto, se ha de elegir un tratamiento térmico correcto, y a su vez añadir elementos de aleación β estabilizantes en la proporción óptima.

2.3. Ejemplos aleaciones β

Los elementos β estabilizantes con los que más se trabaja en la actualidad son principalmente el Nb, Ta y Mo. Además, elementos neutros como el Zr y Sn son de amplia utilización debido a su elevada biocompatibilidad. Algunas de las aleaciones más representativas son Ti-15Mo, Ti-13Nb-13Zr, Ti-12Mo-6Zr-2Fe, Ti-35Nb-5Ta-7Zr, y Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr, de las cuales las primeras tres ya han sido registradas para su uso comercial [5].

La familia de aleaciones Ti-Mo, pese a que el Mo no es un elemento completamente biocompatible, es una de las más extendidas y utilizadas, principalmente por su superior poder betágeno con respecto a otros elementos β estabilizadores más biocompatibles, como podemos observar en la ecuación del Molibdeno equivalente (ecuación 1) [19,20,21]. Además, la aleación Ti-15Mo tiene normas ASTM para su aplicación [21,22,23].

Por otro lado, el uso del Ta es restringido como elemento de aleación pese a su excelente biocompatibilidad, debido principalmente a su precio, su elevada densidad y su bajo poder betágeno en comparación con otros elementos [24]. Sin embargo, Zimmer® ha desarrollado una estructura conocida como *trabecular metal*, hecha de Ta puro con un 80% de porosidad, cuyo módulo elástico se acerca al del hueso esponjoso [25].

Las aleaciones Ti-Nb están siendo usadas por muchos autores debido a su bajo módulo elástico, excelente biocompatibilidad y por su memoria de forma [26].

Muy recientemente se viene proponiendo el uso de Fe, Cr, Mn y Sn como elementos aleantes para reducir la cantidad de Nb, Ta o Zr que se utiliza en las aleaciones β , con el fin de reducir el coste de

estas considerablemente. Ejemplos de estas nuevas aleaciones son Ti-Mn [27], Ti-Sn-Cr [28], Ti-Zr-Sn-Mo-Nb [29] y Ti-Nb-Fe [6].

La aleación de Ti β 100% de la cual se ha conseguido obtener el módulo de elasticidad más bajo es el Ti-35Nb-4Sn, siendo el valor de este 40 GPa, valor que se encuentra lejos del módulo elástico del hueso esponjoso (0.01-2GPa) [30].

2.4. Aleaciones Ti-Nb y Ti-Nb-X

Las aleaciones Ti-Nb son aquellas en las que el elemento de aleación β estabilizante principal es el Nb. Como ya se ha mencionado previamente, es un elemento de una biocompatibilidad excelente, que además es completamente soluble en Ti como demuestra su diagrama de fases que podemos observar en la figura 3 [6].

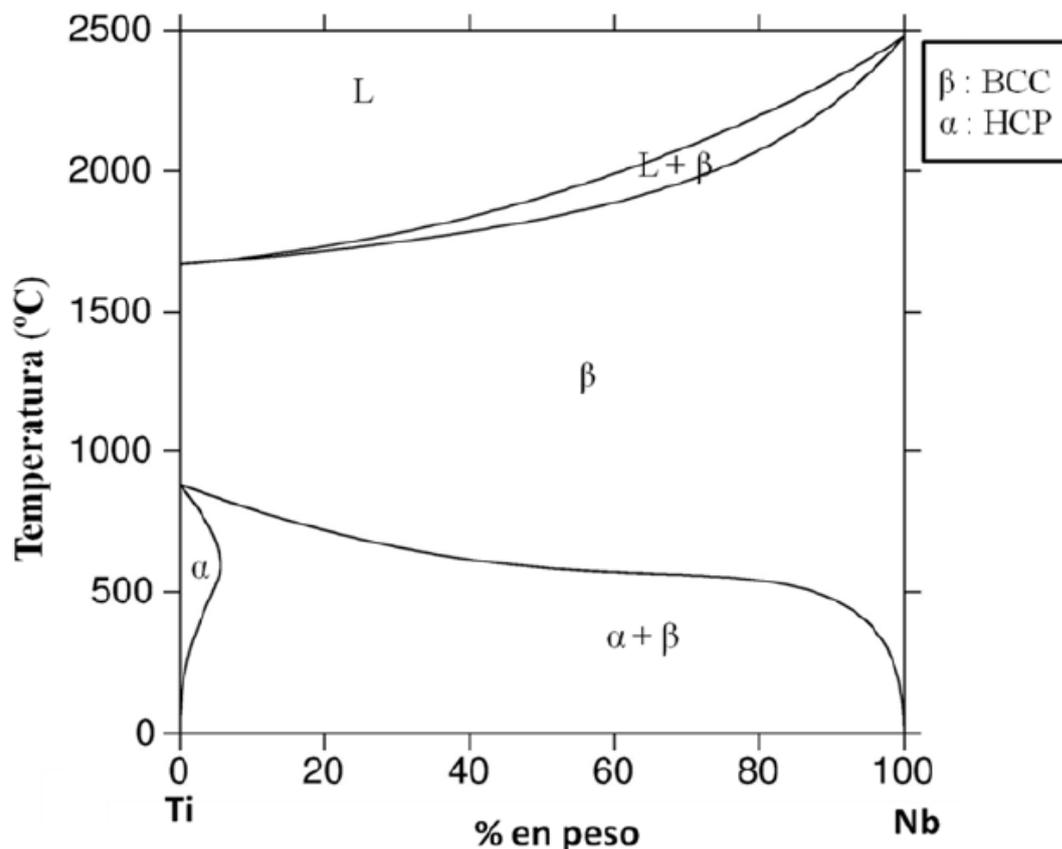


Figura 3. Diagrama de fases de la aleación Ti-Nb [6].

Lee et al. [31] han desarrollado una serie de aleaciones binarias de Ti-Nb con contenidos de Nb hasta el 35%. Descubrieron que las propiedades de las aleaciones dependían de su estructura cristalográfica, factor que a su vez está estrechamente relacionado con la cantidad de Nb que contienen las aleaciones. Las aleaciones con contenido de Nb menor o igual al 15 w.t.% presentaban una estructura martensítica de forma acicular, predominantemente de fase hexagonal α' . En las aleaciones que

contenían de un 17.5 a un 25 w.t.% de Nb predominaba una fase ortorrómbica α'' . A contenidos mayores del 30 w.t.% de Nb, la fase β de estructura equiaxial se retenía prácticamente en la totalidad de la microestructura de la aleación. Como la adición de Nb fomenta la formación de la fase β , podemos decir que el módulo elástico de la aleación se reduce cuanto más Nb se añada [32].

Las características mecánicas de la aleación dependerán también del tratamiento térmico aplicado. El uso de tratamientos térmicos con control de enfriamiento puede dar como resultado módulos elásticos mucho más cercanos a los del hueso [33]. Los tratamientos térmicos también pueden dar lugar a la formación de fases como α'' o ω , las cuales aumentan la resistencia de la aleación, pero disminuyen la ductilidad.

Las aleaciones β binarias de Ti-Nb son verdaderamente prometedoras para aplicaciones biomédicas debido a su maleabilidad, a un alto nivel de fuerza y resistencia, y a una biocompatibilidad y osteointegración in vivo excelente [34].

Es bastante común la adición de otros elementos a las aleaciones β de Ti-Nb. La adición de estos elementos, generalmente en pequeña cantidad, tiene como fin la mejora de alguna propiedad en concreto de la aleación.

Varios elementos distintos han sido añadidos a estas aleaciones Ti-Nb con el fin de la mejora de diferentes propiedades, con diferentes niveles de éxito. El uso de Pd permite la supresión del engrosamiento de la fase ω tras tratamiento térmico en aleaciones obtenidas por colada [35]. La adición de Sn disminuye el módulo elástico en gran medida, pero su contenido no ha de exceder el 10 w.t.% ya que por encima de ese porcentaje no permite la transformación de Ti- α a Ti- β [36]. El Ta aumenta la tensión superelástica de la aleación [37]. Sin embargo, un aumento de 5 w.t.% en una aleación del tipo Ti25Nb incrementa la formación de fase β de forma más significativa que la adición de un 5 w.t.% de Ta [33].

Un elemento con el que se está investigando desde hace relativamente poco tiempo es la Ag, con función de agente antibiótico. Pese a las grandes propiedades mecánicas, anticorrosión y microestructurales de las aleaciones Ti-Nb, estas no poseen ninguna propiedad contra la adhesión bacteriana o la inflamación que supone introducir el implante en el cuerpo del paciente. Es por ello por lo que se han empezado a desarrollar aleaciones ternarias Ti-Nb-Ag que para la evaluación de sus propiedades y comprobar su viabilidad en el ámbito biomédico. Ejemplos de estas nuevas aleaciones experimentales son Ti-26Nb-5Ag [38], y Ti-27.5Nb-XAg, donde X son diferentes concentraciones de plata (0.2, 0.7, 1.2 w.t.%) [34].

2.5. Adición de Ag para mejorar propiedades antibacterianas de la aleación

Otro de los grandes problemas que presentan las aleaciones empleadas en implantes dentales es, como ya se ha mencionado anteriormente, la periimplantitis. Esta afección es una de las causas más comunes de fallos de integración del implante e importantes molestias para los pacientes, además de suponer un elevado coste sanitario [39,40]. Las infecciones que derivan en esta inflamación son el resultado de la adhesión de biofilms o biopelículas de bacterias en la superficie del implante. Estos biofilms pueden obstruir la respuesta inmunitaria del organismo y negar la actividad de antibióticos sistémicos, además de dificultar en gran medida la osteointegración del implante [41].

Por esta razón, sería ideal otorgar a las aleaciones de β Ti empleadas en periodoncia una cierta capacidad antibacteriana manteniendo, al mismo tiempo, sus características mecánicas, físicas y químicas [38].

Se han realizado gran cantidad de trabajos sobre la modificación de la superficie y la capacidad de almacenar medicamentos y agentes antibióticos de los implantes de Ti con el fin de evitar o reducir en la medida de lo posible la formación de biofilms bacterianos [42]. Se ha investigado el efecto de la adición de agentes antibacterianos de origen orgánico, como por ejemplo el quitosano [43], gentamicina y vancomicina [44], y también con agentes de origen inorgánico, como los iones de Ag [45], Cu [46] y F [47]. Los agentes inorgánicos son verdaderamente prometedores para reducir la adhesión de biofilms bacterianos debido a sus superiores capacidades antibióticas y a las diferentes maneras de las que se puede trabajar con ellos, siendo posible su uso en aleaciones, láminas y recubrimientos [3].

El Cu es un agente bactericida contrastado, por ello muchos autores han trabajado en el desarrollo de aleaciones que incorporen este elemento para mejorar sus propiedades antibacterianas, sobre todo en aceros inoxidable. La adición de Cu a estos aceros ofrece una función antibacteriana potente, duradera y amplio espectro [48,49].

La Ag es el elemento verdaderamente prometedor como agente antibacteriano. Se ha demostrado que una adecuada concentración de Ag puede reducir en gran medida la adherencia y colonización bacteriana en la superficie de los implantes. Además, no tiene efecto negativo significativo sobre el desarrollo de células humanas como, por ejemplo, los osteoblastos [50,51]. Por esta razón se hace hincapié en el desarrollo de compuestos, aleaciones y técnicas que utilizan la Ag por encima del Cu, ya que este presenta un cierto nivel de citotoxicidad sobre las células humanas, además de ser mucho más propenso a la corrosión [15, 34]. Hay diferentes líneas de investigación sobre la Ag como agente antibacteriano, las cuales se expondrán a continuación con el fin de concluir cual sería la más apropiada a seguir.

Las aleaciones binarias Ti-Ag desarrolladas mediante pulvimetalurgia han demostrado tener un alto potencial a la hora de reducir la actividad bacteriana. Un contenido en Ag mayor del 3 w.t.% garantiza una fuerte y estable actividad antibacteriana contra la bacteria *Staphylococcus Aureus*, como se muestra en la figura 4. Además, según aumenta el contenido en Ag, la resistencia a la corrosión de la aleación mejora, aunque las propiedades mecánicas disminuyen gradualmente según se incrementa la cantidad de Ag [52]. Un porcentaje de Ag en la aleación de un 10 w.t.% ofrece las mejores propiedades mecánicas [53]. El problema de estas aleaciones binarias viene dado por su elevado módulo elástico, el cual se debe a la forma de la microestructura. La Ag no es un elemento β estabilizante, por tanto, la microestructura de la aleación Ti-Ag presenta principalmente fase α , aunque a partir del 10 w.t.% se forma también el compuesto intermetálico Ti_2Ag y, a partir del 20 w.t.%, finas partículas de Ag [52]. Al no ser completamente adecuadas las características mecánicas de la aleación para el desarrollo de implantes, se han investigado otras técnicas para el aprovechamiento de la Ag como elemento antibacteriano.

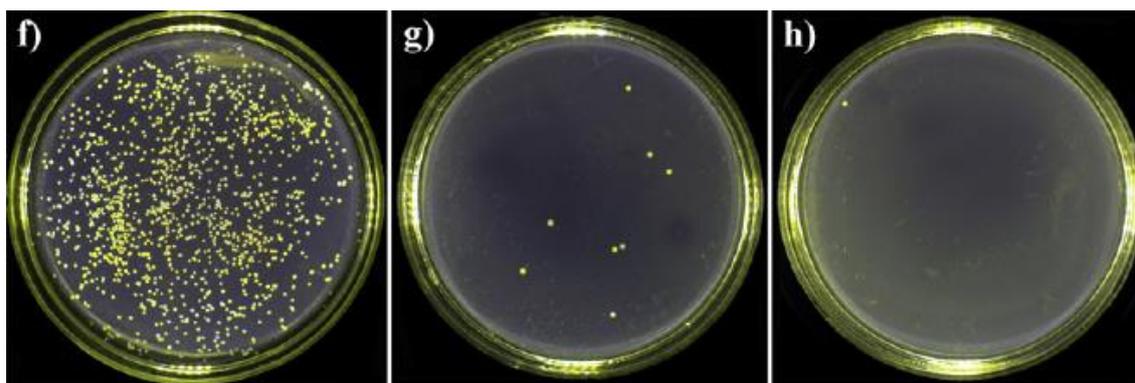


Figura 4. Cultivos celulares de bacterias en aleaciones de Ti-1Ag, Ti-3Ag, y Ti-5Ag, de izquierda a derecha. Se puede observar la capacidad bactericida de la plata, reduciéndose el tamaño de la colonia drásticamente con el aumento en Ag w.t.% [52].

Una de estas técnicas es el desarrollo de nanopartículas de plata (AgNPs) estabilizadas mediante diversos métodos para su aplicación en la zona de implantación, como se muestra en la figura 5. Mediante su aplicación en nanotubos de TiO₂, la creación de biofilms bacterianos se ve reducida en gran medida con respecto a las superficies no recubiertas de AgNPs, debido a la agresividad que presentan las AgNPs con el DNA y las mitocondrias de las bacterias [54, 55].

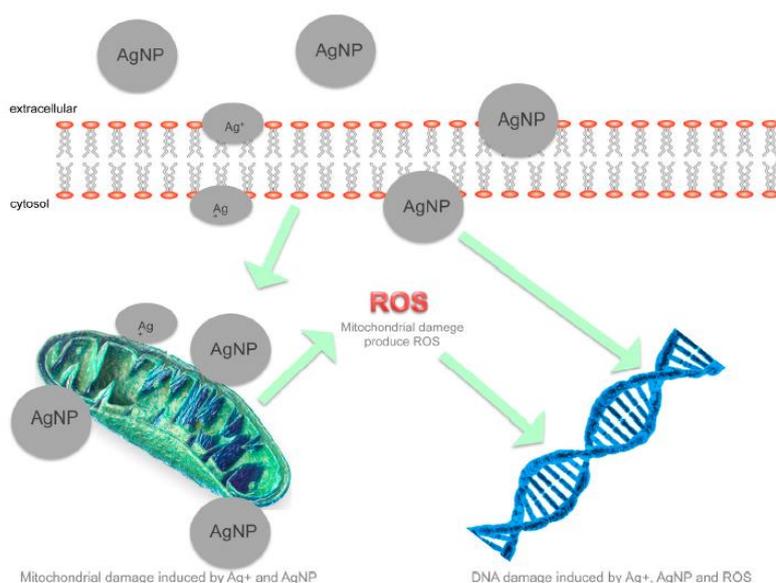


Figura 5. Se muestra el mecanismo bactericida de las AgNPs, donde las mitocondrias y el DNA resultan dañados. El daño en las mitocondrias produce ROS (especies reactivas de oxígeno, como por ejemplo peróxidos o radicales hidroxilos), las cuales son dañinas para el DNA bacteriano [54].

Otras técnicas que han ofrecido resultados interesantes son los recubrimientos, es decir, la creación de una estructura laminar basada en Ag sobre un determinado sustrato, en este caso el implante. Recubrimientos de Ti-Ag depositados mediante magnetron sputtering sobre sustratos de Ti han demostrado efectiva actividad antibacteriana a corto plazo, manteniendo esa capacidad de forma más moderada a medio y largo plazo. Además, estos recubrimientos de Ti-Ag, con el contenido adecuado

de Ag, presentan una mejorada migración y diferenciación osteoblástica, y una citotoxicidad muy baja [42]. Otra técnica utilizada con éxito es el tratamiento TIPS (target-ion induced plasma sputtering) sobre superficies nanoestructuradas de Ti, que garantizan la estabilidad y la correcta adherencia de la Ag en el constructo (figura 6). El recubrimiento 10Ag-TIPS-Ti, además de proporcionar un nivel de actividad antibacteriana superior contra *E. coli* y *S. aureus*, no exhibe un comportamiento citotóxico aparente [3]. El principal inconveniente que presentan este tipo de recubrimiento es la facilidad con la que se deterioran mediante su procesamiento y limpieza, y su mal comportamiento a fricción, la cual es inevitable cuando se introduce un implante en el organismo [34].

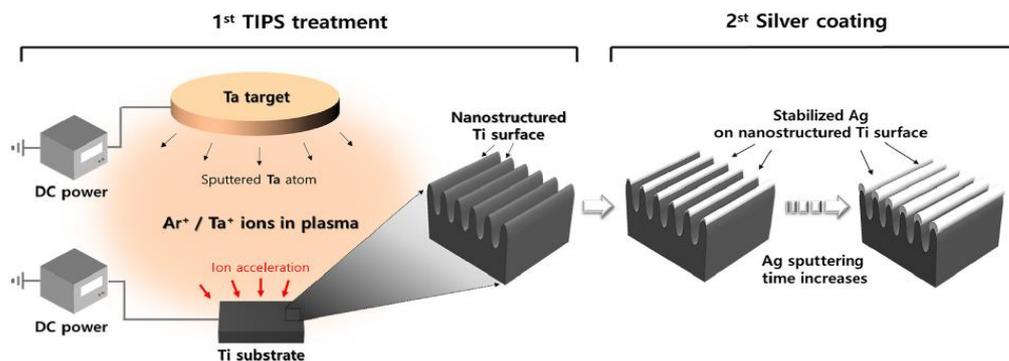


Figura 6. Proceso del tratamiento superficial TIPS. La cantidad de Ag depositada se puede controlar simplemente mediante el tiempo de sputtering al que se somete la superficie [3].

La solución a los problemas que presentan las aleaciones binarias Ti-Ag y los recubrimientos pueden tener su solución en aleaciones ternarias de Ti β con un elemento β estabilizante de alta biocompatibilidad, como el Nb, con la adición de un pequeño w.t.% de Ag para mejorar el comportamiento antibacteriano de la aleación, manteniendo unas características mecánicas que se acerquen en la medida de lo posible a las del hueso humano. Existen pocos trabajos que demuestren la capacidad de estas aleaciones de desempeñar las funciones deseadas en el implante, ya que se trata de una línea de investigación bastante novedosa.

Algunos de estos trabajos son las ya mencionadas aleaciones experimentales de Ti-26Nb-5Ag [38], y Ti-27.5Nb-XAg, donde X son diferentes concentraciones de plata (0.2, 0.7, 1.2 w.t.%) [34], ambas β metaestables. El w.t.% elegido de Nb se justifica con ser la cantidad que da a la aleación mejor resistencia mecánica, biocompatibilidad, y resistencia a la corrosión. Un w.t.% de 0.7 en la aleación Ti-27.5Nb ofrece los mejores resultados frente a la proliferación de las bacterias *E. coli* y *S. aureus*, resultando la tasa antibacteriana (cantidad de bacterias en el cultivo de la muestra con respecto al cultivo de control) casi del 100% [34]. Estas aleaciones presentan una problemática que viene dada por su microestructura, en la que aparecen, a parte de la fase β metaestable, una cantidad considerable de fase α'' ortorrómbica y de fase ω , las cuales pueden afectar a las características de ductilidad y aumentar el módulo elástico.

Es por ello por lo que hemos elegido para el proyecto una cantidad de Nb del 35 w.t.%, para mejorar la formación de fase β metaestable y evitar las fases α'' y ω . Las propiedades de la aleación respecto a biocompatibilidad y resistencia a la corrosión deberían ser excelentes, que pese a no ser tan buenas como las de la aleación con un 27.5 w.t.%, deberían ser más que suficientes, además de proporcionar un menor módulo elástico en las aleaciones.

CAPÍTULO 3. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

El trabajo se dividirá en 5 fases diferenciadas. Cada una de estas fases tiene como fin alcanzar los objetivos específicos previamente planteados. El cumplimiento de estos objetivos específicos nos permitirá alcanzar el objetivo principal del trabajo, es decir, determinar el efecto de la adición de diferentes porcentajes de Ag en aleaciones de Ti35Nb.

- Fase 1: Obtención de las muestras mediante técnicas de pulvimetalurgia.
- Fase 2: Caracterización mecánica de las muestras
- Fase 3: Caracterización microestructural de las muestras
- Fase 4: Estudio de la resistencia a la corrosión de las muestras
- Fase 5: Estudio de liberación de iones de las muestras

Dentro de estas fases se llevarán a cabo las tareas necesarias para llegar al objetivo que plantea cada una de ellas.

3.1. Fase 1: Obtención de las muestras mediante técnicas de pulvimetalurgia.

El objetivo de la fase 1 es la obtención de las aleaciones propuestas para el estudio (Ti-35Nb-2Ag, Ti-35Nb-4Ag, Ti-35Nb-6Ag) por mezcla elemental de polvos mediante técnicas de pulvimetalurgia. En esta fase se pueden diferenciar varias subfases o actividades necesarias para llegar a ese objetivo, las cuales son:

- Elección y caracterización de polvos
- Cálculo de la masa a utilizar de cada elemento
- Mezclado de los polvos
- Compactación de las muestras
- Caracterización de las muestras en verde
- Sinterización de los productos de compactación
- Caracterización de los sinterizados

3.1.1. Elección y caracterización de polvos

La elección de los polvos para la fabricación de nuestras aleaciones dependerá de varios parámetros, los cuales son el tamaño y morfología de la partícula, la distribución del tamaño de partícula y la pureza del polvo. Se elegirá por tanto el distribuidor que nos ofrezca el producto que se adapte mejor a nuestras necesidades.

El Nb es un elemento muy refractario. Por tanto, una propiedad fundamental que han de cumplir las partículas de polvo de Nb es que han de ser de tamaño considerablemente menor que las partículas de los polvos de Ti, para favorecer la difusión lo máximo posible [56].

Tras la recepción de las materias primas provenientes de los distribuidores, se procederá a realizar un análisis de la morfología y el tamaño de las partículas mediante SEM (*Scanning Electron Microscope*).

3.1.2. Cálculo de la masa a utilizar de cada elemento

Para calcular la cantidad necesaria de cada elemento para cada aleación, debemos conocer en primera instancia la densidad de cada uno de esos elementos para obtener la de la mezcla, además del número de muestras a obtener y sus dimensiones. Se trabajará con tres aleaciones diferentes, las cuales difieren en contenido de Ti y Ag, manteniendo constante el contenido de Nb.

La densidad relativa teórica de la mezcla se obtendría mediante la ecuación 2, donde ρ_i es la densidad teórica de cada elemento utilizado en la aleación y $\%w_i$ es el porcentaje en peso de cada elemento utilizado en la aleación.

$$\rho_{rt} = \frac{100}{\frac{\%w_{Ti}}{\rho_{Ti}} + \frac{\%w_{Nb}}{\rho_{Nb}} + \frac{\%w_{Ag}}{\rho_{Ag}}} \quad (2)$$

Una vez obtenida la densidad relativa teórica de la mezcla, podremos calcular la masa de mezcla necesaria para conformar las muestras. Las dimensiones teóricas de las probetas serán de 30x12x5 mm, siendo su volumen teórico 1800 mm³. Para el cálculo de la masa de las probetas se considerará la existencia de un 10% de porosidad de forma, por cual se utilizará la ecuación 3, en la que V es el volumen teórico de la probeta y 0,9 representa el porcentaje de material macizo dentro de ese volumen.

$$masa\ flexion = 0,9 * V * \rho_{rt} \quad (3)$$

Se realizarán 5 probetas de cada tipo de aleación, por lo que multiplicando este número por la masa teórica de la probeta obtendremos la masa total de mezcla que necesitaremos para fabricar las muestras. Finalmente, según el porcentaje en peso de cada elemento en la aleación, podremos calcular la masa necesaria de cada elemento para la mezcla de polvos. En la tabla 3 se presentan los cálculos de la masa necesaria de cada elemento utilizando las fórmulas mencionadas anteriormente.

Tabla 3. Recolección de los valores de diversos parámetros necesarios para llegar finalmente a la masa necesaria de cada elemento para la fabricación de 5 probetas de cada aleación.

Aleación	Elementos	Densidad	% peso	Densidad relativa de la mezcla (g/cm ³)	Masa Flexión (g)	Cantidad de probetas	Masa de mezcla (g)	Masa de elemento (g)
Ti35Nb2Ag	Ti	4,507	63,000	5,479	8,875	5	44,377	27,957
	Nb	8,570	35,000					15,532
	Ag	10,500	2,000					0,888
Ti35Nb4Ag	Ti	4,507	61,000	5,556	9,000	5	45,001	27,451
	Nb	8,570	35,000					15,750
	Ag	10,500	4,000					1,800
Ti35Nb6Ag	Ti	4,507	59,000	5,635	9,129	5	45,644	26,930
	Nb	8,570	35,000					15,975
	Ag	10,500	6,000					2,739

3.1.3. Mezclado de los polvos

Una vez calculada la masa necesaria de cada elemento, realizaremos la mezcla de polvos en una atmósfera cerrada, debido a la enorme capacidad reactiva del Ti. Habiendo pesado la cantidad de elemento para cada aleación en una balanza, se añadirán estas cantidades en tres recipientes de plástico, cada uno correspondiente a una aleación diferente. Además, se añadirán unas pequeñas bolas de acero inoxidable antes de sellar los recipientes, para llevar a cabo el mezclado de los polvos mediante una túbula. Los polvos se mezclarán durante un tiempo de 45 minutos para asegurar su homogenización.

3.1.4. Compactación de las muestras

Para la compactación de las mezclas de polvos se utilizará una prensa universal. Las mezclas se introducirán en una matriz de compactación de probetas de flexión, la cual se someterá a una determinada fuerza de compresión una vez la mezcla de polvos que corresponda a cada probeta haya sido introducida en esta. La fuerza aplicada a las muestras aumentará a velocidad constante hasta que se alcance una tensión máxima de 600 MPa, momento a partir del cual se mantendrá la fuerza máxima durante 15 s. Al final de este proceso obtendremos lo que se denomina piezas 'en verde'.

3.1.5. Caracterización de las muestras en verde

Una vez obtenidos los compactos en verde, se procederá a la recopilación de sus valores de masa y de sus características dimensionales, para poder calcular los parámetros de volumen en verde y densidad en verde. Tras ello podremos obtener la porosidad en verde mediante la ecuación 4, donde ρ_v es la densidad en verde y ρ_r es la densidad relativa teórica del material.

$$\% \text{ porosidad verde} = \left(1 - \frac{\rho_v}{\rho_r}\right) * 100 \quad (4)$$

A partir de este parámetro se calculará el porcentaje de porosidad promedio de cada aleación en verde. También se obtendrá a partir de la densidad en verde de las probetas la densidad promedio de cada aleación en verde.

3.1.6. Sinterización de los productos de compactación

La forma de llevar a cabo la sinterización de nuestros compactos definirá la microestructura y, por tanto, las características mecánicas de nuestras aleaciones. Es por ello por lo que se han de seleccionar los parámetros adecuados para obtener los resultados que se desean.

El primer parámetro importante es la atmósfera en la que tendrá lugar el tratamiento térmico. El Ti es un elemento que presenta un alto nivel de reactividad, con una elevada tendencia a formar óxidos. Por ello necesitaremos emplear un horno de alto vacío para obtener una atmósfera inerte. Se mantendrá una atmósfera de $5 \cdot 10^{-4}$ milibares durante el proceso de sinterización [57].

Otros parámetros de vital importancia son la temperatura y el tiempo de tratamiento. En primer lugar, debemos tener en cuenta que el Ti presenta una transformación alotrópica a los 882°C , por lo que la temperatura de la muestra ha de ser la misma en todo su volumen para que haya un cambio de fase homogéneo. Por otro lado, tomaremos como temperatura máxima del proceso 1250°C , ya que la temperatura de sinterización más común para aleaciones Ti-6Al-4V es de 1260°C [58]. Respecto al tiempo de tratamiento, se aumentará la temperatura hasta los 750°C a una velocidad de $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, para mantenerla durante un tiempo de 30 min con el fin de conseguir una transformación de fase homogénea en la muestra. Tras este periodo, se aumentará la temperatura a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a los 1250°C , temperatura a la que se mantendrá el horno durante un periodo de 3 horas. Finalmente, el enfriamiento se llevará dentro del horno a una velocidad de enfriamiento natural tras el apagado de las resistencias de este. En la figura 7 se presenta el ciclo de sinterización propuesto, de manera gráfica.

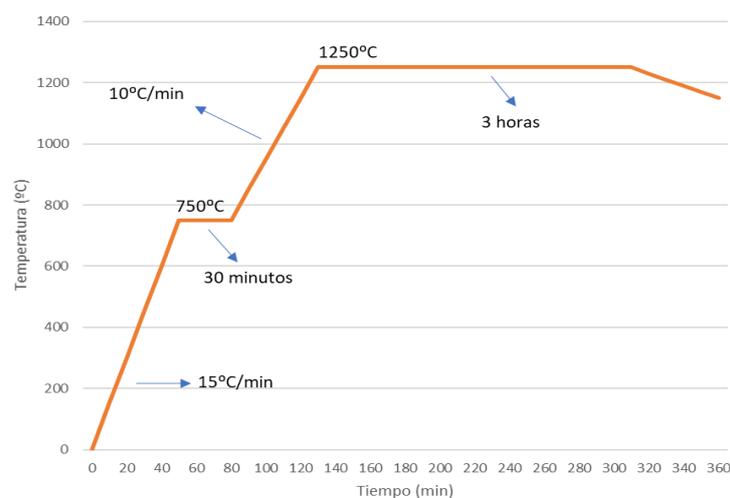


Figura 7. Curva de sinterización que describe visualmente los parámetros de temperatura y tiempo propuestos.

3.1.7. Caracterización de los sinterizados

Tras la obtención de los productos de sinterización, se procederá a comprobar el cambio en sus dimensiones (contracción) y masa, y a estudiar la porosidad y densidad real de las aleaciones mediante el método de Arquímedes.

Para el método de Arquímedes se tomarán tres valores de masa de cada muestra: masa en seco de la muestra tras sinterización (M_{sec}), masa de la muestra saturada de agua sumergida (M_{ss}) y masa de la muestra saturada de agua en aire (M_{sa}). Con estos tres parámetros y la densidad relativa teórica de cada aleación podremos obtener el valor de los siguientes volúmenes: volumen teórico (V_t), volumen exterior, volumen de porosidad abierta y volumen de porosidad cerrada. El volumen exterior viene dado por la ecuación 5,

$$V_e = M_{sa} - M_{ss} \quad (5)$$

el volumen de porosidad abierta por la ecuación 6,

$$V_{pa} = M_{sa} - M_{sec} \quad (6)$$

y finalmente el volumen de porosidad cerrada por la ecuación 7:

$$V_{pc} = V_e - V_t - V_{pa} \quad (7)$$

Las ecuaciones 8, 9 y 10 nos permitirán, mediante los valores obtenidos anteriormente, calcular el porcentaje de porosidad abierta, porcentaje de porosidad cerrada y densidad experimental, respectivamente.

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

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

$$\rho_e = \frac{M_{sec}}{V_e} * 100 \quad (10)$$

3.2. Fase 2: Caracterización mecánica de las aleaciones

Tras la sinterización de las muestras se procederá a su caracterización. En la fase 2 se estudiarán las características mecánicas de las aleaciones, y se extraerán las muestras necesarias para caracterizaciones posteriores. Para la caracterización mecánica de las muestras se desarrollarán las siguientes actividades o ensayos:

- Estudio del módulo elástico mediante técnica de excitación por impulso
- Ensayos de flexión a tres puntos
- Ensayos de microtracción
- Ensayos de flexión en voladizo

3.2.1. Estudio del módulo elástico mediante técnica de excitación por impulso

La técnica de excitación por impulso tiene como fin la obtención del módulo elástico de nuestras aleaciones de forma no destructiva, basándose en la respuesta acústica que emite la muestra tras recibir un leve impacto. Las frecuencias de vibración de cada material contenidas en la respuesta acústica al impacto son proporcionales a los módulos elásticos de los materiales. Por tanto, conociendo masa, dimensiones y frecuencia de vibración de las muestras, podremos calcular fácilmente mediante este procedimiento su módulo elástico, módulo de cizalladura y coeficiente de Poisson.

Se someterán a este ensayo la totalidad de las muestras de cada aleación al ser un ensayo no destructivo, con el fin de obtener un tamaño muestral lo mayor posible para determinar los parámetros mencionados anteriormente de forma precisa.

3.2.2. Ensayos de flexión a tres puntos

El primer ensayo destructivo para la caracterización mecánica será el de flexión a tres puntos, ya que las muestras han sido conformadas con unas dimensiones de 30x12x6 mm, específicas para este ensayo (probetas de flexión). El ensayo de flexión a tres puntos consiste en aplicar una fuerza que aumenta de forma progresiva sobre una muestra biapoyada sobre dos soportes hasta que esta rompa, según indica el esquema de la figura 8.

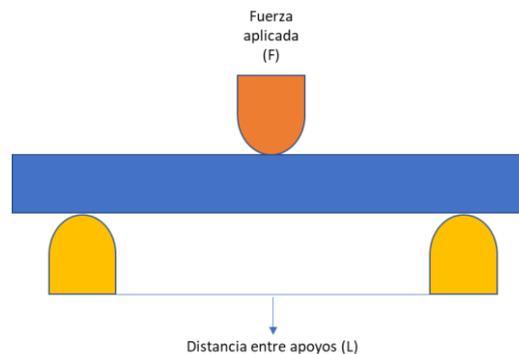


Figura 8. Esquema del ensayo de flexión a tres puntos. La muestra se apoya en dos soportes separados por una distancia L y se le aplica una determinada fuerza F que aumenta progresivamente hasta su rotura.

De estos ensayos se obtendrán los valores de fuerza y desplazamiento, a partir de los cuales podremos calcular la tensión y la deformación que han tenido lugar en cada momento del ensayo hasta la rotura. La tensión la calcularemos mediante la ecuación 11, donde L se corresponde con la longitud entre apoyos, b con el ancho de la muestra, h con el espesor de la muestra y F con la fuerza aplicada.

$$\sigma_{flexión} = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (11)$$

La deformación la calcularemos utilizando la ecuación 12, donde L se corresponde con la longitud entre apoyos, h con el espesor de la muestra y D con el desplazamiento o flecha.

$$\varepsilon_{flexión} = \frac{6Dh}{L^2} \quad (12)$$

Finalmente, se obtendrán los valores de tensión, desplazamiento y deformación máximos, para poder comparar nuestras aleaciones entre sí y con aleaciones similares de la bibliografía.

Someteremos a este ensayo cuatro de las cinco probetas de cada aleación, las cuales deberían romper por su zona central. Esas mitades de probeta se utilizarán para caracterizaciones posteriores. La quinta probeta será reservada para el ensayo de microtracción.

3.2.3. Ensayos de microtracción

Un ensayo de tracción consiste en la aplicación de dos fuerzas en sentido opuesto sobre una sección de la muestra. Un ensayo de microtracción es simplemente un ensayo de tracción en el que las muestras estudiadas son de muy pequeño tamaño. Los parámetros que obtendremos de este procedimiento son, como en el ensayo de flexión a tres puntos, la fuerza ejercida y el desplazamiento que sufre la muestra a lo largo del tiempo hasta su rotura. Usando estos parámetros calcularemos los valores de tensión y de deformación de la muestra. Obtendremos la tensión mediante la ecuación 13, donde F es la fuerza aplicada y S es la sección o superficie sobre la que se aplica la fuerza.

$$\sigma_{tracción} = \frac{F}{S} \quad (13)$$

La deformación la calcularemos utilizando la ecuación 14, donde L es la longitud inicial de la muestra y ΔL es el cambio de longitud que ha sufrido la muestra.

$$\varepsilon_{tracción} = \frac{\Delta L}{L} \quad (14)$$

Utilizaremos para este ensayo una probeta de cada aleación, reservada anteriormente. Se prepararán tres probetas de microtracción de cada probeta de flexión, siendo sometidas inicialmente a un proceso de fresado en el que se reducirá su espesor en la zona central, para después realizar cortes siguiendo la dirección que se presenta en la figura 9, obteniendo así las probetas de tracción. Los parámetros del proceso se concretarán en el apartado 3 de la fase 2 del capítulo de Materiales y Métodos.

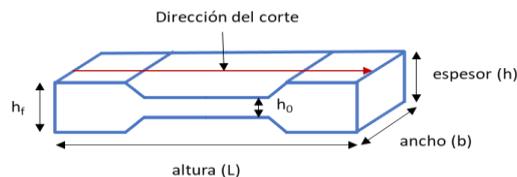


Figura 9. Ilustración de la morfología de las probetas de flexión, indicando la forma en la que se realizan tanto la reducción de espesor como los cortes necesarios para los ensayos mecánicos.

3.2.4. Ensayos de flexión en voladizo

El ensayo de flexión en voladizo consiste en la aplicación de una fuerza sobre el extremo de una muestra apoyada y sujeta en el otro extremo, según representa la figura 10.

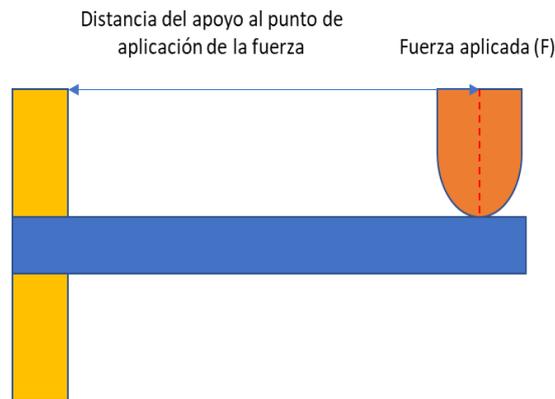


Figura 10. Esquema del ensayo de flexión en voladizo, en el que se aplica una fuerza en un extremo de la muestra sujeta en el otro extremo.

Se obtendrán como en los dos ensayos anteriores los valores de fuerza aplicada y el desplazamiento a lo largo del tiempo hasta la rotura de la muestra. Con esos valores se calculará la tensión ejercida sobre la muestra mediante la ecuación 15, donde L se corresponde con la distancia entre el punto de aplicación de la fuerza y el apoyo, b con el ancho de la muestra, h con el espesor de la muestra y F con la fuerza aplicada.

$$\sigma_{flexión\ voladizo} = \frac{6FL}{bh^2} \quad (15)$$

Para este ensayo se tomarán tres mitades de muestra provenientes del ensayo de flexión a tres puntos, una de cada aleación, las cuales deberán tener al menos una altura de 12 mm. De estas mitades se obtendrán cortes de las dimensiones adecuadas de la manera que se indica en la figura 11.

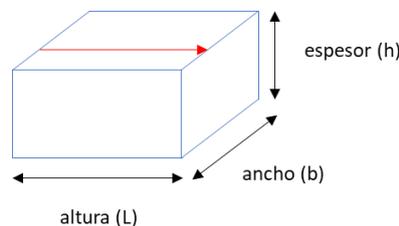


Figura 11. Mitad de probeta proveniente del ensayo de flexión a tres puntos. La línea roja indica la dirección en la que se realizarán los cortes para obtener las probetas de flexión en voladizo.

3.3. Fase 3: Caracterización microestructural de las muestras

La fase 3 se realizará de forma paralela a la fase 2, una vez obtenidas las mitades de muestras de los ensayos de flexión a tres puntos. Se utilizarán en total tres mitades de muestras, una de cada aleación. El fin principal de la fase 3 es el análisis de la microestructura de las aleaciones. Las muestras serán sometidas a tres técnicas de análisis microestructural expuestas a continuación. Para una correcta caracterización, es necesario disponer de una superficie pulida y libre de impurezas, por lo que se deberá realizar una preparación metalográfica de las muestras de la manera que se indica en la fase 3 del capítulo de Materiales y Métodos.

3.3.1. Determinación de las fases mediante difracción de rayos X (DRX)

Para determinar que fases se han formado en la aleación se llevará a cabo un estudio de difracción de rayos X. Para ello se empleará un difractógrafo de rayos X, que hará un barrido de 30 a 90° en la dirección del haz, desplazándose 0,02° cada 5s.

3.3.2. Delimitación de las fases y determinación de la orientación cristalina mediante EBSD

Para la delimitación de las fases y determinación de la orientación cristalina se utilizará un detector de electrones retrodispersados difractados (EBSD). El estudio se realizará a los aumentos necesarios para que la zona de la que se toman las imágenes contenga de 100 a 200 granos. De los resultados de este ensayo podremos obtener una confirmación visual de la situación de las fases en la muestra, además de la delimitación concreta de los granos y la orientación cristalina de las fases presentes en ellos.

3.3.3. Caracterización microestructural de las aleaciones mediante SEM

Para la caracterización química de las muestras se analizarán las muestras a distintos aumentos para mediante la técnica de espectroscopía de energías dispersivas de rayos X o EDS (*Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*). Se realizarán también mapeos, estudios puntuales y de línea a los aumentos necesarios en zonas de interés con el fin de conocer la composición de la aleación y la distribución de sus elementos. Se obtendrán también imágenes a distintos aumentos según necesidad mediante detector de electrones secundarios (SE, *Secondary Electron detector*) y detector de electrones retrodispersados (BSE, *BackScattered Electron detector*). Se utilizarán ambas técnicas ya que, pese a que SE ofrece una mejor resolución en las imágenes obtenidas, BSE permite una mejor discriminación de las fases en la superficie estudiada, ya que este es sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes en ella.

3.4. Fase 4: Estudio de la resistencia a la corrosión de las aleaciones

Como parte de la caracterización química de las muestras se someterán a ensayos de corrosión nueve mitades de muestra provenientes de los ensayos de flexión a tres puntos, tres de cada aleación. Para la realización del estudio de manera correcta se necesitan muestras con una superficie lisa y pulida, por ello se ha de hacer una preparación metalográfica de las muestras de la forma que se indica en la fase 3 del capítulo de Materiales y Métodos. Las actividades que se realizarán en la fase 4 para la determinación de la resistencia a la corrosión de las aleaciones son:

- Determinación del OCP (*Open Circuit Potential*) o potencial a circuito abierto
- Análisis de curvas potenciodinámicas
- Obtención de la velocidad de corrosión

Para llevar a cabo los anteriores procedimientos se utilizarán tres electrodos, donde el de referencia será de Ag/AgCl, el contraelectrodo será de Pt, y el electrodo de trabajo será nuestra muestra, los cuales se encontrarán sumergidos en un electrolito cuya composición se determina en la fase 3 del capítulo de Materiales y Métodos.

3.4.1. Determinación del OCP (*Open Circuit Potential*) o potencial a circuito abierto

El potencial a circuito abierto se puede definir como la diferencia de potencial eléctrico entre dos electrodos en ausencia de corriente externa. La obtención de este parámetro es importante ya que nos permite obtener una idea inicial de la resistencia a la corrosión de nuestras aleaciones. Comparando los valores de OCP obtenidos podremos valorar la nobleza de cada aleación en el electrolito elegido. Para la determinación del OCP se realizará en primer lugar una limpieza catódica (aplicando -1V durante 300s) para posteriormente registrar el potencial del circuito durante 30 minutos (tiempo que necesita el circuito para su estabilización). El valor de OCP que utilizaremos será el promedio de los valores de potencial registrados los últimos 300s.

3.4.2. Análisis de curvas potenciodinámicas

Una curva de polarización potenciodinámica relaciona la densidad de corriente i (en A/cm^2) y el potencial E (en V). La densidad de corriente relaciona a su vez la corriente medida I (en A) con la superficie del electrodo de trabajo (en cm^2). Una curva potenciodinámica consta de varias regiones principales (activa, pasiva y transpasiva).

De estas curvas se obtendrán tres parámetros fundamentales para analizar la resistencia a la corrosión de las aleaciones: El potencial de corrosión (E_{corr}), el cual es el potencial de equilibrio entre el electrodo de referencia y el de trabajo, la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), es decir, el valor de la densidad de corriente en el potencial E_{corr} , y la resistencia a la polarización (R_p), la cual se define como la pendiente de la curva potenciodinámica ($\Delta E/\Delta i$) en potenciales próximos al de equilibrio. En la figura 12 podemos observar la representación gráfica de una curva potenciodinámica.

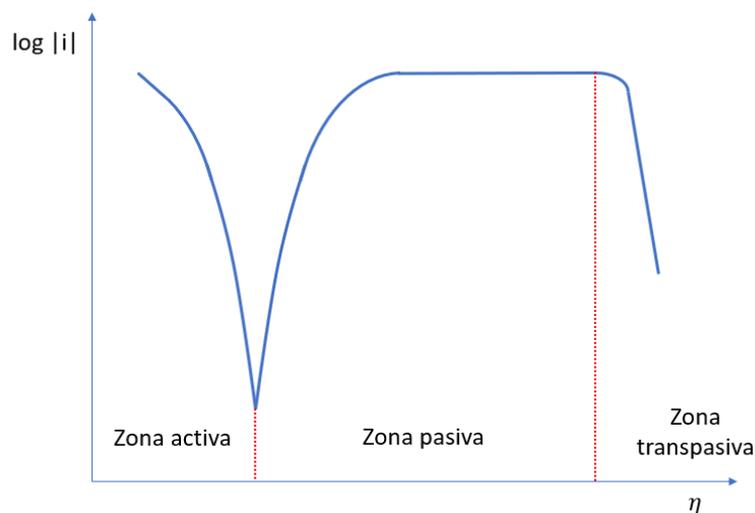


Figura 12. Curva de polarización potenciodinámica, en la que se pueden distinguir diferentes zonas: activa, pasiva y transpasiva.

Para el estudio de la curva potenciodinámica se empezará desde el valor del OCP hasta llegar a -1 V (zona catódica) y después desde -1 V a 1,5 V (zona anódica), a una velocidad de barrido de 0,002 V/s.

3.4.3. Obtención de la velocidad de corrosión

Este parámetro será obtenido mediante el valor de i_{corr} calculado a partir de la curva potenciodinámica. La velocidad de corrosión nos dirá la cantidad de materia perdida por unidad de tiempo debido al ataque químico, y tendrá unidades de $\mu\text{m/año}$.

3.5. Fase 5. Estudio de liberación de iones de las aleaciones.

Para completar la caracterización química de las aleaciones, nueve mitades de probetas (tres de cada aleación), provenientes del ensayo de flexión a tres puntos se someterán a un ensayo de liberación de iones en medio de saliva artificial. Se realizará una preparación metalográfica de estas muestras de la manera que se indica en la fase 3 del apartado de Materiales y Métodos.

Las muestras serán incubadas a una temperatura que emula la del cuerpo humano en una disolución en saliva artificial, cuya composición se detalla en el apartado la fase 5 de Materiales y Métodos.

Los objetivos principales de esta fase son la cuantificación de los elementos de aleación liberados y la determinación de las fases microestructurales más atacadas por la disolución de saliva artificial. Para conseguir estos objetivos se llevarán a cabo las siguientes actividades:

- Análisis de la liberación de iones en disolución de saliva artificial
- Estudio microestructural de la superficie en contacto con la disolución mediante SEM

3.5.1. Análisis de la liberación de iones en disolución de saliva artificial

Las muestras previamente sometidas a preparación metalográfica sumergidas en la disolución de saliva artificial serán incubadas durante 30 días en una estufa a una temperatura de 37°C . Trascurrido ese tiempo, se analizará las disoluciones en las que se encontraban las muestras mediante la técnica de ICP-OES (Combinación de plasma de acoplamiento inductivo y un espectrofotómetro de emisión óptico), obteniendo las concentraciones de los iones liberados de cada elemento de la aleación.

3.5.2. Estudio microestructural de la superficie en contacto con la disolución mediante microscopía óptica y SEM

Una vez terminada la incubación de las muestras, se elegirán tres mitades de probeta, una de cada aleación, para ser estudiadas en microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido, con el objetivo de determinar qué fase o fases microestructurales han sufrido un mayor desgaste por la acción de la disolución de saliva artificial.

CAPÍTULO 4. MATERIALES Y MÉTODOS

Siguiendo la planificación de la investigación propuesta en el capítulo anterior se expone a continuación la metodología a seguir y los materiales a utilizar para lograr el objetivo principal del trabajo. Este capítulo se divide en cinco fases, al igual que el de Planificación de la Investigación.

4.1. Fase 1: Obtención de las muestras mediante técnicas de pulvimetalurgia.

4.1.1. Elección y caracterización de polvos

Los distribuidores elegidos para la obtención de los polvos con los que fabricar nuestras aleaciones son Atlantic Equipment Engineers para Ti y Nb, y Alfa Aesar para Ag.

Con el fin de lograr una difusión adecuada del Nb en Ti, hemos elegido polvos de Nb con un tamaño de partícula de 1 a 5 μm y polvos de Ti -325 mesh, medida equivalente a 44 μm . El tamaño del polvo de Ag se encuentra entre 0,6 y 2 μm , aunque el tamaño de las partículas de Ag no es de gran relevancia debido a que no debería haber problemas en su difusión durante la sinterización al no ser un elemento refractario.

Se lleva a cabo una granulometría mediante un equipo de difracción láser Mastersizer 2000 de Malvern Instruments, haciendo uso del accesorio Hydro 2000SM para dispersar la muestra en agua. Gracias a este procedimiento podemos constatar si el tamaño de partícula indicado por el fabricante se corresponde con el de las partículas de los polvos que se nos han entregado.

Los resultados de la granulometría vienen reflejados en la tabla 4. Podemos observar que los polvos de Nb y los de Ag se aglomeran en gran medida, alcanzando tamaños de partícula mayores de lo que indica el fabricante. En el caso del Nb este hecho es importante ya que puede implicar una mala difusión de este elemento en la sinterización.

Tabla 4. *Tamaño de polvo en los deciles 1, 5 y 9 de la distribución de volumen de partículas de los polvos de Ti, Nb y Ag.*

Elemento	d(0.1) (μm)	d(0.5) (μm)	d(0.9) (μm)	Tamaño medio de partícula (μm)
Ti	11,064	29,227	55,929	31,654
Nb	2,529	15,942	45,002	20,237
Ag	128,994	518,627	1.285,777	619,638

Con el fin de conocer la morfología de las partículas de los polvos, se obtienen imágenes de electrones secundarios y retrodispersados mediante microscopio electrónico de barrido, modelo AURIGA Compact de la casa ZEISS. Las imágenes obtenidas se muestran en la figura 13.

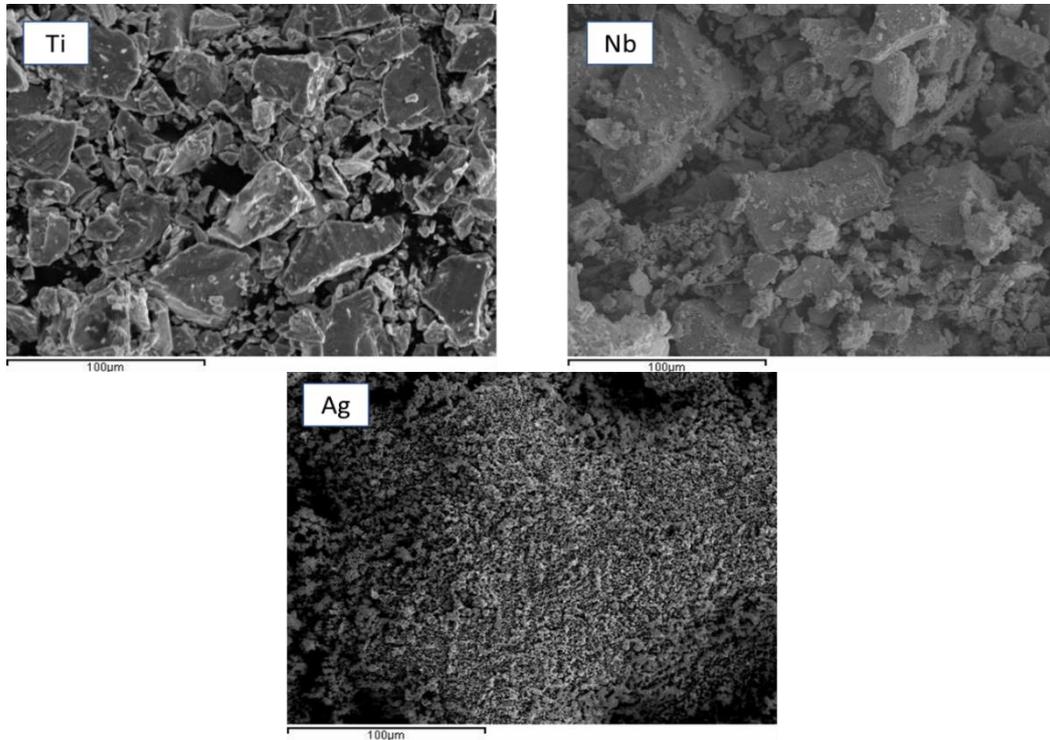


Figura 13. Imágenes de los polvos de Ti, Nb y Ag obtenidas mediante SEM.

Las imágenes obtenidas vienen a confirmar la aglomeración de partículas en los polvos de Nb y de Ag. En los polvos de Ti y Nb se observa una gran heterogeneidad en el tamaño de partícula, además de gran diversidad en la morfología de estas.

4.1.2. Mezclado de los polvos

Para llevar a cabo la mezcla elemental de polvos se utiliza una cámara de guantes con control de presión GP Campus, de la marca Jacomex.

Se mezclan las distintas masas que se necesitan de cada elemento (presentes en la tabla 3, en el capítulo de planificación de la investigación) para cada una de las aleaciones que se ha planificado fabricar (Ti-35Nb-2Ag, Ti-35Nb-4Ag, Ti-35Nb-6Ag). Tras ello se introducen las tres mezclas en tres recipientes de plástico diferenciados. A cada uno de estos recipientes se añaden cinco bolas metálicas de 10 mm de diámetro, y tras ello se sellan con Parafilm. La masa real utilizada de cada elemento (es prácticamente imposible obtener la masa calculada) se presenta en la tabla 5.

La homogenización de los polvos se lleva a cabo mediante una túrbula, de modelo inversina 2L de la casa BioEngineering, durante un tiempo de 45 minutos a 45 rpm.

Tanto la cámara de guantes como la túrbula se muestran en la figura 14.



Figura 14. Cámara de guantes con control de presión, a la izquierda, y túbula para la homogenización de las mezclas, a la derecha.

Tabla 5. Masas de elementos realmente utilizadas basándose en el valor teórico calculado en la planificación de la investigación. También se presenta el porcentaje en peso real y la densidad teórica final.

Aleación	Elementos	Masa realmente utilizada (g)	Masa de mezcla real (g)	Masa de flexión real (g)	% Peso final	Densidad teórica final (g/cm ³)
Ti35Nb2Ag	Ti	27,958	44,364	8,873	63,020	5,478
	Nb	15,506			34,952	
	Ag	0,900			2,029	
Ti35Nb4Ag	Ti	27,449	44,996	8,999	61,003	5,556
	Nb	15,753			35,010	
	Ag	1,794			3,987	
Ti35Nb6Ag	Ti	26,934	45,626	9,125	59,032	5,634
	Nb	15,971			35,004	
	Ag	2,721			5,964	

4.1.3. Compactación de las muestras

La compactación de las muestras se lleva a cabo mediante una prensa hidráulica universal modelo 1343 de la casa Instron. Se utilizará una matriz flotante de 30x12x5 mm donde se introducirá el polvo a compactar. A la prensa se le modifican los platos de compresión para adecuarse a la forma de la matriz flotante. Tanto la prensa como la matriz se presentan en la figura 15. Como lubricante se usa estearato de zinc, para favorecer la extracción de las probetas de la matriz. La presión ejercida será de 600 MPa para todas las probetas.

4.1.4. Caracterización de las muestras en verde

Tras la compactación, se miden el largo, ancho y espesor de las probetas en verde utilizando un calibre de RS components, con una sensibilidad de 0,01 mm y un recorrido de 150 mm. También se utiliza una balanza Kern PFB 300, con una sensibilidad de 0,001 g y un peso máximo de 300 g, para obtener la masa en verde de las probetas.

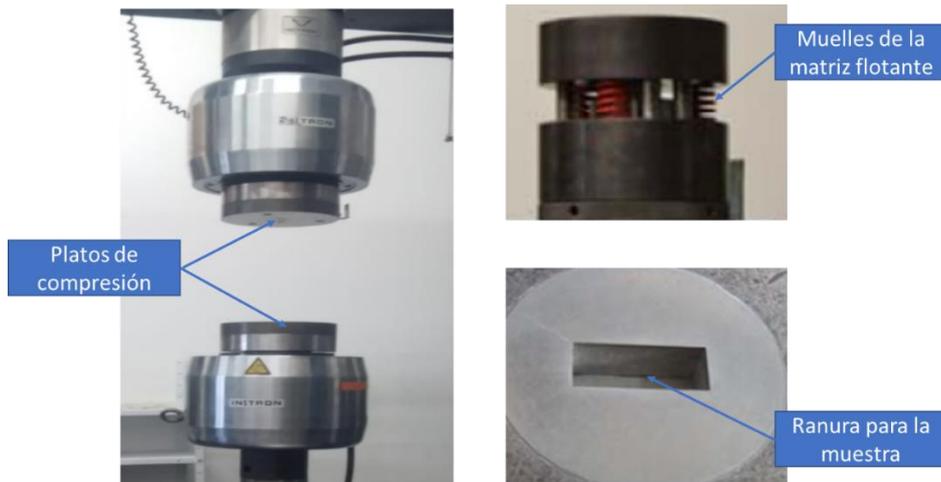


Figura 15. Prensa de compactación, a la izquierda. Entre las dos placas de compresión se colocaría la matriz flotante (arriba a la derecha), con una ranura para introducir los polvos de dimensiones 30x12x5 mm (abajo a la derecha).

4.1.5. Sinterización de los productos de compactación

Para la sinterización de las probetas en verde se utiliza un horno de alto vacío Carbolite HVT 15-75-450, siguiendo el ciclo propuesto en la planificación de la investigación.

4.1.6. Caracterización de los sinterizados

Tras obtener las muestras resultantes del sinterizado, se procede a un control dimensional y de masa, al igual que después de la compactación. Se vuelve a usar el mismo calibre de RS components para obtener las nuevas dimensiones, pero para la masa se utiliza una balanza de precisión KERN 770, con una sensibilidad de 0,0001 g y un peso máximo de 210 g, equipada con el montaje para obtener los datos de masa necesarios para aplicar el principio de Arquímedes (figura 16) y así obtener información sobre la porosidad de las aleaciones.



Figura 16. Montaje para obtener los valores de masa necesarios para aplicar el principio de Arquímedes.

4. 2. Fase 2: Caracterización mecánica de las aleaciones.

4.2.1. Estudio del módulo elástico mediante técnica de excitación por impulso.

Se registra el módulo elástico de forma no destructiva mediante el equipo Sonelastic para muestras pequeñas. El ensayo consiste en golpear suavemente la muestra en un punto indicado, obteniendo una señal sonora en el sensor acústico del equipo, también situado en un punto específico. Una vez capturadas por el sensor acústico las señales sonoras, se procede al tratamiento de esas señales mediante el software proporcionado por Sonelastic y así obtener los datos de módulo elástico, de cizalladura y coeficiente de Poisson. Se realizan ocho repeticiones del golpe sobre cada una de las probetas, cuatro por cada cara, con el fin de tener una medida lo más precisa posible. En la figura 17 se muestra el equipo de Sonelastic.



Figura 17. Equipo de Sonelastic. Consta de un soporte para las muestras con el sensor acústico incorporado y un computador para el tratamiento de las señales obtenidas.

4.2.2. Ensayos de flexión a tres puntos

Para los ensayos de flexión a tres puntos se utiliza la máquina universal de ensayos Shimadzu Autograph AG-100 kN Xplus. Se sigue el montaje propuesto en la figura 8, con una distancia entre apoyos de 25 mm. En la figura 18 se muestra la fotografía del ensayo de flexión a tres puntos.

Previo al inicio del ensayo deberá calibrarse la célula de carga, además de comprobar que las referencias de posición son correctas y establecer la fuerza en cero. Cuando el aplicador empieza a ejercer la fuerza, un extensómetro mide el desplazamiento producido por ésta cada 0.1 s, registrando el valor en el software de apoyo Trapezium X. Este software nos permite almacenar y tratar los datos obtenidos para obtener parámetros de interés como la tensión de rotura, curvas tensión-deformación, etc.

Se espera que las probetas rompan por la mitad, dejando para su posterior uso en otros estudios dos mitades de aproximadamente 14 mm de largo (figura 18). Si alguna de las probetas no rompiese de esa manera, no tendríamos mitades suficientes para seguir la planificación de la investigación. La solución radicaría en podrían reutilizar las probetas provenientes de algunos estudios de carácter superficial, ya que solo resultaría inservible la superficie, la cual se puede volver a someter a una preparación metalográfica.



Figura 18. En la izquierda, rotura esperada de las probetas de flexión. A la derecha, el ensayo de flexión a tres puntos, en los que se puede distinguir la muestra biapoyada y el aplicador de la fuerza.

4.2.3. Ensayos de microtracción

Previo al ensayo de microtracción se prepararán las probetas mediante tres mitades provenientes del ensayo de flexión a tres puntos, cada una de una aleación diferente. El primer paso de la preparación consiste en reducir el espesor del trozo de muestra, de la manera que se indica en la figura 19, obteniendo así dos espesores diferentes, el espesor interior sometido a fresado o h_f , y el espesor exterior o h_0 , igual al espesor inicial de la pieza. Se reduce tras ello el espesor mediante una fresadora OPTIMUM BF20 L Vario hasta llegar a un valor de h_f cercano a 3 μm siguiendo la rutina adecuada (figura 19).

Tras el fresado se realizan cortes en la dirección que se indica en la figura 9. Estos cortes se llevan a cabo con la cortadora de precisión Accutom-10 de Struers, con un disco de corte con filo de diamante. La velocidad de avance elegida es de 0.035 mm/s y la del disco de 3500 rpm. Inicialmente se realiza un corte para eliminar la parte de la pieza de forma irregular, con el fin de obtener probetas con superficies lo más lisas posibles. Después del corte inicial, se cortan de cada una de las tres piezas tres probetas de 1 mm de grosor cada una, teniendo nueve probetas en total para el ensayo.



Figura 19. Abajo a la izquierda, la forma de las probetas de flexión tras el fresado, con el diámetro interior h_f y el exterior h_0 . A la derecha se puede observar la máquina fresadora utilizada para la reducción del espesor de las piezas. Arriba a la izquierda se muestran las probetas de microtracción tras el corte.

Una vez preparadas las probetas, el ensayo se lleva a cabo también con la máquina universal de ensayos Shimadzu Autograph AG-100 kN Xplus, con el montaje propio de ensayos de microtracción, como muestra la figura 20. La distancia entre los dos extremos sujetos a las mordazas elegida es de 10 mm. El extensómetro tiene la función de medir el desplazamiento producido según la fuerza aplicada cada 0.01 s, y este es registrado por el software Trapezium X para el posterior tratamiento de los datos.



Figura 20. Montaje del ensayo de microtracción. La probeta es sujeta por ambos extremos por las mordazas inferior y superior.

4.2.4. Ensayos de flexión en voladizo

Para el ensayo de flexión en voladizo se preparan las probetas a partir de otras tres mitades de muestras del ensayo de flexión a tres puntos, una de cada aleación. Es necesario obtener cortes de 1 mm de grosor al igual que para el ensayo de microtracción. Se utiliza la cortadora de precisión Acutom-10 con disco de corte con filo de diamante, la velocidad de avance será de 0.035 mm/s y la del disco de 3500 rpm. El primer corte, al igual que cuando se cortaron las probetas de microtracción, es para quitar la parte irregular de la pieza y obtener una superficie lisa. Se realizan en total tres cortes de cada una de las tres piezas, obteniendo en total nueve probetas para el ensayo.

Al igual que en los anteriores ensayos mecánicos, se utiliza la máquina universal de ensayos Shimadzu Autograph AG-100 kN Xplus, con el montaje propio de ensayos de flexión en voladizo, de la manera que se muestra en la figura 21. La longitud del punto de aplicación de la fuerza al punto de apoyo elegida es de 8,5 mm, pese a que normalmente esta distancia es de 10 mm, para asegurar que la probeta no resbale con el aplicador de la fuerza. El desplazamiento producido por la fuerza aplicada es medido por el extensómetro, cada 0.01 s, quedando los datos registrados mediante el software Trapezium X para su posterior tratamiento. En la figura 20 se puede ver también la morfología de las probetas de flexión en voladizo.



Figura 21. A la izquierda, montaje del ensayo de flexión en voladizo, donde se puede ver la muestra sujeta en la mordaza en el soporte inferior. La fuerza se aplicaría en el extremo libre de la muestra. A la derecha, la morfología de las probetas preparadas para el ensayo de flexión en voladizo.

4.3. Fase 3: Caracterización microestructural de las aleaciones

Para la caracterización microestructural de las muestras se utilizan tres mitades de probeta provenientes del ensayo de flexión a tres puntos, una de cada aleación. Antes de proceder a los ensayos, se ha de realizar una escrupulosa preparación metalográfica. En primer lugar, se embuten las tres muestras en resina conductora Multifast de Struers, utilizando la máquina embutidora Citopress-1 de Struers. Tras ello se procede a desbastar la superficie con lijas de SiC de finura de grano de 220, 500 y 1000, en una lijadora LaboPol25 de Struers, a una velocidad de 150 rpm, utilizando agua como refrigerante. Al cambiar de lija se lavan las muestras con agua destilada y se cambia la orientación del lijado en 90°, de forma perpendicular a las líneas de desbaste anteriores. Terminado el proceso de desbaste, las muestras se han de limpiar usando ultrasonidos mediante el equipo Elmasonic S30H de ELMA, sumergidas en agua destilada. Se procede tras esta limpieza al proceso de pulido. Se utiliza la pulidora automática LaboPol 5 de Struers, dando a las muestras un primer pulido con un paño MD-largo de 9 μm , utilizando como lubricante la suspensión de diamante Diaduo-2, durante 6 min a 150 rpm y aplicando una fuerza de 15 N. Las muestras tienen que limpiarse de nuevo en ultrasonidos, sumergidas en agua destilada durante 5 min, para someterlas tras ello al segundo pulido, con un paño MD chem de 1 μm , utilizando como lubricante una suspensión de OP-S con un 10% de H_2O_2 , durante 6 min a 150 rpm y aplicando una fuerza de 20 N. Finalmente, las muestras se limpian en ultrasonidos sumergidas en agua destilada durante 25-30 minutos para eliminar los restos de suspensión de OP-S, ya que este cristaliza y las muestras son muy porosas, pudiendo dejar suciedad en la superficie de la muestra. Al terminar la limpieza, se sumergen las muestras en etanol y se secan con aire caliente.

4.3.1. Determinación de las fases mediante difracción de rayos X (DRX)

Para la determinación de las fases se utiliza un difractómetro de rayos X D2 PHASER de Bruker, tomando las medidas cada 5 s, con una distancia entre ellas de $0,02^\circ$, a 30 kV y 10 mA. Una vez obtenidas las medidas, se realiza un difractograma, donde se representan las cuentas registradas en función del ángulo doble (2θ).

4.3.2. Delimitación de las fases y determinación de la orientación cristalina mediante EBSD

La delimitación de las fases y determinación de la orientación cristalina se realiza mediante un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo con cañón de iones focalizados (FIB) modelo AURIGA Compact de la casa ZEISS, que dispone de un detector de electrones retrodispersados difractados (EBSD), el cual se muestra en la figura 22.

El haz de electrones incide sobre la muestra en un ángulo de 70° , con el fin de cumplir la ley de Bragg (figura 22). En una pantalla de fósforo son capturados los electrones difractados, produciendo unas señales que el equipo detectará. Estas señales son las líneas de Kikuchi, las cuales representan los planos y las direcciones del cristal. A partir de las líneas de Kikuchi, AZtec, el software proporcionado por la casa Oxford para el tratamiento de datos de EBSD, nos permite obtener información cristalográfica como la identificación de fases, tamaño, orientación y delimitación de granos, orientación relativa entre granos, etc.

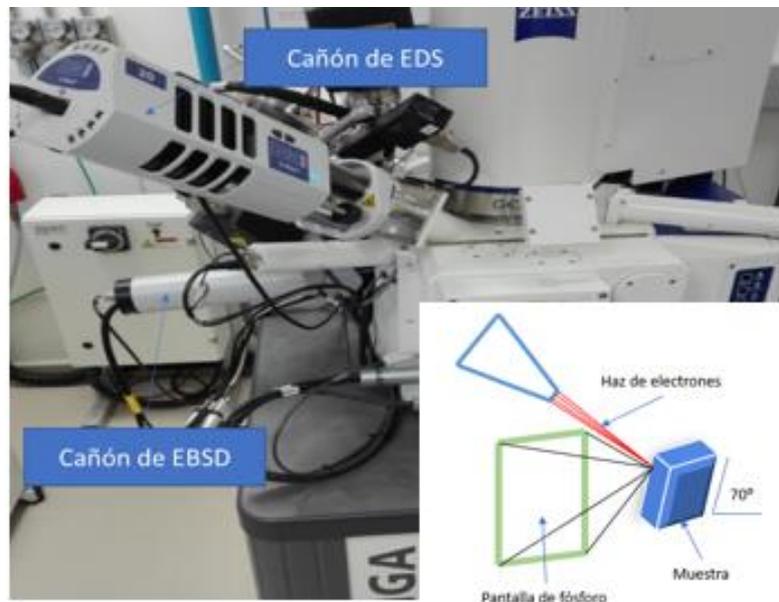


Figura 22. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo con cañón de iones focalizados (FIB) con detector de electrones retrodispersados difractados (EBSD) del Servicio de microscopía electrónica de la UPV. También se muestra, abajo a la derecha, la disposición de la muestra respecto al haz de electrones. Los electrones difractados son capturados por la pantalla de fósforo.

4.3.3. Caracterización microestructural de las aleaciones mediante SEM

Utilizaremos el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo modelo AURIGA Compact de la casa ZEISS, el cual está equipado con diferentes detectores: detector de electrones secundarios (SE) de la casa Jeol, detector de electrones retrodispersados (BS) también de la casa Jeol, y detector de energías dispersivas de rayos X (EDS) de Oxford Instruments Ltda.

Del detector SE podremos obtener imágenes de gran resolución, mientras que con el detector BS, al ser este sensible a los cambios en el número atómico de los elementos presentes, puede ser más preciso para determinar la distribución de los elementos en la superficie. El detector EDS nos permite analizar el porcentaje de cada elemento presente en la superficie de la muestra, ya que la energía que produce cada elemento es característica al incidir un haz de rayos X.

4.4. Fase 4: Estudio de la resistencia a la corrosión de las aleaciones

Se someten a los ensayos de corrosión nueve mitades de muestras provenientes del ensayo de flexión a tres puntos, tres de cada aleación. Se ha de realizar una preparación metalográfica de las muestras siguiendo el mismo procedimiento que en la fase 3 de este capítulo, excepto que la resina en la que se han de embutir las muestras no será resina conductora, sino resina acrílica transparente TransOptic de Buehler. No se necesita resina conductora porque el ensayo se realiza sobre las muestras sin resina, por lo que al terminar la preparación metalográfica habrá que desembutirlas utilizando una sierra para cortar la resina y una prensa manual para separarla completamente de la muestra.

Para realizar el estudio de corrosión se utiliza un potencióstato Metrohm AUTOLAB modelo PGSTAT204, cuya función es la de mantener el potencial entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo constante. El electrodo de referencia elegido es de Ag/AgCl de la casa Metrohm AUTOLAB, el contraelectrodo, de Pt, de la casa Radiometer Analytical, y el electrodo de trabajo es la muestra que se quiere analizar. El electrolito utilizado es una disolución de NaCl con una concentración 1M. La superficie de la muestra o electrodo de trabajo en contacto con el electrolito es un círculo de 1 cm de diámetro, por lo que el área correspondiente es $0,785 \text{ cm}^2$. El software proporcionado para el tratamiento de los datos obtenidos es el NOVA, de Metrohm AUTOLAB. En la figura 23 se muestra en montaje utilizado para los ensayos de corrosión, donde se conectan todos los electrodos al potencióstato.

Solamente se puede estudiar una muestra por cada ensayo, el cual toma un tiempo de aproximadamente 2 h. En este tiempo mediante el software NOVA obtendremos el potencial a circuito abierto (OCP), las curvas potenciodinámicas y la velocidad de corrosión.

Para la obtención del OCP se realiza el promedio de los datos obtenidos durante los últimos cinco minutos de los treinta minutos dedicados a calcular este parámetro.

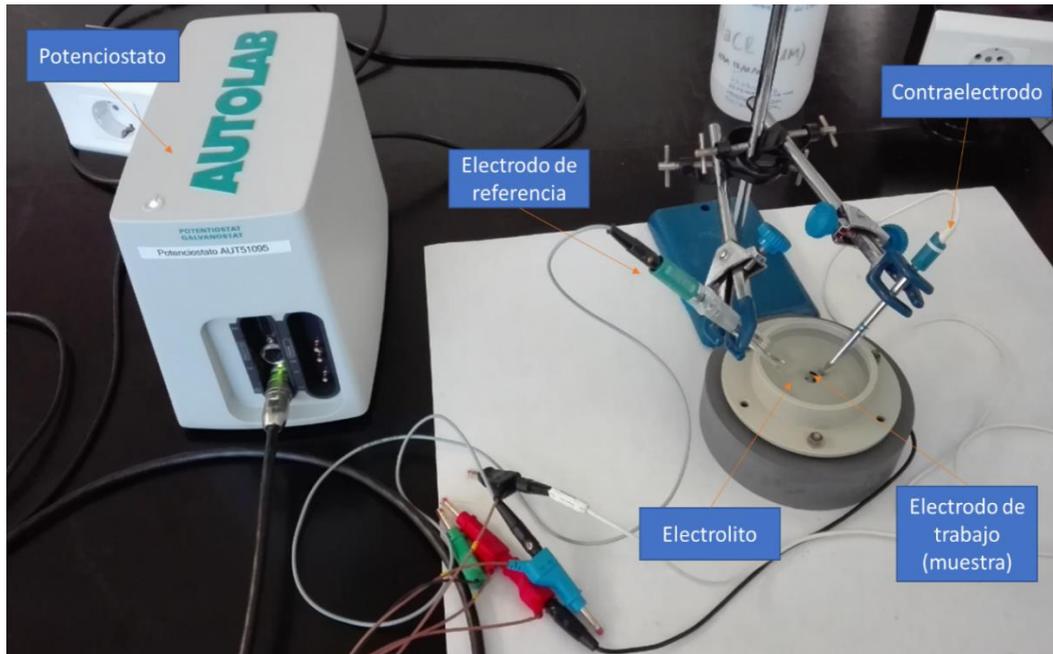


Figura 23. Montaje del ensayo de corrosión, en el que están señaladas sus partes fundamentales (los tres electrodos, el potenciostato y el electrolito).

De las curvas potenciodinámicas $\log |i|$ respecto a E se obtienen dos parámetros fundamentales, el potencial de corrosión (E_{corr}) y la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}). Para su cálculo se emplea el método de las pendientes de Tafel.

La densidad de corriente total (i) es igual a la suma de la densidad de corriente anódica (i_a) y la densidad de corriente catódica (i_c). La ecuación de Butler-Volmer (ec. 10) nos permite representar dicha suma de corrientes en función de las pendientes de Tafel anódica β_a y catódica β_c (que son las pendientes de las rectas tangentes de las regiones anódica y catódica respectivamente) y la polarización η (diferencia entre el potencial a circuito abierto y el potencial de corrosión) [59]. Las pendientes de Tafel se determinarán mediante una aproximación lineal de forma similar a la que se muestra en la figura 24. Así, la i_{corr} será el punto de corte de ambas pendientes de Tafel, y el E_{corr} se obtendrá sustituyendo los valores ya conocidos en una de las ecuaciones de las pendientes de Tafel.

$$i = i_a + i_c = i_o \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_o \exp\left(\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (16)$$

La resistencia a la polarización (R_p) se calculará mediante la ecuación 17

$$R_p = \frac{B}{i_{\text{corr}}} \quad (17)$$

donde B viene dada por la ecuación 18:

$$B = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.303 \cdot (\beta_a + \beta_c)} \quad (18)$$

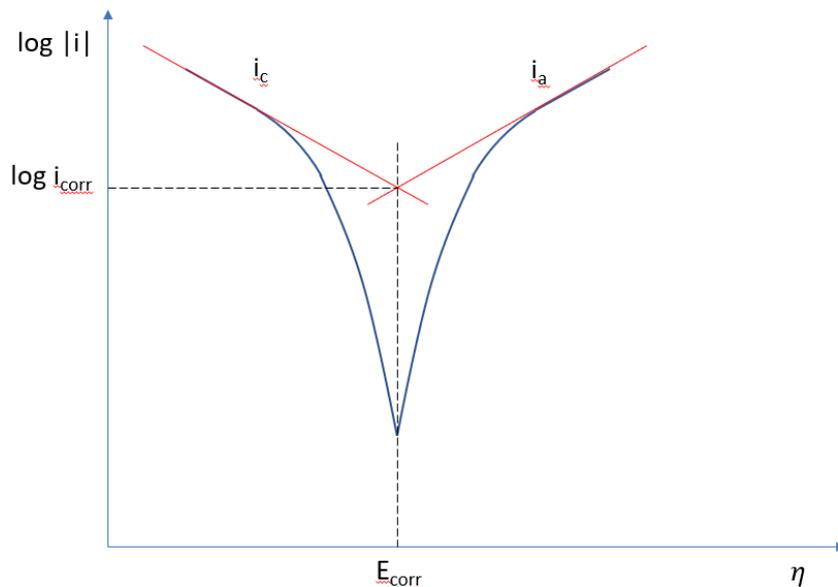


Figura 24. Diagrama de Evans en el que se muestran las densidades de corriente parciales i_a e i_c , y la situación en la gráfica del E_{corr} e i_{corr} [59].

Para el cálculo de la velocidad de corrosión será necesario obtener el peso atómico de la aleación, el cual se obtendrá mediante el porcentaje atómico y el peso atómico de cada elemento. En la tabla 6 se recogen los valores de peso atómico calculados para cada una de las tres aleaciones.

Tabla 6. Peso atómico de cada aleación, calculado a partir del porcentaje atómico y el peso atómico de cada elemento.

Aleación	Peso atómico (g/mol)
Ti35Nb2Ag	58,43
Ti35Nb4Ag	59,24
Ti35Nb6Ag	60,06

La velocidad de corrosión se calculará mediante la ecuación 18, en la que M es el peso atómico de la aleación (g/mol), i es la densidad de corriente de corrosión obtenida de la ecuación 16, S es el área en cm^2 , ρ es la densidad de la aleación en g/cm^3 , n es igual a 4 (número de oxidación del Ti en la aleación), y F es la constante de Faraday (96500 A·s/mol).

$$V_c = 3,15 \cdot 10^{11} \cdot \frac{M \cdot i \cdot S}{\rho \cdot n \cdot F} \quad (18)$$

4.5. Fase 5. Estudio de liberación de iones de las aleaciones.

Se someten al ensayo de liberación de iones nueve mitades de muestra provenientes de ensayos de flexión. Se ha de realizar una preparación metalográfica de estas muestras de la misma manera que para el ensayo de corrosión de la fase 4 de este capítulo. Una vez terminada la preparación metalográfica, se inicia la preparación del ensayo de liberación de iones.

En primer lugar, se prepara la disolución de saliva artificial. Son necesarios 50 mL de disolución para cada muestra, por lo que se ha de preparar medio litro de saliva artificial, la cual está compuesta por:

- NaCl, 0.4 g/L
- KCl, 0.4 g/L
- CaCl₂, 0.8 g/L
- NaH₂PO₄, 0.7 g/L
- NaF, 2.5 g/L
- Na₂S, 0.005 g/L
- Urea, 1 g/L

Previamente a la introducción de las muestras en la saliva artificial, se utiliza laca de uñas para impermeabilizar los bordes de las muestras embutidas con la resina. Este paso es necesario ya que el parámetro principal a medir en este ensayo es la cantidad de masa de elemento liberado por unidad de superficie, por lo que es necesario evitar que la saliva artificial penetre en lugares que no sean la superficie expuesta de la muestra. Tras la aplicación de la laca se mide la superficie expuesta de la muestra.

Una vez terminados los pasos anteriores, las muestras se introducen en recipientes de plástico junto a 50 mL de la disolución de saliva artificial, y se sellan con Parafilm. Una vez cerrados se introducen en una estufa de incubación SELECTA modelo 2000207, en la que se mantiene una temperatura constante de 37°C. Las muestras son incubadas en la estufa durante 730 horas. Este tiempo simula un ciclo de 3 cepillados/día, a 2 min/cepillado, durante 20 años.

Una vez finalizado el periodo de incubación, las muestras son extraídas de los recipientes, se limpian con agua destilada y se almacenan. Los recipientes con la disolución son enviados al Instituto de Tecnología Química de la UPV, donde se utiliza el equipo Varian-715ES para analizar la concentración de iones de cada elemento mediante la técnica ICP-OES.

Las superficies de las muestras se estudiarán mediante microscopio óptico NIKON modelo LV100, y también con microscopio electrónico de barrido de emisión de campo modelo AURIGA Compact de la casa ZEISS, con el fin de determinar que fases han sido atacadas en mayor medida por la disolución de saliva artificial.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS

Los resultados del trabajo se expondrán en 5 fases diferentes, siguiendo la planificación de la investigación. La interpretación de estos resultados nos permitirá evaluar la viabilidad de las aleaciones Ti-35Nb-2Ag, Ti-35Nb-4Ag y Ti-35Nb-6Ag.

5.1. Obtención de las muestras mediante técnicas de pulvimetalurgia.

En primer lugar, se presentarán los resultados de la compactación de las mezclas de polvos. En la tabla 7 se recogen las dimensiones y valores de masa de cada muestra compactada, además de su densidad en verde, datos con los cuales podremos calcular la porosidad en verde de las probetas, utilizando la ecuación 4. En la tabla 8 se presentan los valores promedio para cada aleación de la densidad y porosidad en verde, además de la densidad relativa (con respecto a la teórica) en verde, en porcentaje.

Tabla 7. Valores de masa y dimensiones de las probetas en verde de las aleaciones Ti-35Nb-XAg.

Ident. Muestra	Masa antes de compactación (g)	Masa después de compactación (g)	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)
Ti-35Nb-2Ag					
1048	8,843	8,624	30,24	12,26	6,09
1049	8,880	8,693	30,20	12,33	6,23
1050	8,878	8,673	30,26	12,36	6,23
1051	8,876	8,674	30,21	12,30	6,20
1052	8,835	8,501	30,22	12,30	6,21
Ti-35Nb-4Ag					
1053	9,010	8,709	30,24	12,27	6,23
1054	9,005	8,782	30,26	12,30	6,25
1055	8,999	8,756	30,23	12,34	6,18
1056	9,002	8,726	30,27	12,33	6,25
1057	8,971	8,694	30,23	12,26	6,08
Ti-35Nb-6Ag					
1058	9,132	8,842	30,24	12,27	6,07
1059	9,134	8,843	30,23	12,25	6,08
1060	9,128	8,913	30,26	12,30	6,05
1061	9,133	8,919	30,26	12,30	6,15
1062	9,103	8,847	30,23	12,23	6,10

Se puede observar una pérdida de masa tras obtener las probetas por compactación con respecto a la masa de polvos utilizada, debido al paso de los polvos de un recipiente a otro. El espesor aumenta en aproximadamente 1 mm para todas las probetas con respecto al espesor teórico.

Tabla 8. Valores promedio de la porosidad y densidad en verde para las aleaciones Ti-35Nb-XAg, y sus desviaciones típicas.

Aleación	Densidad en verde (g/cm ³)	Densidad relativa en verde (%)	Porosidad en verde (%)
Ti-35Nb-2Ag	3,83 ± 0,02	69,87 ± 0,29	30,13 ± 0,29
Ti-35Nb-4Ag	3,90 ± 0,05	70,25 ± 0,86	29,75 ± 0,86
Ti-35Nb-6Ag	4,04 ± 0,03	71,68 ± 0,50	28,32 ± 0,50

En los resultados de la tabla 8 puede observar una tendencia a la disminución de la porosidad en verde según aumenta la cantidad de Ag en la aleación, y por tanto un aumento en la densidad en verde.

Una vez realizada la sinterización de los compactos, se obtienen los nuevos resultados geométricos y de masa, los cuales se recogen en la tabla 9.

Tabla 9. Resultados geométricos y de masa de las aleaciones Ti-35Nb-XAg tras la sinterización.

Ident. Muestra	Masa (g)	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)
Ti-35Nb-2Ag				
1048	8,641	27,75	11,14	5,87
1049	8,640	27,66	11,13	5,87
1050	8,652	27,67	11,09	5,80
1051	8,583	27,61	11,08	5,73
1052	8,488	27,53	11,05	5,77
Ti-35Nb-4Ag				
1053	8,618	27,65	11,09	5,89
1054	8,681	27,71	11,23	5,90
1055	8,665	27,77	11,23	5,81
1056	8,629	27,73	11,22	5,93
1057	8,618	27,74	11,13	5,80
Ti-35Nb-6Ag				
1058	8,696	27,85	11,27	5,91
1059	8,709	27,81	11,30	5,88
1060	8,774	27,84	11,29	5,95
1061	8,777	27,85	11,27	5,97
1062	8,717	27,87	11,27	5,96

Tabla 10. Resultados de la contracción en altura, anchura, espesor y volumen de las aleaciones Ti-35Nb-XAg tras la sinterización.

Aleación	Δ altura (%)	Δ anchura (%)	Δ espesor (%)	Δ volumen (%)
Ti-35Nb-2Ag	8,54 ± 0,25	9,84 ± 0,45	6,19 ± 1,59	22,64 ± 1,85
Ti-35Nb-4Ag	8,35 ± 0,17	9,11 ± 0,34	5,35 ± 0,52	21,16 ± 0,51
Ti-35Nb-6Ag	7,94 ± 0,08	8,07 ± 0,26	2,56 ± 0,63	17,53 ± 0,54

Si comparamos la contracción sufrida por las tres aleaciones, podemos observar que la contracción en altura, anchura y espesor que sufren las probetas disminuye con el aumento del contenido en Ag.

El método de Arquímedes se utiliza para evaluar la porosidad de las probetas tras ser sometidas a sinterización. Este nos proporciona los valores de masa en seco de la muestra tras sinterización (M_{sec}), masa de la muestra saturada de agua sumergida (M_{ss}) y masa de la muestra saturada de agua en aire (M_{sa}). Con dichos valores y el valor de volumen teórico (V_t) de cada probeta se podrá calcular, mediante las ecuaciones 5, 6 y 7, el volumen exterior (V_e), volumen de porosidad abierta (V_{pa}) y volumen de porosidad cerrada (V_{pc}), respectivamente. Estas masas y volúmenes se recogen en la tabla 11.

Tabla 11. Valores de masas y volúmenes utilizadas en el método de Arquímedes para las diferentes muestras de las aleaciones Ti-35Nb-XAg.

Ident. Muestra	M_{sec} (g)	M_{ss} (g)	M_{sa} (g)	V_t (g/cm ³)	V_e (g/cm ³)	V_{pa} (g/cm ³)	V_{pc} (g/cm ³)
Ti-35Nb-2Ag							
1048	8,6551	7,0717	8,8901	1,580	1,818	0,235	0,003
1049	8,6564	7,0703	8,8743	1,580	1,804	0,218	0,006
1050	8,6698	7,0801	8,8821	1,583	1,802	0,212	0,007
1051	8,5975	7,0178	8,7955	1,569	1,778	0,198	0,010
1052	8,5003	6,9266	8,6759	1,552	1,749	0,176	0,022
Ti-35Nb-4Ag							
1053	8,6343	7,0532	8,8164	1,554	1,763	0,182	0,027
1054	8,6999	7,1105	8,8884	1,566	1,778	0,189	0,023
1055	8,6836	7,0932	8,8609	1,563	1,768	0,177	0,027
1056	8,6463	7,0727	8,8278	1,556	1,755	0,182	0,017
1057	8,6364	7,0523	8,8073	1,555	1,755	0,171	0,030
Ti-35Nb-6Ag							
1058	8,7116	7,1370	8,9157	1,546	1,779	0,204	0,028
1059	8,7271	7,1438	8,9110	1,549	1,767	0,184	0,034
1060	8,7924	7,1969	8,9778	1,561	1,781	0,185	0,035
1061	8,7942	7,2029	8,9914	1,561	1,789	0,197	0,030
1062	8,7323	7,1305	8,9061	1,550	1,776	0,174	0,052

Finalmente, utilizando los tres volúmenes obtenidos, se calcularán mediante el uso de las ecuaciones 8, 9 y 10 el porcentaje de porosidad abierta, porcentaje de porosidad cerrada y densidad experimental o densidad relativa de cada probeta, respectivamente. Los valores promedio para cada aleación de estos últimos parámetros se recogen en la tabla 12, con sus respectivas desviaciones típicas.

Los resultados no muestran una relación concluyente entre la porosidad tras la sinterización y el contenido de Ag en la aleación. La porosidad total es menor en la aleación con un contenido de un 4 w.t.%. Es únicamente en la porosidad cerrada donde se ve un incremento según aumenta el contenido en Ag.

Tabla 12. Valores promedio de porcentaje de porosidad abierta y cerrada, porosidad total y densidad relativa para las aleaciones Ti-35Nb-XAg, con sus desviaciones típicas.

Aleación	% Porosidad abierta	% Porosidad cerrada	% Porosidad total	% Densidad relativa
Ti-35Nb-2Ag	11,59 ± 1,08	0,55 ± 0,42	12,14 ± 0,69	87,86 ± 0,69
Ti-35Nb-4Ag	10,21 ± 0,33	1,41 ± 0,27	11,62 ± 0,26	88,38 ± 0,26
Ti-35Nb-6Ag	10,62 ± 0,65	2,02 ± 0,53	12,64 ± 0,30	87,36 ± 0,30

5.2. Caracterización mecánica de las aleaciones.

5.2.1. Estudio del módulo elástico mediante técnica de excitación por impulso

El primer ensayo de esta fase fue de carácter no destructivo, el cual tenía como objetivo la obtención de los módulos elásticos mediante la técnica de excitación por impulso, con el equipo Sonelastic. En la tabla 13 se presentan los valores promedio para cada aleación de los resultados obtenidos, que son el módulo elástico (E), el módulo de cizalladura (G) y el coeficiente de Poisson (ν), con sus respectivas desviaciones típicas.

Tabla 13. Resultados del ensayo no destructivo de obtención de los módulos elásticos (módulo elástico (E), módulo de cizalladura (G) y coeficiente de Poisson (ν)) mediante la técnica de excitación por impulso, para las aleaciones Ti-35Nb-XAg.

Aleación	Módulo elástico (E) (GPa)	Módulo de cizalladura (G) (GPa)	Coficiente de Poisson (ν)
Ti35Nb2Ag	60,07 ± 1,85	22,41 ± 0,70	0,34 ± 0,01
Ti35Nb4Ag	57,85 ± 2,21	21,73 ± 0,65	0,33 ± 0,02
Ti35Nb6Ag	53,37 ± 1,25	20,29 ± 0,74	0,32 ± 0,03

Los resultados muestran que tanto el módulo elástico como el de cizalladura (y por tanto el coeficiente de Poisson, ya que es un parámetro que relaciona los dos anteriores) disminuyen según aumenta el contenido de Ag en la aleación.

Los resultados que se exponen a continuación provienen de ensayos mecánicos destructivos.

5.2.2. Ensayos de flexión a tres puntos

En primer lugar, se presentan los resultados del ensayo de flexión a tres puntos. En la tabla 14 se presentan los valores promedio de la tensión máxima, desplazamiento máximo, y deformación máxima, junto con sus desviaciones típicas. En la figura 25 se muestra un gráfico de tensión-deformación en la que se pueden ver las curvas obtenidas para cada aleación. La tensión y la deformación se han calculado mediante las ecuaciones 11 y 12, respectivamente.

Tabla 14. Valores promedio de la tensión máxima, desplazamiento máximo, y deformación máxima de las aleaciones Ti-35Nb-XAg, junto con sus desviaciones típicas, obtenidos de los datos del ensayo de flexión.

Aleación	Tensión máxima (MPa)	Desplazamiento máximo (mm)	Deformación máxima (%)
Ti-35Nb-2Ag	413 ± 53	0,368 ± 0,028	4,60 ± 0,66
Ti-35Nb-4Ag	228 ± 45	0,385 ± 0,234	3,47 ± 0,57
Ti-35Nb-6Ag	326 ± 54	0,344 ± 0,059	4,55 ± 0,44



Figura 25. Comparación de las curvas de tensión-deformación de las aleaciones Ti-35Nb-XAg obtenidas a partir de los datos del ensayo de flexión.

Observando las curvas de flexión y los datos recogidos en las tablas, la aleación Ti-35Nb-2Ag presenta una tensión máxima superior a las otras dos aleaciones, pero la aleación Ti-35Nb-6Ag presenta una tensión máxima mayor que la de la aleación Ti-35Nb-4Ag, por lo que no se puede decir que la tensión máxima disminuye con el contenido en Ag. En el caso del desplazamiento máximo, este es mayor en la aleación Ti-35Nb-4Ag, pero es de similar magnitud en las tres aleaciones. La deformación máxima para Ti-35Nb-2Ag y Ti-35Nb-6Ag es muy semejante, estando por debajo la aleación Ti-35Nb-4Ag.

5.2.3. Ensayos de microtracción

Los siguientes resultados expuestos se corresponden con el segundo ensayo destructivo, el de microtracción. Se calculan la tensión y la deformación a partir de los datos de fuerza y desplazamiento del ensayo, mediante las ecuaciones 13 y 14. Al igual que para el ensayo de flexión a tres puntos, se presenta una comparativa de los valores promedio de la tensión máxima, desplazamiento máximo, y deformación máxima, junto con sus desviaciones típicas, en la tabla 15, y una comparación de curvas tensión-deformación en la figura 26.

Tabla 15. Valores promedio de la tensión máxima, desplazamiento máximo, y deformación máxima de las aleaciones Ti-35Nb-XAg, junto con sus desviaciones típicas, obtenidos de los datos del ensayo de microtracción.

Aleación	Tensión máxima (MPa)	Desplazamiento máximo (mm)	Deformación máxima (%)
Ti-35Nb-2Ag	109 ± 22	0,533 ± 0,350	1,94 ± 1,27
Ti-35Nb-4Ag	214 ± 55	1,087 ± 0,419	3,96 ± 1,52
Ti-35Nb-6Ag	117 ± 46	0,379 ± 0,213	1,37 ± 0,77

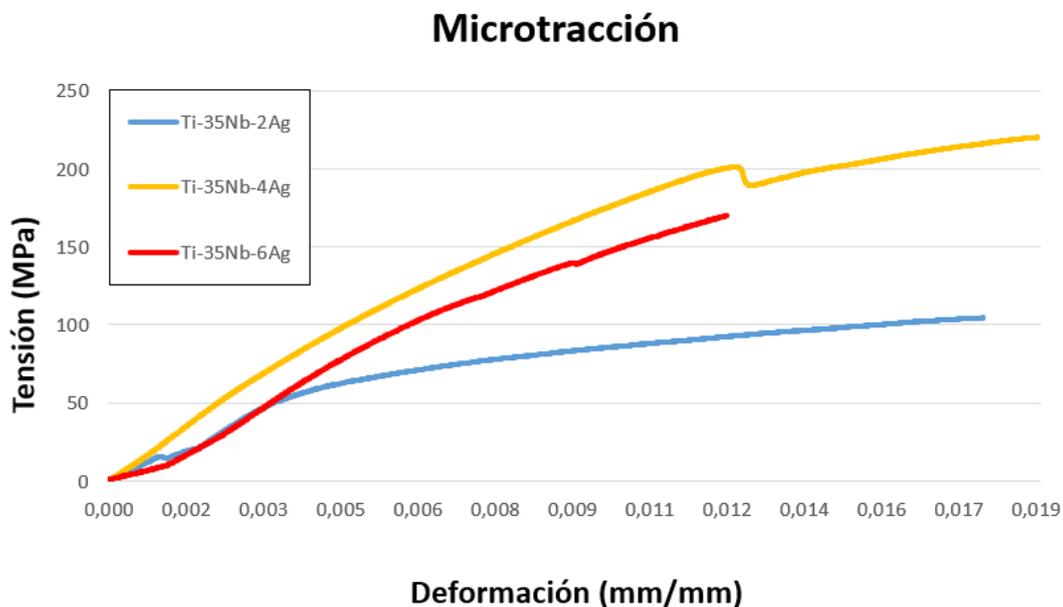


Figura 26. Comparación de las curvas de tensión-deformación de las aleaciones Ti-35Nb-XAg, obtenidas a partir de los datos del ensayo de microtracción.

En este caso, la aleación Ti-35Nb-4Ag presenta una tensión máxima media que dobla a las de las aleaciones la aleación Ti-35Nb-2Ag y Ti-35Nb-6Ag, las cuales tienen un valor semejante. Tanto en el desplazamiento máximo como en la deformación máxima la aleación Ti-35Nb-4Ag presenta valores también muy superiores a las otras dos aleaciones, siendo la aleación Ti-35Nb-6Ag la que presenta menor desplazamiento y deformación máximos.

5.2.4. Ensayos de flexión en voladizo

Finalmente se presentan los resultados del ensayo de flexión en voladizo. En este caso se presenta una comparación de curvas tensión-desplazamiento, en la figura 27, siendo calculada la tensión mediante la ecuación 15. En la tabla 16 se presentan los valores promedio de tensión y desplazamiento máximos para cada aleación, junto a sus desviaciones típicas.

Tabla 16. Valores promedio de la tensión y desplazamiento máximos de las aleaciones Ti-35Nb-XAg, junto con sus desviaciones típicas, obtenidos de los datos del ensayo de flexión en voladizo.

Aleación	Tensión máxima (MPa)	Desplazamiento máximo (mm)
Ti-35Nb-2Ag	865 ± 125	2,053 ± 0,297
Ti-35Nb-4Ag	928 ± 48	1,686 ± 0,443
Ti-35Nb-6Ag	676 ± 78	1,246 ± 0,217

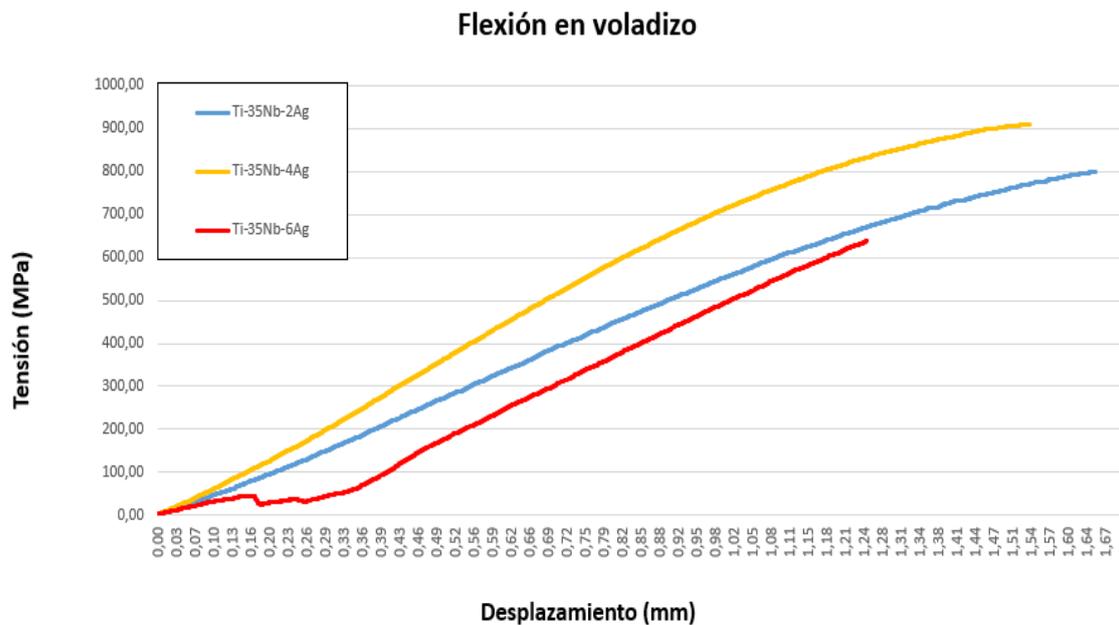


Figura 27. Comparación de las curvas de tensión-desplazamiento de las aleaciones Ti-35Nb-XAg, obtenidas a partir de los datos del ensayo de flexión en voladizo.

La aleación Ti-35Nb-4Ag presenta la mayor tensión máxima, siendo la aleación Ti-35Nb-6Ag la que presenta el valor menor, por lo que la tensión máxima para el ensayo de flexión en voladizo no presenta una relación clara con el contenido en Ag.

5.3. Caracterización microestructural de las aleaciones

5.3.1. Determinación de las fases mediante difracción de rayos X (DRX)

En esta fase se presentan los resultados que nos aportan información sobre la microestructura de las muestras.

En primer lugar, se exponen los resultados del ensayo de difracción de rayos X, en forma de un difractograma, en la figura 28, en el que se representan las cuentas detectadas por el equipo con respecto a 2θ para cada aleación. El difractograma se compara con una de una base de datos para identificar a qué plano cristalográfico y a qué fase pertenece cada pico.

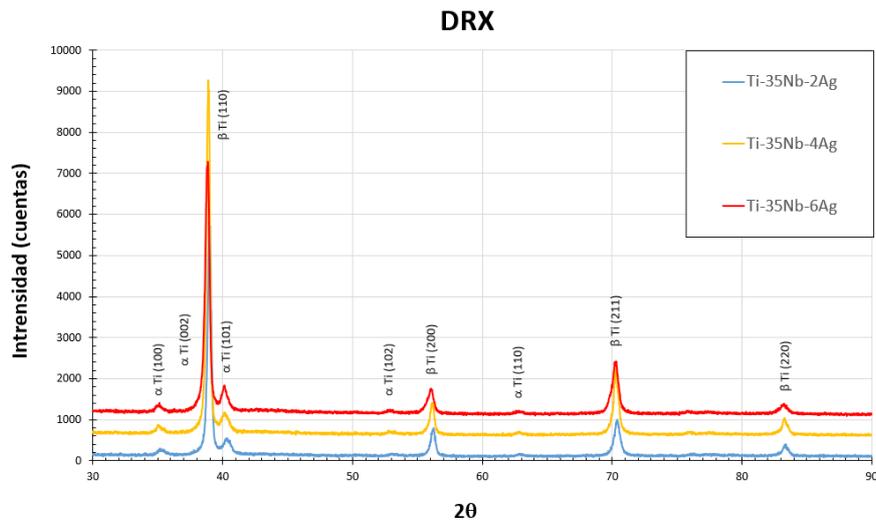


Figura 28. Difractograma que muestra los resultados del ensayo de rayos X para las muestras de las aleaciones Ti-35Nb-XAg.

En el difractograma podemos observar que los picos de mayor tamaño son aquellos que pertenecen a planos cristalográficos de fase β , aunque también hay pequeños picos de fase α . Es también fácilmente apreciable que el pico β (110) es de mayor tamaño para la aleación Ti-35Nb-4Ag que para las otras dos aleaciones.

5.3.2. Delimitación de las fases y determinación de la orientación cristalina mediante EBSD

El primer paso del estudio de EBSD consiste en la obtención de las fases presentes en las muestras. En la figura 29 se exponen las fases determinadas, junto a la región en la que se realiza el estudio. El análisis de las líneas de Kikuchi nos mostró la existencia de dos redes cristalinas, la fase hexagonal α y la fase cúbica β .

Se puede observar con facilidad que en todas las aleaciones predomina la fase β , teniendo pequeñas regiones con precipitados de fase α . Es también muy apreciable el elevado porcentaje de porosidad que se anticipaba en los resultados del método de Arquímedes.

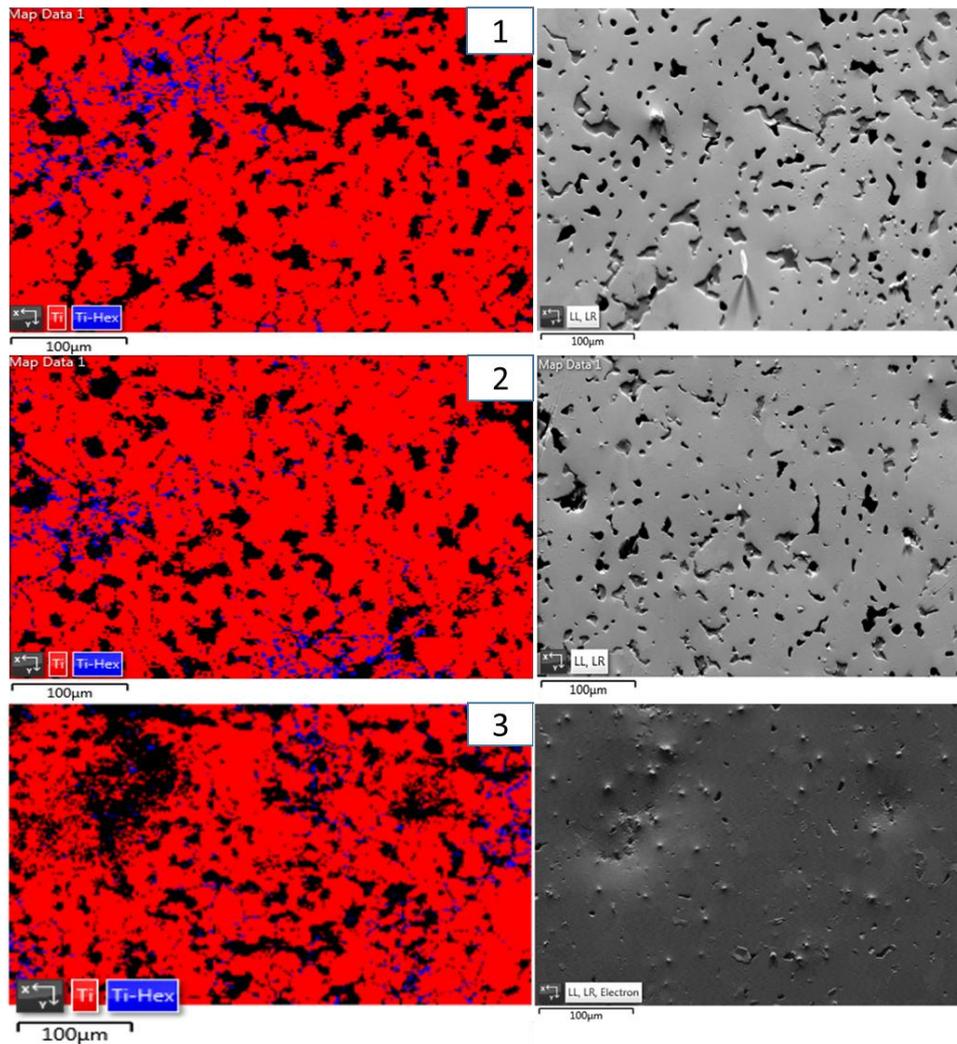


Figura 29. Fases obtenidas (izquierda) y región estudiada (derecha) para las muestras de aleaciones 1) Ti-35Nb-2Ag, 2) Ti-35Nb-4Ag, y 3) Ti-35Nb-6Ag.

En la tabla 17 se presentan los porcentajes de fase α hexagonal y fase β cúbica obtenidos mediante el análisis de EBSD. Los resultados confirman el gran predominio de la fase β en todas las aleaciones, disminuyendo el contenido en fase β con el contenido en Ag, aunque la variación no es de gran magnitud.

Tabla 17. Porcentaje de fase α hexagonal y fase β cúbica para las aleaciones Ti-35Nb-XAg.

Aleación	% Ti-Cúbico (β)	% Ti-Hexagonal (α)
Ti-35Nb-2Ag	97,21	2,79
Ti-35Nb-4Ag	96,89	3,11
Ti-35Nb-6Ag	96,71	3,29

Tras la obtención de las fases, se procede a obtener información sobre la información cristalina. Los diagramas de color IPF (*Inverse Pole Figure*) nos ofrecen esa información, además de permitir delimitar de forma muy precisa los granos de la región estudiada. En la figura 30 se presentan los diagramas IPF en la dirección X.

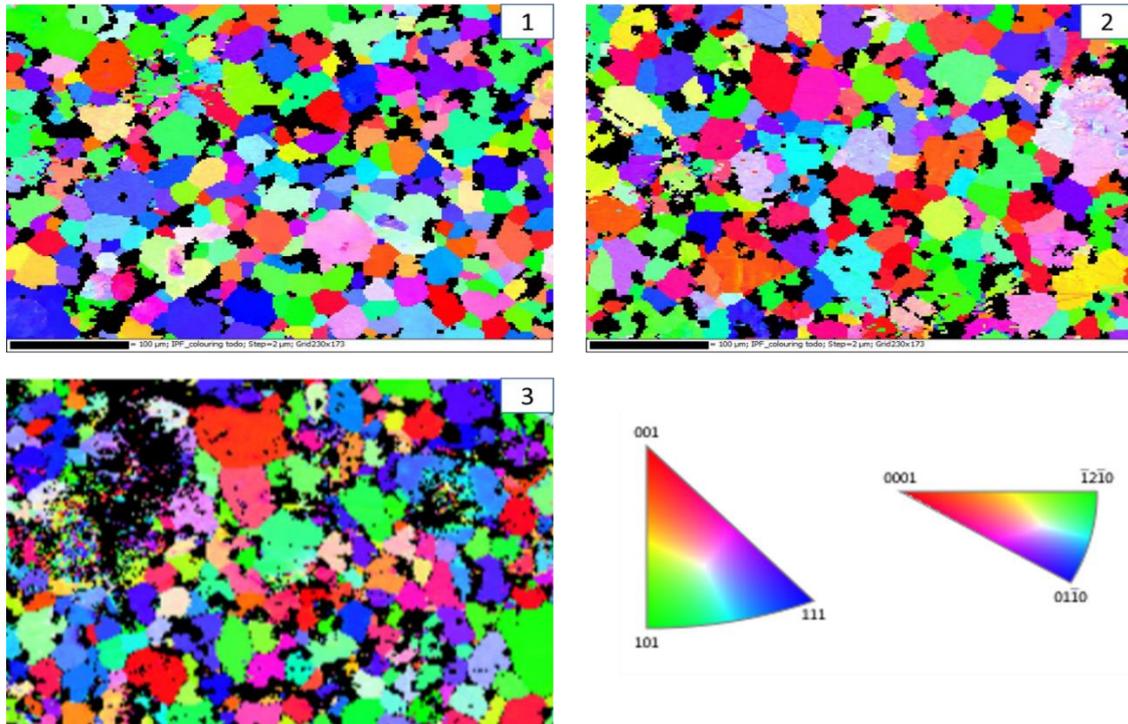


Figura 30. Diagramas IPF en la dirección x para las muestras de las aleaciones 1) Ti-35Nb-2Ag, 2) Ti-35Nb-4Ag, y 3) Ti-35Nb-6Ag.

Los diagramas IPF muestran la aleatoriedad en la orientación cristalina de los granos β tras el sinterizado de las muestras. Sin embargo, los precipitados de fase α en el interior de los granos β si comparten la misma orientación, aunque en ocasiones existen dentro del mismo grano varios grupos con orientaciones diferentes.

Tabla 18. Tamaño de grano α y β promedio para las aleaciones Ti-35Nb-XAg, con sus desviaciones típicas.

Aleación	Tamaño de grano α (μm^2)	Tamaño de grano β (μm^2)
Ti-35Nb-2Ag	41 ± 2	421 ± 502
Ti-35Nb-4Ag	47 ± 4	432 ± 564
Ti-35Nb-6Ag	40 ± 0	375 ± 436

El tamaño de grano β promedio para las aleaciones Ti-35Nb-XAg es de $409 \mu\text{m}^2$, mientras que el tamaño de grano α promedio es de $43 \mu\text{m}^2$. Es apreciable también una elevada desviación típica para el tamaño de grano β , lo que indica una diferencia notable entre el tamaño de los granos pertenecientes a esta fase.

5.3.3. Caracterización microestructural de las aleaciones mediante SEM

El estudio de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido tiene el objetivo de aportar información sobre la morfología de las fases presentes en el material, además de revelar las zonas donde se producen las diferentes concentraciones de fases y elementos.

En la figura 31 se muestran imágenes a 100 aumentos de las muestras de las distintas aleaciones. En estas imágenes se puede observar la elevada porosidad, y la existencia de ciertas regiones de una menor intensidad de gris.

En la figura 32 se muestra una imagen a 500 aumentos de la muestra de la aleación Ti-35Nb-6Ag. Analizando esta imagen se pueden observar cuatro zonas diferentes: las zonas negras que se corresponden con los poros; las zonas de mayor intensidad de gris, en las que se pueden distinguir granos equiaxiales con formaciones aciculares en su interior, que son las zonas $\alpha+\beta$; zonas de una intensidad ligeramente menor, sin bordes de grano, que se corresponden con zonas de fase β ; y finalmente las zonas de menor intensidad de gris que se corresponden con acumulaciones de Nb, debidas a la falta de difusión de este elemento en la sinterización. Se comprueba que esas acumulaciones son de Nb realizando un mapeo a 250 aumentos con el sistema de EDS en una región de la muestra de Ti-35Nb-6Ag.

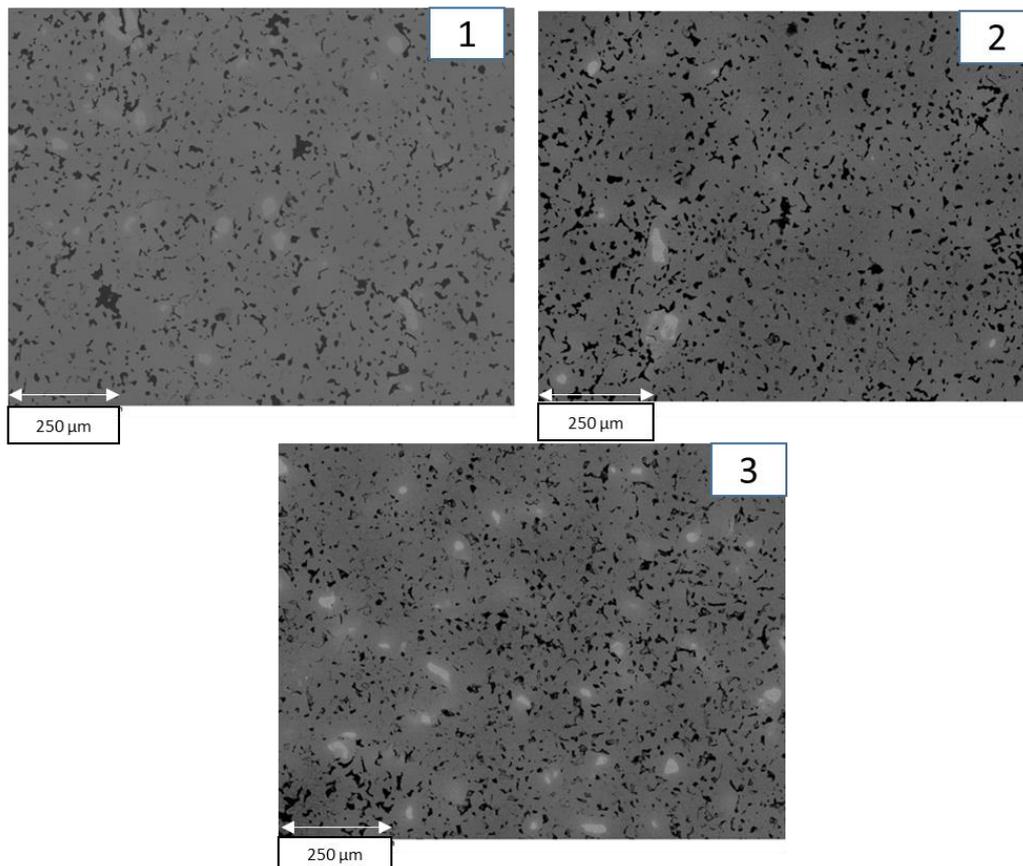


Figura 31. Imágenes a 100 aumentos obtenidas mediante microscopio electrónico de barrido para las muestras de las aleaciones 1) Ti-35Nb-2Ag, 2) Ti-35Nb-4Ag, y 3) Ti-35Nb-6Ag.

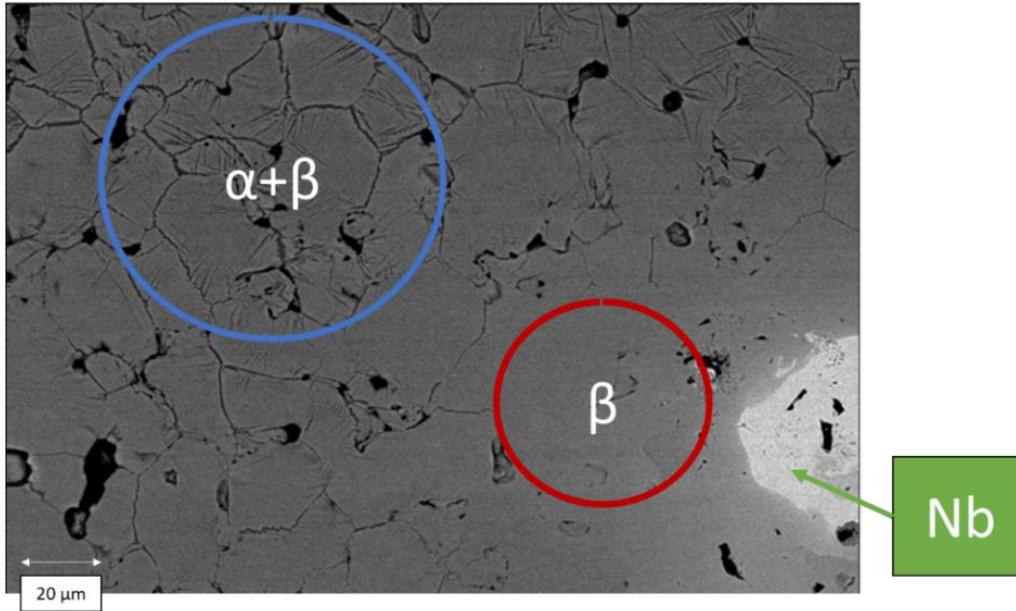


Figura 32. Imagen de electrones retrodispersados a 500 aumentos obtenida mediante microscopio electrónico de barrido para la muestra de las aleación Ti-35Nb-6Ag.

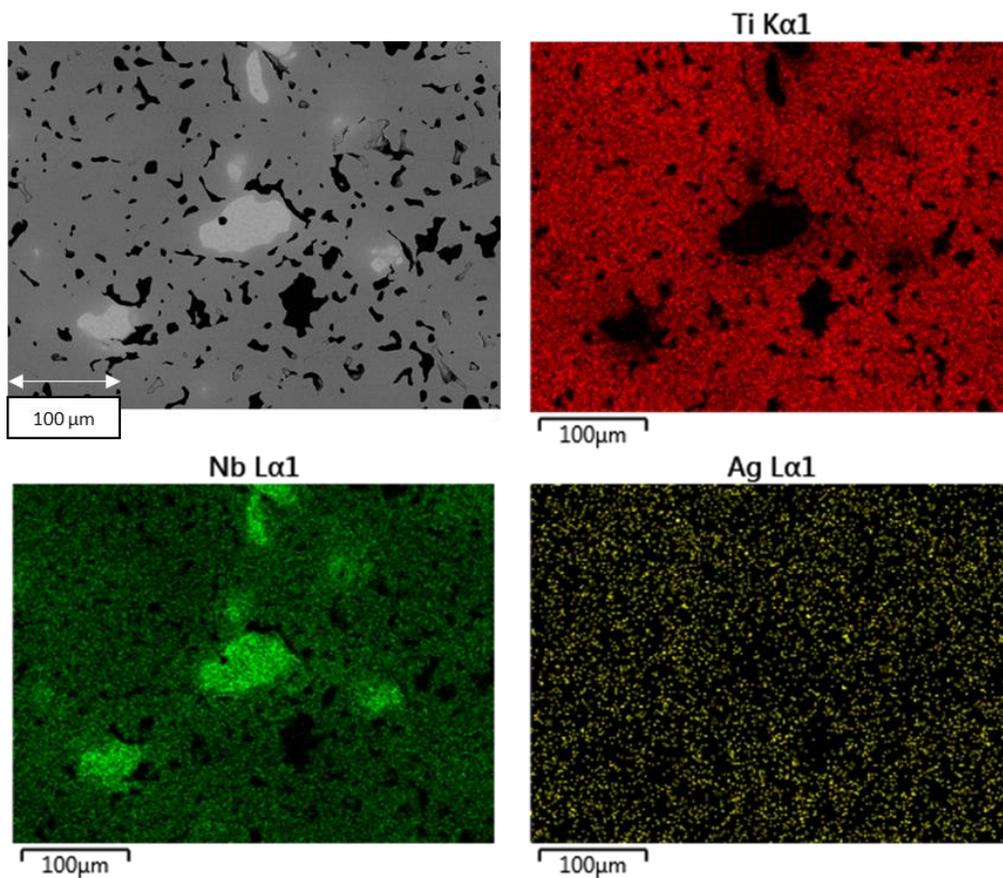


Figura 33. Mapa a 250 aumentos obtenido mediante microscopio electrónico de barrido con el sistema de EDS para la muestra de las aleación Ti-35Nb-2Ag. La mayor intensidad de luz (mayor brillo) indica mayor concentración del elemento.

Mediante el sistema de EDS también podemos obtener no solo un mapa visual de la distribución de los elementos en una zona determinada, sino también la cantidad de cada elemento que existe en esa zona concreta. Así, en la figura 34 se muestra mediante un gráfico en el que se representan las cuentas (cps/eV) en cada valor de energía (keV), además de una tabla con el porcentaje de cada elemento en la región, para cada una de las muestras de cada aleación.

Los resultados que se exponen en la figura 34 nos indican que los porcentajes de Ag (2, 4 y 6%) no se corresponden con los porcentajes de Ag para ninguna de las aleaciones tras el sinterizado. Los porcentajes son en todos los casos cercanos al 1%. Las consecuencias de este resultado se discutirán en profundidad en el siguiente capítulo.

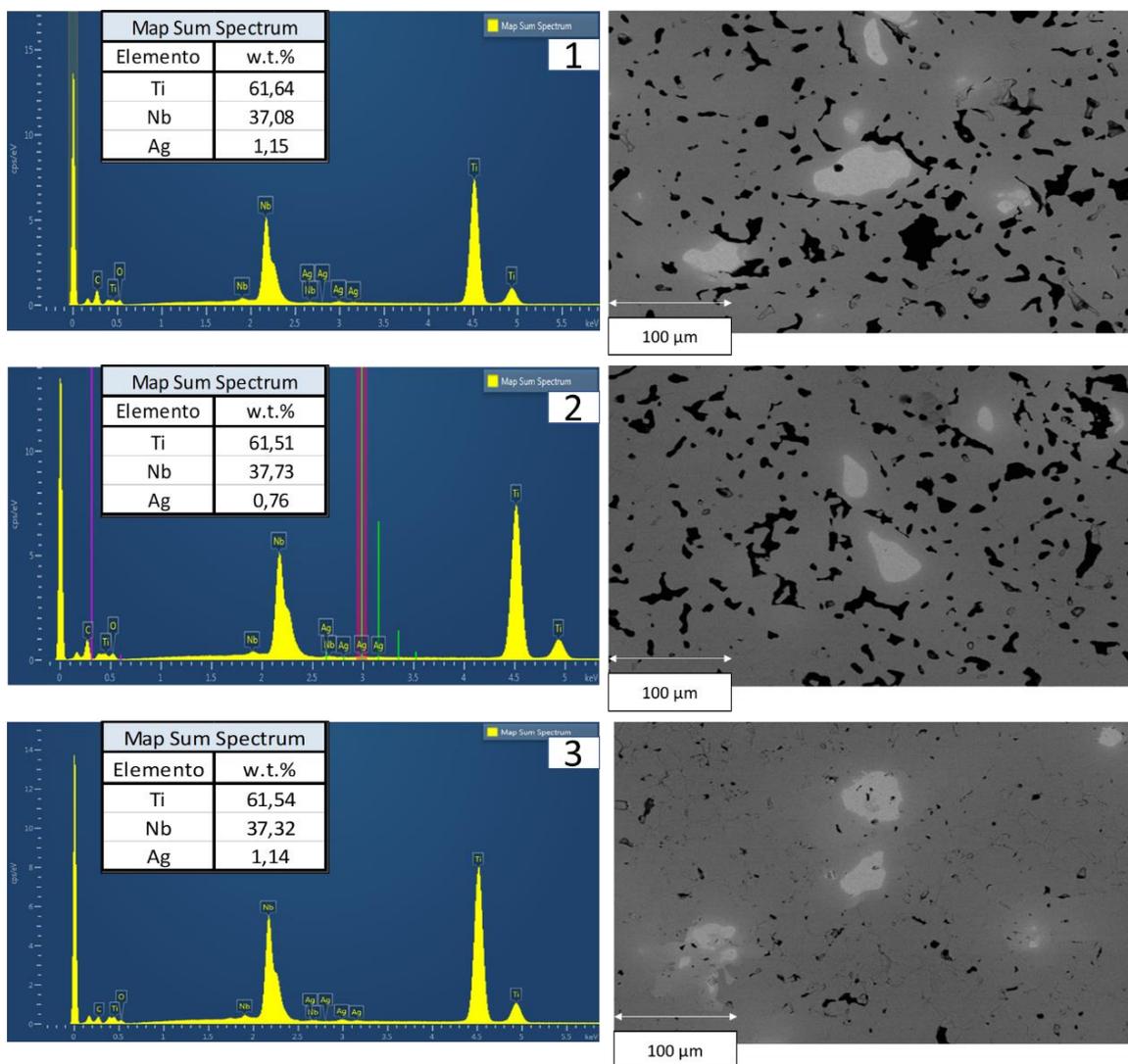


Figura 34. Análisis de EDS para la obtención del porcentaje presente de cada elemento en las muestras de las aleaciones 1) Ti-35Nb-2Ag, 2) Ti-35Nb-4Ag, y 3) Ti-35Nb-6Ag.

Finalmente, se exponen los resultados obtenidos de los estudios de línea, punto y área para obtener información sobre la concentración de elementos y fases en distintas zonas.

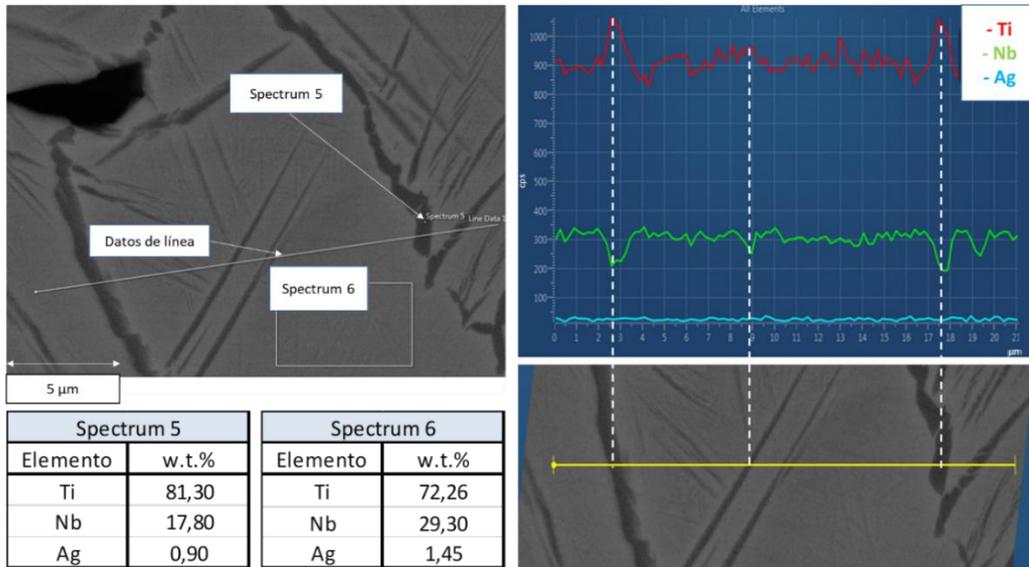


Figura 35. Estudio de línea (Datos de línea), de punto (Spectrum 5) y de una pequeña área (Spectrum 6) realizados mediante el sistema de EDS a 5000 aumentos en la muestra de la aleación Ti-35Nb-6Ag.

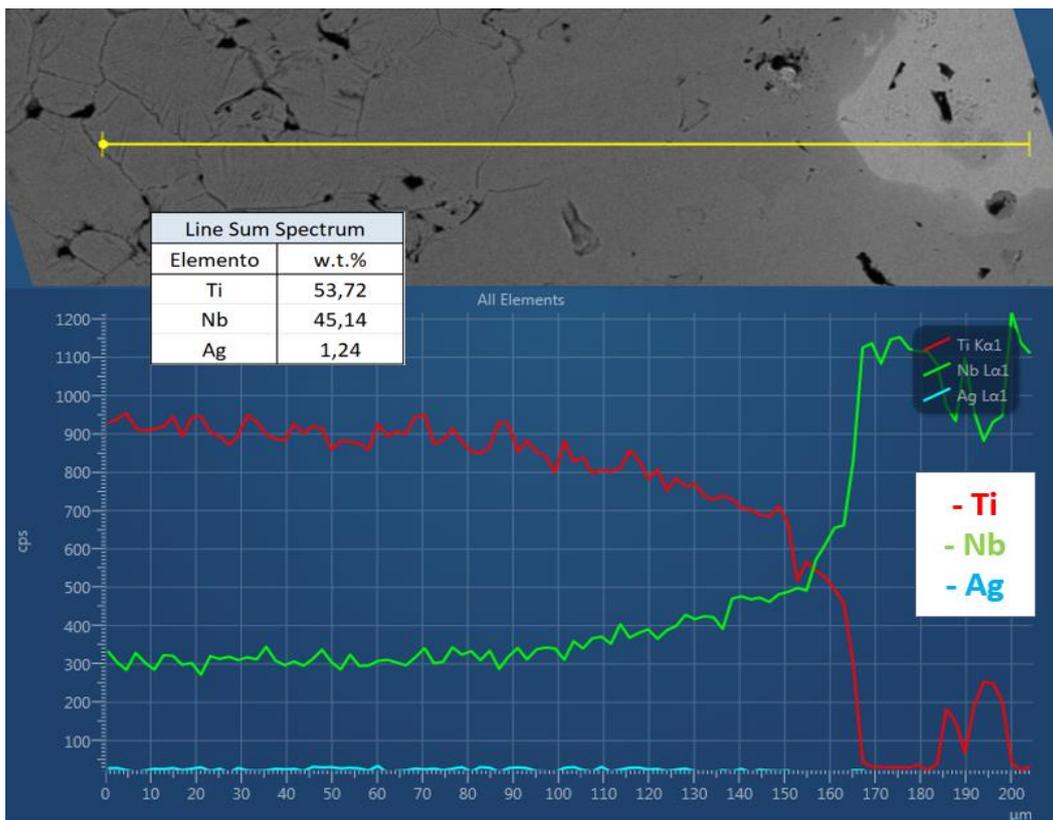


Figura 36. Estudio de línea realizado mediante el sistema de EDS a 500 aumentos en la muestra de la aleación Ti-35Nb-6Ag.

En la figura 35 se presenta un estudio de línea (Datos de línea), de punto (Spectrum 5) y de una pequeña área (Spectrum 6) realizados mediante EDS en la muestra de la aleación Ti-35Nb-6Ag.

El estudio de línea revela que existe una mayor concentración de Ti y una menor concentración de Nb en borde de grano, donde existe una mayor concentración de fase α . La concentración de Nb también baja en las zonas de fase α acicular dentro del grano β .

En el estudio de punto (Spectrum 5) se puede comprobar este aumento en la concentración de Ti y el descenso en la concentración de Nb en borde de grano. En el estudio de área (Spectrum 6) se muestra que la concentración de Ti en el interior del grano es menor que en el borde.

En la figura 36 se expone otro estudio de línea realizado también en la muestra de la aleación Ti-35Nb-6Ag, en el que se puede apreciar la disminución de concentración de Ti y el aumento de concentración de Nb según la línea se desplaza hacia la derecha, al pasar de zona $\alpha + \beta$ a zona β , y de zona β a zona de falta de difusión de Nb.

5.4. Estudio de la resistencia a la corrosión de las aleaciones

Como se explica en la planificación de la investigación, el OCP se calcula realizando el promedio del valor del potencial obtenido durante los últimos cinco minutos (300 s). En la figura 37 se presentan las curvas del potencial medido con respecto al tiempo, para cada una de las aleaciones.

El estudio de las curvas potenciodinámicas nos aporta gran cantidad de información para conocer el comportamiento a corrosión de las muestras. En la figura 38 se muestran las curvas potenciodinámicas obtenidas para cada aleación, a partir de las cuales se obtienen los valores de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), potencial de corrosión (E_{corr}) y resistencia a la polarización (R_p), utilizando las ecuaciones 16, 17 y 18.

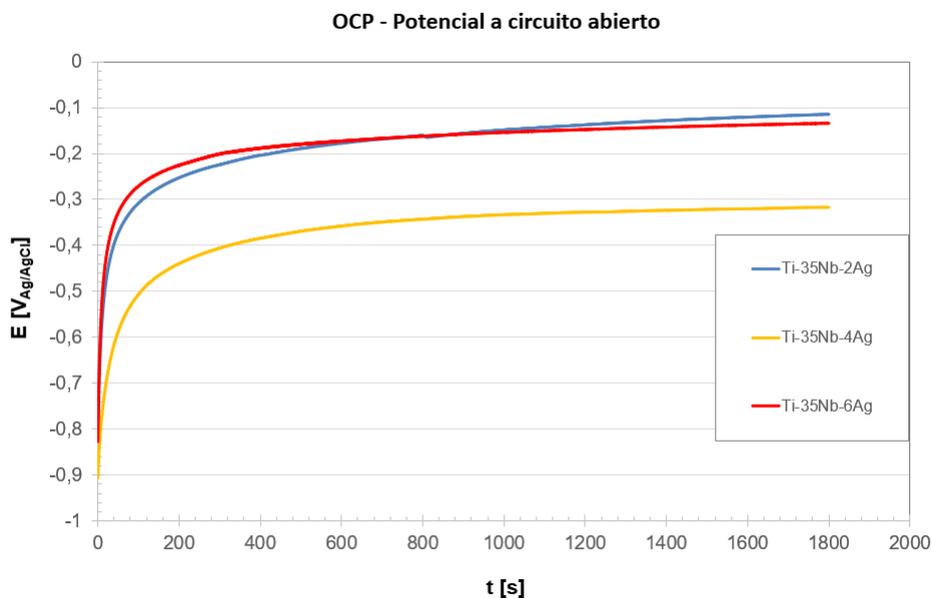


Figura 37. Comparación entre las curvas OCP de las aleaciones Ti-35Nb-XAg.

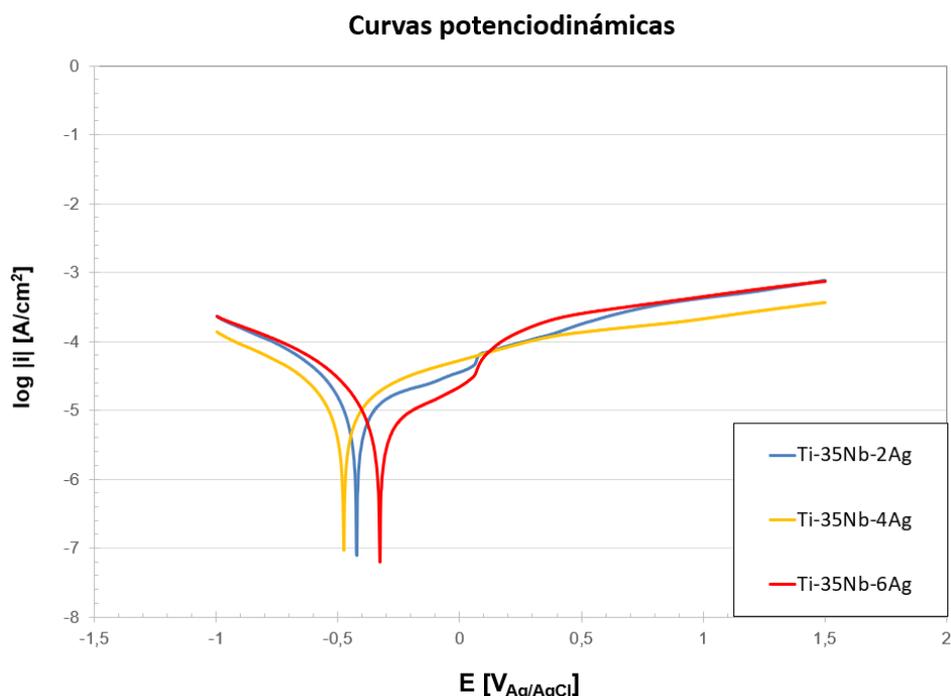


Figura 38. Comparación de curvas potenciodinámicas de las muestras de las tres aleaciones diferentes.

Observando ambas curvas, se puede observar un comportamiento similar para las aleaciones Ti-35Nb-2Ag y Ti-35Nb-6Ag. La curva de OCP de la aleación Ti-35Nb-4Ag estabiliza a un valor mucho más negativo que las otras dos aleaciones. Las curvas potenciodinámicas presentan un pequeño cambio de pendiente en la zona pasiva el caso de las aleaciones Ti-35Nb-2Ag y Ti-35Nb-6Ag, sin embargo, para la aleación Ti-35Nb-4Ag no existe este cambio de pendiente. Estas diferencias entre las curvas potenciodinámicas serán estudiadas en mayor profundidad en el capítulo de discusión de resultados.

El último parámetro por obtener será el de velocidad de corrosión, a partir de los valores de i_{corr} obtenidos de las curvas potenciodinámicas de las muestras de cada una de las aleaciones. El valor de la velocidad de corrosión se calculará mediante la ecuación 19.

En la tabla 19 se exponen los valores promedio de los parámetros calculados en el ensayo de corrosión para las muestras de cada aleación, junto a sus desviaciones típicas.

Tabla 19. Valores promedio de potencial de corrosión (E_{corr}), potencial a circuito abierto (OCP), densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), resistencia a la polarización (R_p) y velocidad de corrosión (V_c) para las aleaciones Ti-35Nb-XAg, junto a sus desviaciones típicas.

Aleación	E_{corr} (V)	OCP (V)	i_{corr} (A/cm ²)	R_p (Ω)	V_c ($\mu\text{m/año}$)
Ti-35Nb-2Ag	$-0,37 \pm 0,11$	$-0,15 \pm 0,04$	$3,77\text{E-}06 \pm 2,18\text{E-}06$	8179 ± 3294	$23,99 \pm 10,99$
Ti-35Nb-4Ag	$-0,47 \pm 0,01$	$-0,32 \pm 0,03$	$2,93\text{E-}06 \pm 1,08\text{E-}06$	9383 ± 3203	$20,04 \pm 7,39$
Ti-35Nb-6Ag	$-0,41 \pm 0,09$	$-0,14 \pm 0,02$	$2,38\text{E-}06 \pm 1,13\text{E-}06$	18491 ± 5391	$9,96 \pm 3,26$

Como se anticipaba en la figura 37, el valor de OCP para la aleación Ti-35Nb-4Ag es mucho más negativo que para las otras dos aleaciones, las cuales presentan valores de OCP muy semejantes.

El valor de i_{corr} desciende al aumentar el contenido en Ag, y el de R_p , que es inversamente proporcional (ecuación 17), aumenta con el contenido en Ag. El aumento o descenso del valor de E_{corr} no se puede relacionar con el contenido en Ag, siendo más negativo para la aleación Ti-35Nb-4Ag. El valor más cercano a 0 es el de la aleación Ti-35Nb-2Ag.

Se puede apreciar un descenso en la velocidad de corrosión con el contenido en Ag, siendo más acusado la disminución de la velocidad de corrosión de la aleación Ti-35Nb-4Ag con respecto a la aleación Ti-35Nb-6Ag, que la disminución de la velocidad de corrosión de Ti-35Nb-2Ag con respecto a Ti-35Nb-4Ag.

5.5. Estudio de liberación de iones de las aleaciones.

5.5.1. Análisis de la liberación de iones en disolución de saliva artificial

El valor de las concentraciones promedio de cada elemento en las disoluciones de saliva artificial para las muestras de cada aleación tras 730 h de incubación se presentan en la tabla 20.

La liberación de iones es mayor para la aleación Ti-35Nb-2Ag, siendo la aleación Ti-35Nb-4Ag la que presenta valores de menor magnitud de las tres. No es posible establecer una relación entre el aumento o disminución de la liberación de iones con el aumento de contenido en Ag.

Para conocer qué elemento se libera en mayor medida, se normaliza la concentración en $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{L} \cdot \text{h})$ dividiendo este valor entre el porcentaje real en peso de cada elemento obtenido por EDS (valores expuestos en la figura 34) para cada aleación. Después, se obtiene el promedio de estos valores normalizados. En la tabla 20 se exponen estos valores, junto a sus desviaciones típicas.

Se puede observar que el mayor valor normalizado promedio se corresponde con el de Nb, seguido por el de Ti, siendo el menor valor el de Ag. Estos resultados se estudian con mayor profundidad en el capítulo de Discusión de Resultados.

Tabla 20. Valores promedio de la concentración de cada elemento disuelto en saliva artificial para las aleaciones Ti-35Nb-XAg, junto con sus desviaciones típicas.

Elemento	Aleación	Porcentaje real en peso	Concentración ($\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{L} \cdot \text{h})$) promedio	Concentración normalizada ($\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{L} \cdot \text{h})$)	Conc. Norm. ($\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{L} \cdot \text{h})$) promedio de las aleaciones
Ti	Ti-35Nb-2Ag	61,64	$5,412 \pm 0,405$	0,088	$0,086 \pm 0,004$
	Ti-35Nb-4Ag	61,51	$4,986 \pm 0,800$	0,081	
	Ti-35Nb-6Ag	61,54	$5,402 \pm 1,082$	0,088	
Nb	Ti-35Nb-2Ag	37,08	$4,074 \pm 0,359$	0,110	$0,107 \pm 0,003$
	Ti-35Nb-4Ag	37,37	$3,855 \pm 0,471$	0,103	
	Ti-35Nb-6Ag	37,32	$4,003 \pm 0,814$	0,107	
Ag	Ti-35Nb-2Ag	1,15	$0,046 \pm 0,008$	0,040	$0,029 \pm 0,011$
	Ti-35Nb-4Ag	0,76	$0,014 \pm 0,007$	0,018	
	Ti-35Nb-6Ag	1,14	$0,033 \pm 0,029$	0,029	

5.5.2. Estudio microestructural de la superficie en contacto con la disolución mediante microscopía óptica y SEM

Finalmente se presentan las imágenes obtenidas por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido de la superficie de las muestras sometidas al ensayo de liberación de iones.

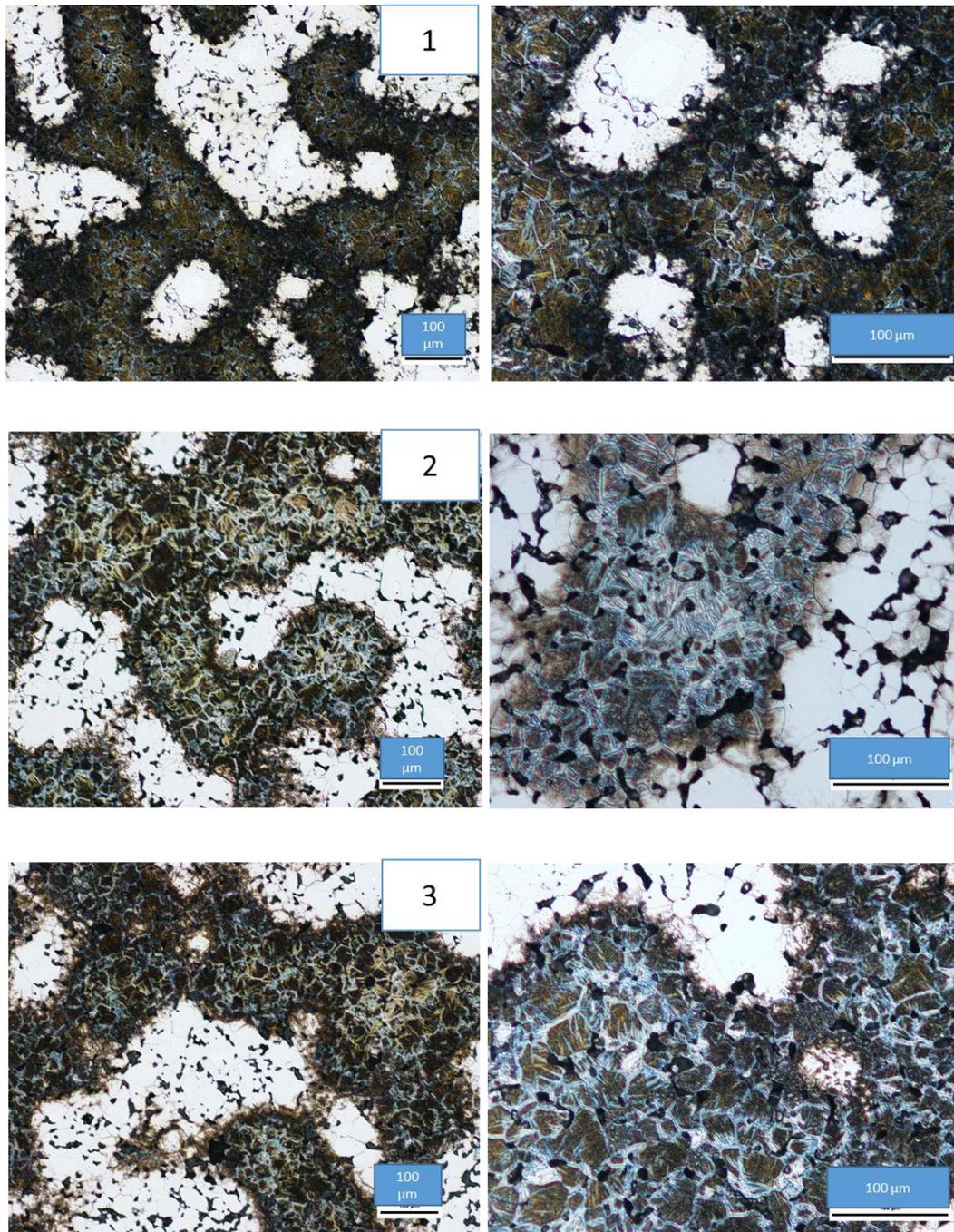


Figura 39. Imágenes de microscopía óptica de la superficie de las muestras de las aleaciones 1) Ti-35Nb-2Ag, 2) Ti-35Nb-4Ag, y 3) Ti-35Nb-6Ag, a 100 aumentos a la izquierda y a 200 a la derecha, las cuales se sometieron previamente al ensayo de liberación de iones.

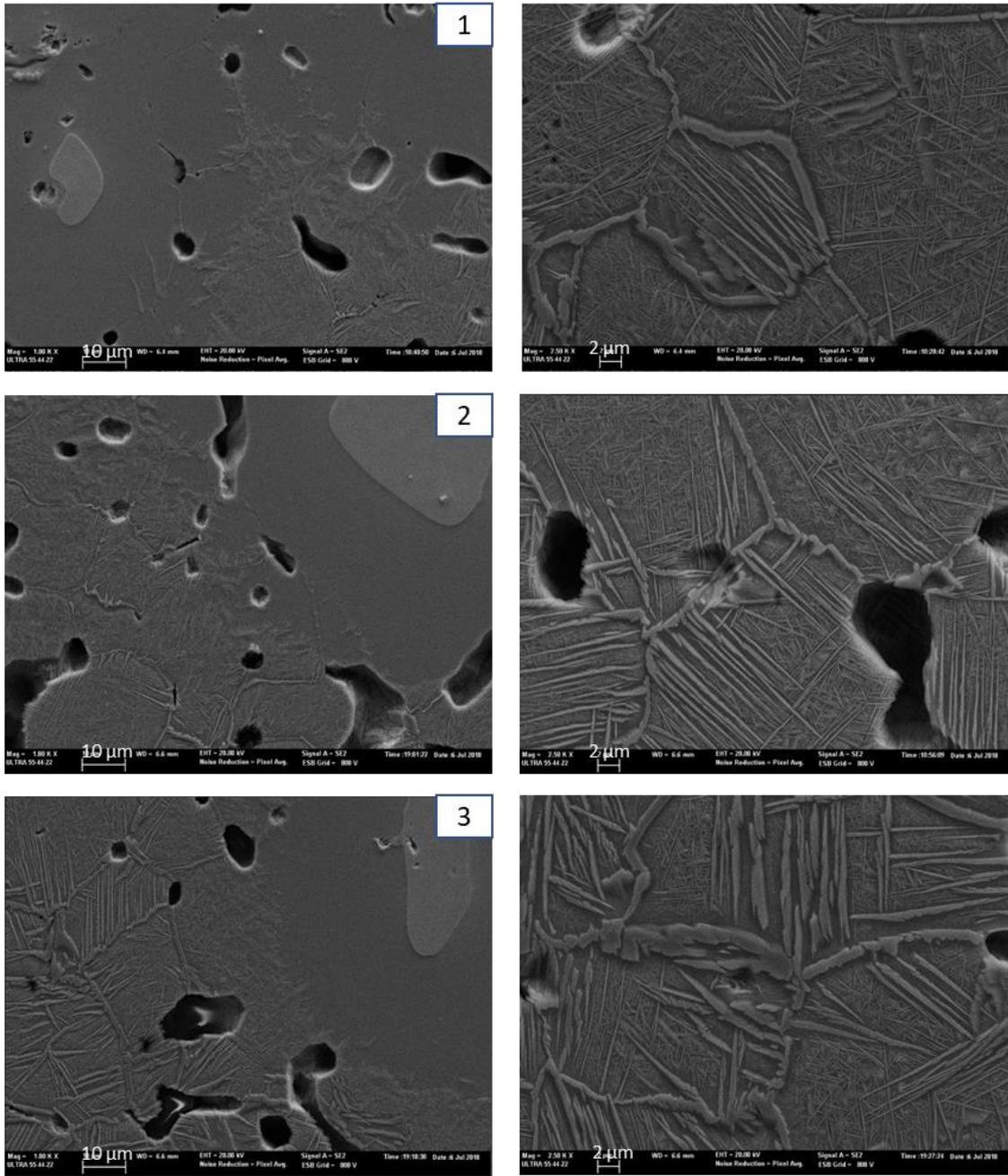


Figura 40. *Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de las muestras de las aleaciones 1) Ti-35Nb-2Ag, 2) Ti-35Nb-4Ag, y 3) Ti-35Nb-6Ag, sometidas previamente al ensayo de liberación de iones. Las imágenes de la izquierda son de 1000 aumentos y las de la derecha de 2500.*

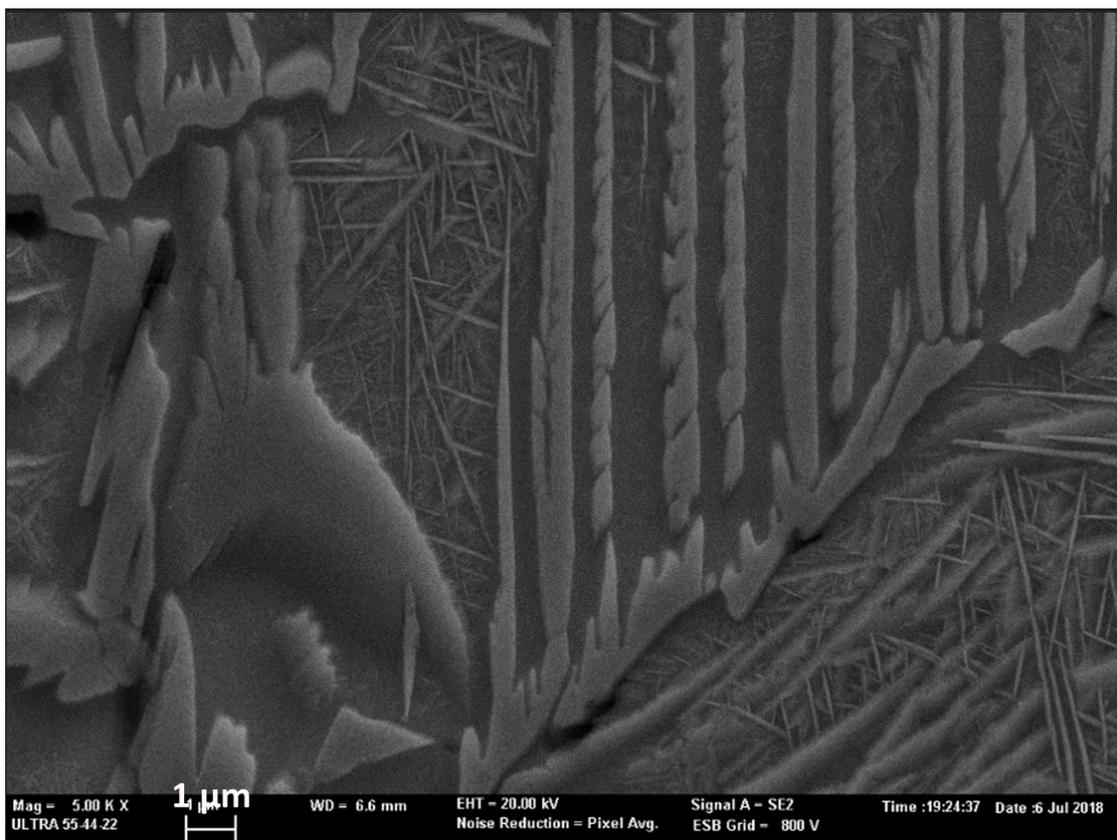


Figura 41. Imagen de microscopía electrónica de la superficie de la muestra de la aleación Ti-35Nb-6Ag, a 10000 aumentos, la cual fue sometida previamente al ensayo de liberación de iones.

En las imágenes obtenidas por microscopía óptica que se muestran en la figura 39 se pueden observar zonas que han sido atacadas severamente (color verde y azul), contrastando con zonas que no han sufrido apenas ataque químico (color blanco). El ataque químico es de mayor intensidad en la aleación Ti-35Nb-2Ag, siendo la aleación menos atacada Ti-35Nb-4Ag. Se observa en las imágenes de 200 aumentos que las zonas atacadas se corresponden con las regiones $\alpha+\beta$, siendo liberada la fase β de esa zona. La fase α se corresponden con las agujas de color azulado.

En la figura 40 se muestran las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de las superficies de las muestras. Se puede confirmar en las imágenes de 1000 aumentos que las zonas atacadas se corresponden con las regiones $\alpha+\beta$, quedando un relieve de fase α acicular en el borde de grano y en el interior de los granos al haberse liberado la fase β . En zonas β y zonas de acumulaciones de Nb no existe liberación de material aparente.

En las imágenes de 2500 aumentos de la figura 40 se pueden ver también otras formaciones aciculares entre las acículas de fase α , pero de un tamaño mucho menor, que se corresponden con fase α'' ortorrómbica. Estas formaciones son el paso intermedio entre la transformación de fase β a fase α .

En la imagen de la aleación Ti-35Nb-6Ag a 10000 aumentos de la figura 41 se pueden apreciar todavía mejor estas pequeñas formaciones aciculares.

CAPÍTULO 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La pulvimetalurgia es, por lo general, una técnica poco usada entre la mayoría de los autores que llevan a cabo proyectos de investigación sobre aleaciones de Ti. La mayoría trabajan con aleaciones de colada y tratamiento térmico [60, 61, 62]. Otros métodos utilizados para la obtención de estas aleaciones son la fusión de arco en vacío [34] o el prensado isostático en caliente [56], entre otros.

Existen ventajas e inconvenientes a la hora de utilizar la pulvimetalurgia para la obtención de aleaciones de Ti. Las ventajas principales son su bajo coste y la facilidad para obtener piezas de la morfología deseada. La desventaja principal es la porosidad resultante en las muestras tras el proceso, ya que empeora las características mecánicas resistentes de la aleación [5].

La porosidad en verde (porosidad tras compactación de los polvos) crece con el contenido en Ag, como se muestra en la tabla 8. Tras el sinterizado, el porcentaje de porosidad toma un valor promedio de aproximadamente un 12% para las aleaciones Ti-35Nb-XAg, mientras que el valor promedio de densidad en verde es de aproximadamente un 29%. Estos resultados muestran una disminución del 240% de la porosidad tras el proceso de sinterización. Estos resultados son ligeramente mayores que el 23% de porosidad en verde promedio y 8% de porosidad tras sinterizado promedio que presenta Amigó en su trabajo, para las aleaciones Ti-35Nb-10Ta-XFe [6].

Los datos de porosidad tras sinterización no siguen la tendencia que los de porosidad en verde, es decir, no desciende la porosidad con el contenido en Ag. Esto es debido a que las aleaciones presentan unos porcentajes de Ag (obtenidos mediante un estudio de EDS en las muestras tras sinterizado, figura 34) muy inferiores a la cantidad de polvo utilizada para su fabricación.

Una explicación para este hecho podría ser que la Ag se hubiese sublimado durante el proceso de sinterización. Al ser el Nb un elemento refractario, para obtener aleaciones que lo contengan mediante técnicas de pulvimetalurgia, se necesitan temperaturas de sinterizado muy altas. En nuestro caso, la temperatura necesaria para la fusión del Nb se reduce considerablemente al usar un horno de alto vacío.

Al llevar a cabo una sinterización a una presión tan baja ($5 \cdot 10^{-4}$ milibares), la temperatura a la que la Ag pasa a estado gaseoso podría reducirse por debajo de la temperatura de sinterización, es decir, por debajo de 1250°C . Para comprobarlo, se utiliza la ecuación de Clapeyron-Clausius (ecuación 19), la cual nos permite relacionar la variación de la temperatura con la variación de la presión de saturación.

La Ag presenta una temperatura de ebullición de 2162°C o 2435 K , a presión atmosférica (1 atm). Es decir, la presión de saturación de la Ag a 2435 K (T_1) es de 1 atm o 101300 Pa (P_1). Para saber a qué temperatura la Ag tiene una presión de saturación de $5 \cdot 10^{-4}$ milibares o $0,05\text{ Pa}$ (P_2), solamente tendremos que despejar T_2 (temperatura de ebullición para P_2) en la ecuación 19, donde ΔH es la entalpía de sublimación de la Ag ($250,58 \cdot 10^3\text{ J/mol}$) y R es la constante de los gases ideales ($8,3149\text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$).

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)_{sat} \cong \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)_{sat} \quad (19)$$

El valor obtenido para T_2 es de 1120 K, o 847°C. La temperatura de sinterización utilizada para conformar las muestras es más de 400°C mayor a la temperatura de sublimación de la Ag a una presión P_2 . Por tanto, es muy probable que la cantidad de Ag que falta en las muestras se haya sublimado debido a los parámetros elegidos para el ciclo de sinterización.

Debido a la errónea conformación de las muestras, no se podrá realizar una evaluación de los resultados obtenidos tras el proceso de sinterización como se planeaba. Las muestras contienen una cantidad de Ag en torno al 1 w.t.%, por lo que se propone un análisis general de los resultados obtenidos, comparando los valores medios de las aleaciones estudiadas con los resultados obtenidos por otros autores para aleaciones de Ti. No se podrá relacionar los cambios en los parámetros estudiados con el aumento en el contenido en Ag, ya que no resultaría concluyente. Sin embargo, se podrán extraer ciertas conclusiones analizando los valores obtenidos según el contenido real en Ag de la aleación, y según el porcentaje de porosidad.

Comenzando por las características mecánicas, el parámetro de mayor interés es el del módulo elástico. Los valores que presentan nuestras aleaciones oscilan entre 53 y 60 GPa (tabla 13). Estos valores son mucho menores que los módulos elásticos del Ti comercialmente puro y la aleación Ti-6Al-4V, los cuales siguen siendo las aleaciones más utilizadas en implantes hoy en día. Presentan además un módulo elástico muy similar a aleaciones como Ti-35Nb-5Ta-7Zr [60], con 55 GPa, Ti-25Nb-11Sn [63], con 53 GPa, o Ti-30Zr-5Mo [64], con 59 GPa. Sin embargo, no alcanzan valores tan bajos como la aleación Ti-35Nb-4Sn [65], con 40 GPa.

En la figura 42 se presentan los valores obtenidos de módulo elástico para cada aleación, en función del porcentaje de porosidad.

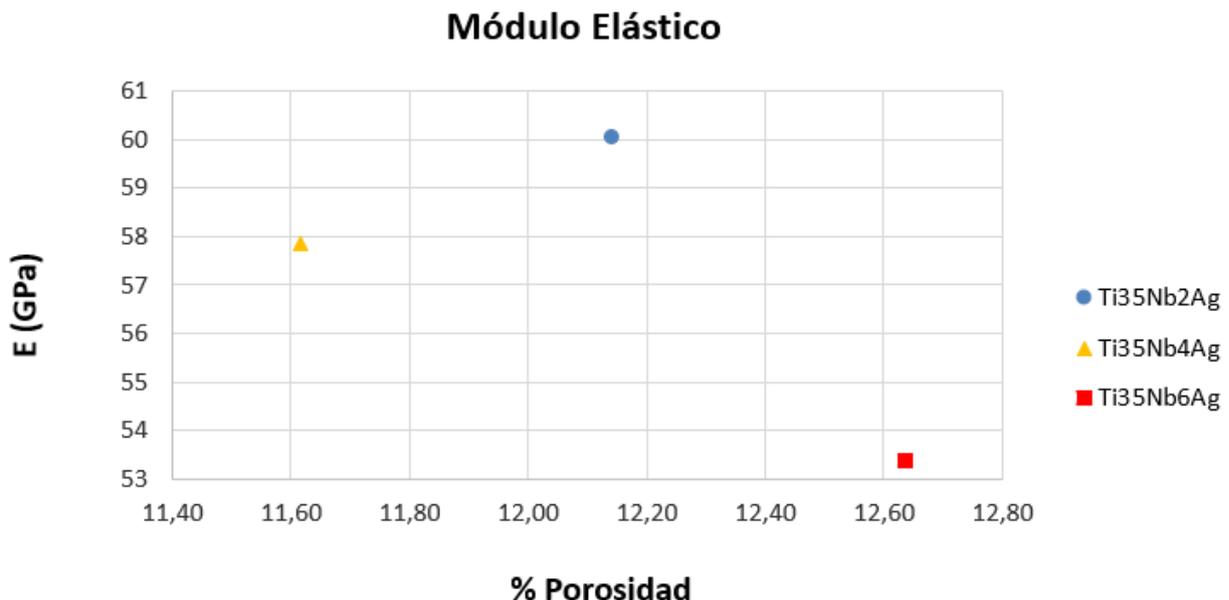


Figura 42. Comparación de los valores de módulo elástico de las aleaciones Ti-35Nb-XAg.

Una manera de disminuir el módulo elástico es realizar un enfriamiento rápido con el fin de retener la mayor cantidad posible de fase β . Las aleaciones en estudio fueron enfriadas en horno (apagado hasta alcanzar temperatura ambiente, en atmósfera cerrada para no perder el vacío) por lo que, si se dispusiese del equipo necesario para realizar un enfriamiento rápido, los módulos elásticos obtenidos deberían ser menores [66].

Se puede observar que los valores de E obtenidos no presentan una relación clara con el porcentaje de porosidad de la aleación. Sin embargo, se puede observar una disminución del módulo elástico según aumenta el contenido teórico de Ag.

De los valores de tensión máxima obtenidos de los ensayos destructivos podemos obtener cierta información pese a tener las muestras un erróneo porcentaje de Ag. Comparando los valores de tensión máxima obtenidos del ensayo de flexión en voladizo (figura 43) se puede extraer que, a mayor porosidad, se obtiene una tensión máxima de menor valor.

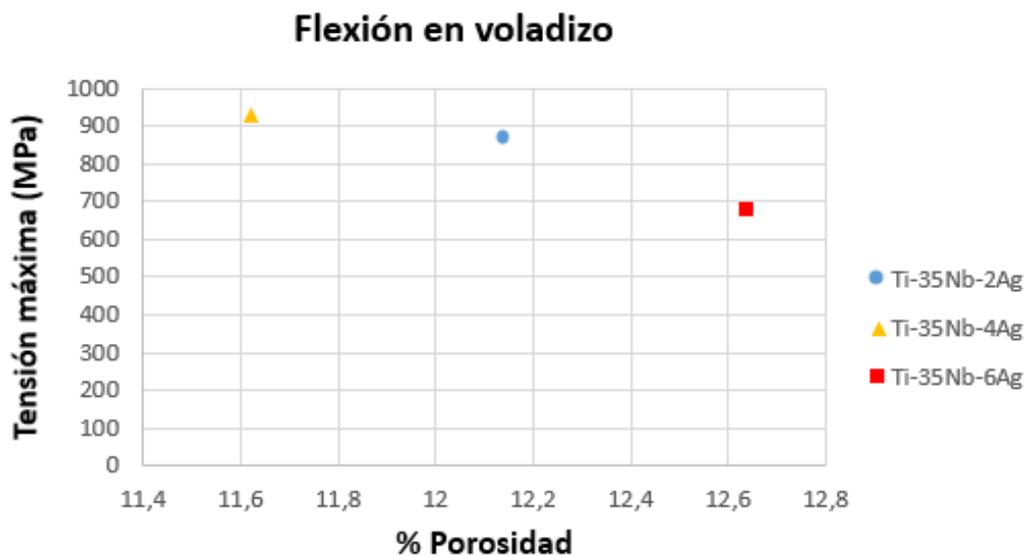


Figura 43. Comparación gráfica de los valores de tensión máxima de flexión en voladizo en función del porcentaje de porosidad de las aleaciones Ti-35Nb-XAg.

Si se realiza la misma comparación para los valores de microtracción (figura 44), se puede observar que el valor máximo de tensión viene dado para el valor mínimo de porosidad, en concreto para la aleación Ti-35Nb-4Ag. Sin embargo, pese a que las otras dos aleaciones presentan un valor menor de tensión máxima por su aumento de porosidad, la aleación más porosa (Ti-35Nb-6Ag) presenta una tensión máxima mayor que la aleación Ti-35Nb-2Ag. Esta relación entre la tensión máxima y la porosidad es reportada por autores como Li y colaboradores en aleaciones como Ti-Nb o Ti-Mo [5].

Resulta interesante realizar una comparación entre los valores de tensión máxima de microtracción de cada aleación en función de su porcentaje real de Ag. Como se puede observar en la figura 45, al aumentar el contenido real en Ag, disminuye la tensión máxima de microtracción. Las aleaciones Ti-35Nb-2Ag y Ti-35Nb-6Ag presentan valores similares de tensión máxima por tener un porcentaje real de Ag muy cercano.

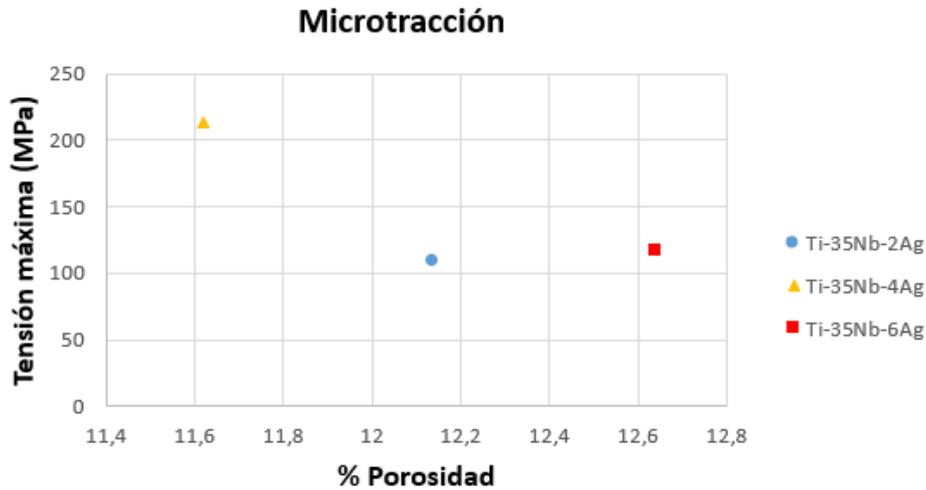


Figura 44. Comparación gráfica de los valores de tensión máxima de microtracción en función del porcentaje de porosidad de las aleaciones Ti-35Nb-XAg.

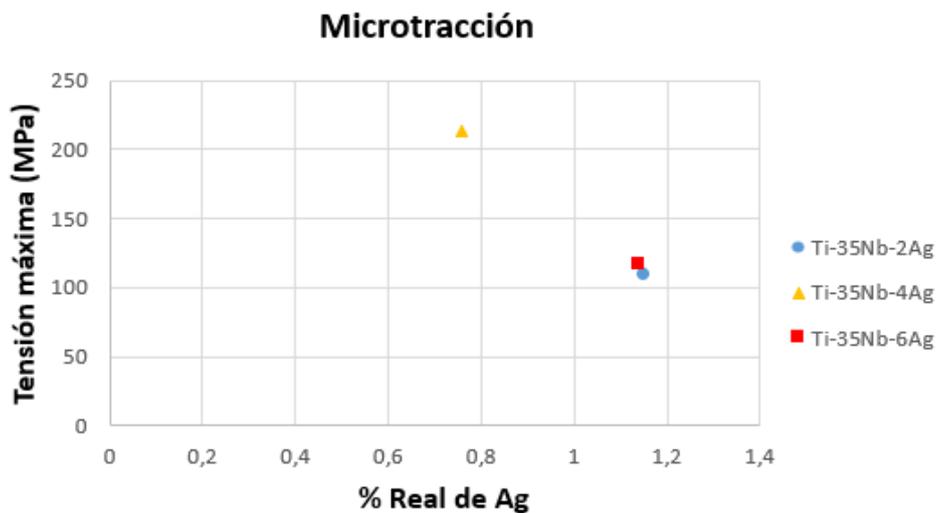


Figura 45. Comparación gráfica de los valores de tensión máxima de microtracción en función del porcentaje real de Ag de las aleaciones Ti-35Nb-XAg.

Los valores de tensión máxima de tracción quedan muy lejos de los de aleaciones como Ti-6Al-4V (sobre 900 MPa), Ti-6Al-7Nb (1050 MPa) o Ti-35Nb-5Ta-7Zr (600 MPa) [60]. El menor valor de tensión máxima para estos ensayos es debido al proceso de conformación de las muestras mediante pulvimetalurgia, ya que la porosidad creada reduce las características mecánicas de las muestras. Las aleaciones Ti-6Al-4V y Ti-6Al-7Nb tienen, además, una microestructura $\alpha+\beta$, al contrario que nuestras aleaciones que son mayoritariamente β , lo cual puede explicar la severa disminución de la tensión máxima de nuestras aleaciones respecto a ellas.

De la tensión máxima de flexión a tres puntos no se puede extraer una relación con el porcentaje de porosidad de la muestra. Sin embargo, sí que se puede relacionar el valor de la tensión máxima con el porcentaje real de Ag que contiene cada aleación.

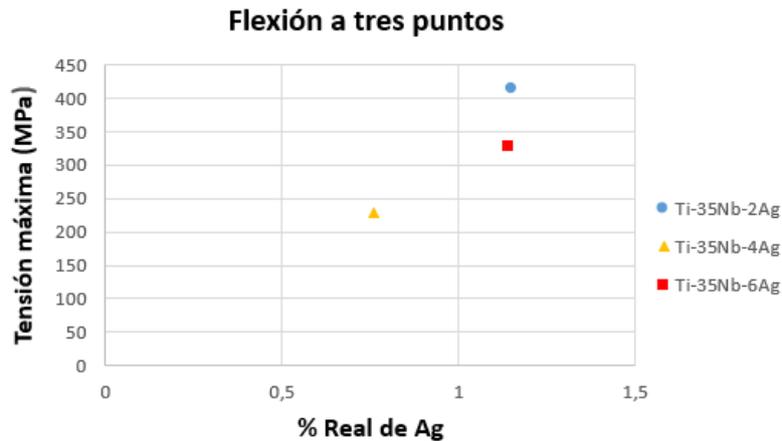


Figura 46. Comparación gráfica de los valores de tensión máxima de flexión a tres puntos en función del porcentaje real de Ag de las aleaciones Ti-35Nb-XAg.

La figura 46 muestra como el valor de tensión máxima de flexión es de mayor magnitud cuanto mayor es el contenido en Ag. Los valores de tensión máxima de flexión obtenidos para las tres aleaciones, que oscilan entre 200 y 450 MPa, superan la tensión máxima de flexión que soporta el hueso antes de la rotura (110-195 MPa) [5].

Se pueden observar elevadas discrepancias entre los valores de tensión máxima de cada ensayo destructivo. El valor promedio de todas las aleaciones de tensión máxima de flexión en voladizo es de 822 MPa, mientras que para flexión a tres puntos presenta un valor mucho más pequeño de 322 MPa. Para los ensayos de microtracción el valor es todavía menor, en concreto de 147 MPa. Por tanto, los ensayos de flexión en voladizo dan como resultado un valor de tensión máxima promedio un 255% mayor que en flexión a tres puntos, y un 560% mayor que en microtracción. A su vez, el valor obtenido de los ensayos de flexión a tres puntos es un 220% que el valor de microtracción. Estos porcentajes pueden, junto a las de otros estudios, ser utilizados para establecer relaciones sólidas entre las características mecánicas que ofrecen las aleaciones de Ti para distintos ensayos.

Respecto a las características microestructurales de las aleaciones, podemos observar en los resultados de EBSD en la figura 29 que existe un predominio de fase α en la aleación. Gracias a los resultados expuestos en la tabla 17 se podemos ver que el porcentaje de fase α aumenta según disminuye el contenido en Ti de la aleación. Los resultados nos deberían dar un porcentaje de fase α menor según disminuye el contenido en Ti, ya que el contenido relativo de Nb en la aleación aumentaría, y este es un elemento β estabilizante. La cuestión es que los resultados de la figura 34 nos indican que no hay un cambio significativo en el contenido relativo de Ti y Nb para las aleaciones, lo cual explicaría estos resultados contradictorios.

Como se puede observar en la figura 47, las zonas $\alpha+\beta$ presentan un tamaño de grano menor que las zonas β . Se comprueba que los granos β son de mayor tamaño que los granos α gracias a los resultados expuestos en la tabla 18. Además, los bordes de grano de las zonas $\alpha+\beta$ se pueden distinguir con mucha más claridad que los bordes de grano de las zonas β . Esto se debe a la formación de fase α en el borde del grano β , ya que esta limita el crecimiento del grano [67]. La elevada desviación típica que presentan los tamaños de grano β promedio es debida a esta formación de fase α , quedando limitado el tamaño de los granos β con precipitados α , mientras que el tamaño de los granos β sin precipitados es mayor.

El ciclo de sinterización utilizado es el causante tanto de un aumento en el tamaño de grano. Esto se debe a las altas temperaturas que se alcanzan durante este para la correcta conformación de la aleación. El ciclo es también el causante de la precipitación de fase α en borde de grano, al no poder realizarse un enfriamiento rápido [68].

Se puede observar claramente que la fase α no crece solamente en el borde de grano β , sino que también se forman acículas de fase α en el interior de estos granos. Estas agujas de fase α crecen nucleándose a partir de la fase ω producida durante el proceso de sinterización [69]. Esta fase ω no ha sido cuantificada en las muestras debido a la dificultad que supone su estudio.

La mala difusión del Nb es común al trabajar con aleaciones con un alto contenido en este elemento. Amigó reporta una microestructura con zonas donde se pueden diferenciar partículas de Nb por falta de difusión para las aleaciones Ti-35Nb-10Ta con pequeños porcentajes de Fe añadidos [6].

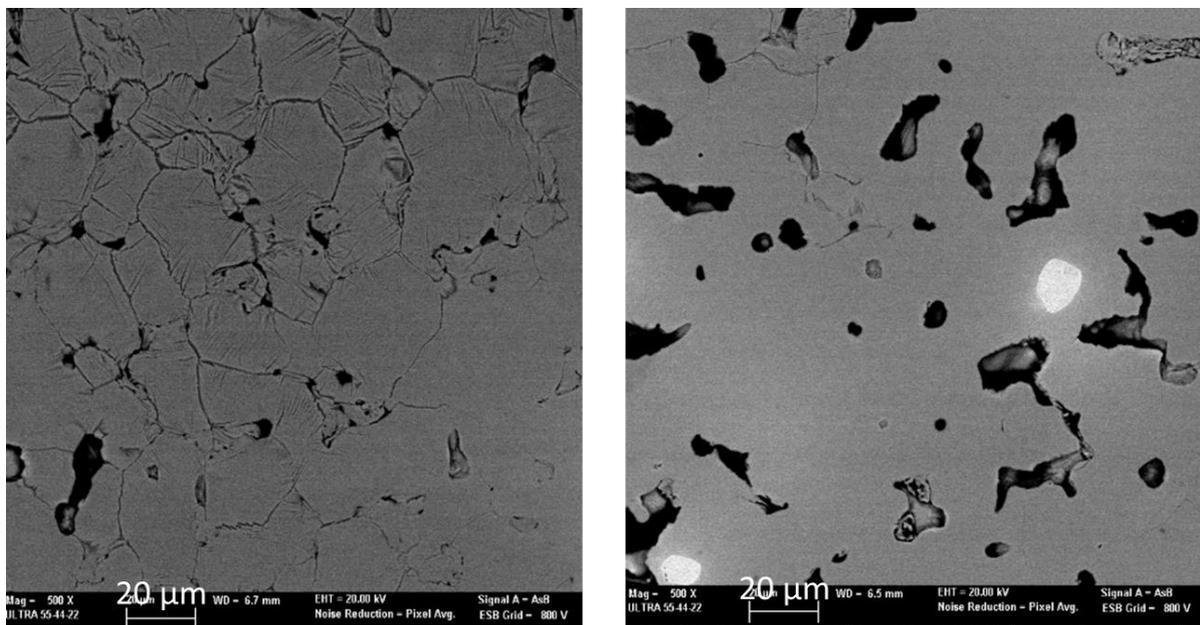


Figura 47. Imágenes de electrones retrodispersados obtenidas mediante microscopio electrónico a 500 aumentos de la aleación Ti-35Nb-6Ag a la izquierda, y Ti-35Nb-2Ag, a la derecha, donde se pueden observar las características de las zonas $\alpha + \beta$, zonas β y zonas de baja difusión de Nb.

Las aleaciones de Ti poseen una excelente resistencia a corrosión electroquímica, debido a la formación espontánea de la capa pasiva de óxido en su superficie [59]. El uso de elementos como el Nb en la aleación mejoran esta característica al compararla con la resistencia a corrosión electroquímica de Ti CP o con la aleación Ti-6Al-4V [70].

La resistencia a la corrosión puede variar según el proceso de fabricación de las muestras. La pulvimetalurgia es una técnica que implica rugosidad en la superficie de las muestras, además de porosidad abierta. Un alto porcentaje de porosidad en las muestras tiene como resultado una disminución de la resistencia a la corrosión electroquímica. Por ejemplo, en un estudio llevado a cabo por Yilmaz y colaboradores para la aleación Ti-16Nb, se utiliza la técnica de los espaciadores para

obtener muestras con elevados porcentajes de porosidad (30, 50 y 70%) mediante pulvimetalurgia. Al aumentar la porosidad de las muestras, aumentan también los valores de i_{corr} y de velocidad de corrosión [71]. Sin embargo, Dalmau y colaboradores reportan una mayor resistencia a corrosión para muestras de Ti-6Al-4V fabricadas mediante pulvimetalurgia que en las muestras obtenidas mediante forja, para unos porcentajes de porosidad muy pequeños, cercanos al 3% [72].

Los resultados de nuestras muestras para los ensayos de resistencia a corrosión expuestos en la tabla 19 presentan unos valores similares a los obtenidos en el trabajo de Dalmau y colaboradores, excepto para los valores de i_{corr} , que son de mayor magnitud, lo cual se puede a que nuestras muestras tienen un alto porcentaje de porosidad (sobre el 12%) si lo comparamos con las suyas. Los valores de velocidad de corrosión, también recogidos en la tabla 19, son un poco superiores a los obtenidos por Amigó para aleaciones Ti-35Nb-10Ta con pequeños porcentajes de Fe añadido, lo que puede ser debido a que estas últimas incorporan un 10% de Ta, un elemento que proporciona una gran resistencia a corrosión [6].

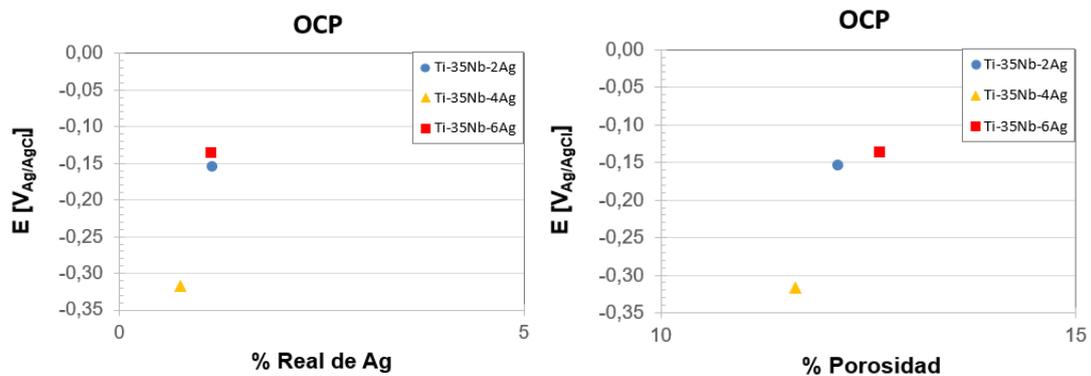


Figura 48. Comparación de los valores obtenidos de OCP con respecto al porcentaje real de Ag (izquierda) y al porcentaje de porosidad (derecha) de las aleaciones Ti-35Nb-XAg.

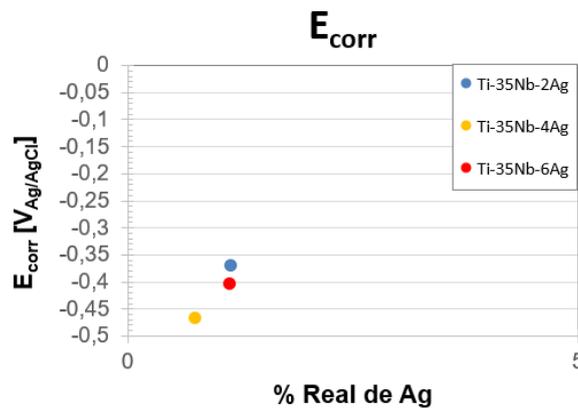


Figura 49. Comparación de los valores obtenidos de E_{corr} con respecto al porcentaje real de Ag de las aleaciones Ti-35Nb-XAg.

Como ya se mencionaba en el capítulo de resultados, no es posible relacionar los valores de OCP y E_{corr} con el contenido teórico en Ag. Sin embargo, sí que se pueden extraer relaciones de estos valores con el porcentaje real de Ag y el porcentaje de porosidad de las aleaciones. En la figura 48 se puede observar como el valor de OCP es más negativo a menor porcentaje real de Ag, y también resulta más negativo a menor porcentaje de porosidad. En la figura 49 se expone cómo el aumento del porcentaje real de Ag resulta en un valor de E_{corr} menos negativo, aunque la diferencia entre el valor más negativo (Ti-35Nb-4Ag) y el de las otras dos aleaciones no es tan grande como la diferencia para el valor de OCP.

Como se mencionaba en el capítulo de resultados, las curvas potenciodinámicas de las aleaciones Ti-35Nb-2Ag y Ti-35Nb-6Ag presentan un comportamiento diferente en la zona pasiva con respecto a la aleación Ti-35Nb-4Ag, el cual se puede observar en la figura 50. Las dos primeras presentan un aumento de pendiente para un valor de potencial de 0,1 V. Sin embargo, la aleación Ti-35Nb-4Ag no sufre ningún cambio de pendiente. Fijándonos en el porcentaje real de Ag de cada aleación, se puede ver que la aleación Ti-35Nb-4Ag es la que presenta un menor porcentaje en peso de este elemento. Por tanto, este comportamiento en la zona pasiva se podría deber a la adición de Ag a las aleaciones. Esta teoría se refuerza con los resultados reportados por Gil García y colaboradores para la aleación Ti-34Nb, ya que en las curvas potencioestáticas de esta aleación no se manifiesta el cambio de pendiente en la zona pasiva [73].

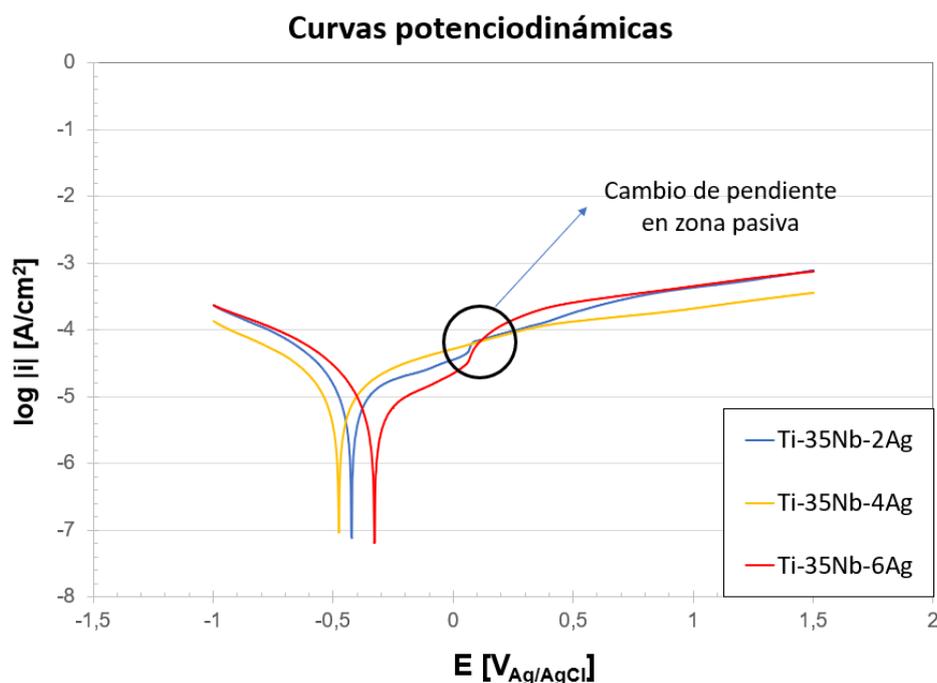


Figura 50. Indicación del lugar donde se produce el cambio de pendiente para las curvas potenciodinámicas de las aleaciones Ti-35Nb-2Ag y Ti-35Nb-6Ag, mientras que este cambio no se da para la aleación Ti-35Nb-4Ag.

Finalmente, se evalúa la liberación de iones sufrida por las muestras tras la incubación en disolución de saliva artificial. En la figura 51 se presentan la comparación de la cantidad de cada elemento liberado en unidades $\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$, en función del porcentaje real de Ag que contiene cada aleación.

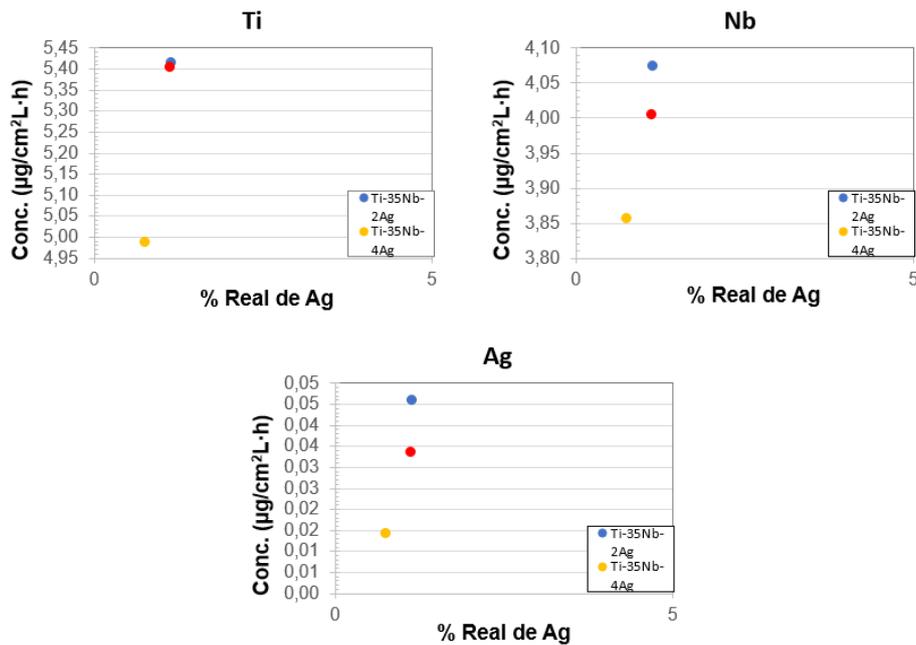


Figura 51. Comparación de la cantidad de cada elemento liberado en unidades $\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{L}\cdot\text{h}$, en función del porcentaje real de Ag, para las aleaciones Ti-35Nb-XAg.

Como se puede observar en la figura 51, un mayor porcentaje real de Ag en las aleaciones da lugar a una mayor concentración de iones liberados para cada uno de los tres elementos (Ti, Nb, Ag). Se puede decir por tanto que el aumento del contenido en Ag en las aleaciones Ti-Nb-Ag favorecería la liberación de iones de todos los elementos que la componen.

A partir de los resultados de concentración normalizada promedio para las aleaciones podemos establecer qué elementos han sufrido una mayor liberación de iones. El elemento que más se ha liberado es el Nb, en concreto un 125% más que el Ti, y un 360% más que la Ag. A su vez, el Ti se libera un 290% más que la Ag.

Otro aspecto que estudiar es la toxicidad que presenta la Ag en el cuerpo humano. El organismo contiene aproximadamente 1 mg de Ag. La principal afección que se puede derivar de la liberación de los iones de Ag de un implante en el interior del organismo se conoce como argiria, la cual produce una pigmentación azul permanente en la piel del paciente. La argiria se manifiesta con cantidades de Ag en el cuerpo que varían de 4-5 g a 20-40 g. Una dosis de 50-500 mg/kg de Ag es letal para el ser humano [74].

La concentración promedio de iones de Ag liberada de las aleaciones es de 0,023 mg/L, la cual se ha obtenido a partir de un estudio que simula el ataque que sufre el implante en el organismo durante 20 años. Si consideramos que la densidad del cuerpo humano es cercana a 1 (sobre $0,95 \text{ g}/\text{cm}^3$, de manera que 1 L de volumen del organismo se correspondería con una masa de 0,95 kg), la cantidad de iones de Ag liberados en promedio es de 0,02185 mg/kg, cantidad que es del orden de 2200 veces menor que la dosis letal de Ag para el ser humano, y unas 180 veces menor que la dosis con la que puede aparecer la argiria.

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos del estudio del efecto de la adición de Ag en la aleación Ti-35Nb en porcentajes en peso de 2, 4 y 6 % nos permiten extraer las siguientes conclusiones:

En primer lugar, no se ha conseguido una correcta conformación de las muestras mediante las técnicas de pulvimetalurgia propuestas, debido a la sublimación de gran parte de la cantidad de Ag durante el ciclo de sinterización. Las aleaciones Ti-35Nb-2Ag y Ti-35Nb-6Ag presentaron porcentajes en peso de Ag del 1,15 y 1,14 % respectivamente, y la aleación Ti-35Nb-4Ag un 0,76 %. Es por ello necesario explorar la sinterización escalonada, de manera que se minimice la pérdida de Ag y permita obtener la aleación deseada en cada caso. Es muy probable que se de un efecto semejante con otros elementos como el Cu, por lo que encontrar una solución a este problema es de vital importancia con el fin de obtener las aleaciones adecuadas.

La porosidad promedio en verde es del 29%, y la porosidad promedio tras el sinterizado es de un 12%, por lo que se produce una disminución de la porosidad de un 240%. Aún así, la porosidad final resulta excesiva, ya que un porcentaje de porosidad mayor al 5% empeora las propiedades mecánicas y tiene también un efecto negativo sobre las propiedades químicas y bioquímicas.

El módulo elástico de las aleaciones oscila entre 53 y 60 GPa, muy por debajo de los módulos elásticos que presentan el Ti comercialmente puro y la aleación Ti-6Al-4V.

Comparando los resultados obtenidos de los ensayos mecánicos destructivos, el valor máximo de tensión para los ensayos de flexión en voladizo es un 255% mayor que en el de flexión a tres puntos, y un 560% mayor que en microtracción. A su vez, en flexión a tres puntos se obtienen valores de tensión máxima un 220% mayores que en microtracción.

Los valores de tensión máxima para flexión a tres puntos son mayores que los que soporta el hueso, para las tres aleaciones.

La microestructura presenta un predominio de fase β , con acumulaciones de fase α en borde de grano y precipitados en el interior de los granos β . También existen acumulaciones de Nb debido a la falta de difusión. El tamaño de grano β es mucho mayor en las zonas que no existen precipitados de fase α , por lo que se puede concluir que la nucleación de fase α disminuye el tamaño de grano.

La resistencia a la corrosión obtenida para las muestras es buena, pero es menor que para trabajos similares, debido principalmente a la alta porosidad obtenida, la cual disminuye esta cualidad.

Un aumento del porcentaje real de Ag da lugar a valores menores de potencial a circuito abierto (OCP) y E_{corr} , por lo que el aumento en contenido en Ag aumenta la nobleza de las aleaciones. En las curvas potenciodinámicas se puede observar un comportamiento diferente en la zona pasiva para las aleaciones Ti-35Nb-2Ag y Ti-35Nb-6Ag con respecto a la aleación Ti-35Nb-4Ag. En las primeras dos aleaciones se produce un aumento de pendiente en esta zona, mientras que en la última no existe este

cambio de pendiente. Este cambio puede deberse al mayor porcentaje en peso real de Ag que presentan las primeras dos aleaciones.

La liberación de iones de cada elemento (Ti, Nb y Ag) aumenta con el contenido real de Ag que contienen las aleaciones Ti-35Nb-XAg, es decir, cuanto mayor cantidad de Ag contienen, mayor liberación de iones de todos los elementos que componen la aleación se produce. La concentración de iones liberados normalizada por el porcentaje en peso nos dice que el Nb es el elemento que se libera con mayor velocidad, seguido de cerca por el Ti. La Ag es el elemento que se libera más lentamente, con una concentración de iones liberada del orden de 0,023 mg/L.

La cantidad de Ag liberada es unas 180 veces menor de los valores que pueden producir efectos patogénicos en el organismo, y 2200 veces menor que la dosis mortal, por lo que es seguro decir que la cantidad de Ag presente en las aleaciones Ti-35Nb-XAg no supondría un peligro para la salud. Sin embargo, al presentar una tasa de liberación de iones tan baja, no se espera que el efecto bactericida de la Ag sea de gran relevancia, aunque esto ha de ser comprobado en estudios futuros.

CAPÍTULO 8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. Swierkot, P. Lottholz, L. Flores-de-jacoby, & R. Mengel, "Success, and Survival of Implants", *Journal of Periodontology*, pp. 1213–1225, 2012.
- [2] L. J. A. Heitz-Mayfield. "Peri-implant diseases: diagnosis and risk indicators", *Journal of Clinical Periodontology*, vol. 35, pp. 292–304, 2008.
- [3] S. Kim, C. Park, K. Cheon, H. Jung, J. Song, H. Kim, & T. Jang. "Applied Surface Science Antibacterial and bioactive properties of stabilized silver on titanium with a nanostructured surface for dental applications", *Applied Surface Science*, vol. 451, pp. 232–240, 2018.
- [4] W. Österle, D. Klaffke, M. Griepentrog, U. Gross, I. Kranz, & C. Knabe, "Potential of wear resistant coatings on Ti-6Al-4V for artificial hip joint bearing surfaces". *Wear*, vol. 264(7-8), pp. 505–517, 2008.
- [5] Y. Li, C. Yang, H. Zhao, S. Qu, X. Li, & Y. Li. "New developments of ti-based alloys for biomedical applications". *Materials*, vol. 7(3), pp. 1709–1800, 2014.
- [6] A. Amigó. "Influencia de las adiciones de Fe en las aleaciones de Ti-Nb-Ta obtenidas mediante tecnología de polvos, para aplicaciones biomédicas". Ph.D, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España, 2017.
- [7] I. J. Polmear. "6 - Titanium Alloys", *Light Alloys (Fourth Edition)*, Butterworth-Heinemann, pp. 299-365, 2005.
- [8] Xu, L. "Metastable Beta Titanium Alloys: Tuning Their Beta Phase Stability and Low-Temperature Martensitic Transformation". M.S. Thesis, Delft University of Technology, Delft, Holanda, 2015.
- [9] F. H. Froes. "Titanium: Physical Metallurgy Processing and Applications". Edited by F.H Froes. ASM International, 2015.
- [10] H. D. R. Baker. "Alloy phase diagrams". Handbook, vol. 3, Edited by H. Baker. Materials Park, Ohio: ASM International, 1992.
- [11] E. W. Collings, R. Boyer, & G. Welsch. "Materials properties". Handbook: Titanium alloys. Edited by E. W. Collings. ASM International, 1994.
- [12] D.F. Williams. "On the mechanisms of biocompatibility". *Biomaterials*, 29, pp. 2941–2953, 2008.
- [13] N.J. Hallab, S. Anderson, T. Stafford, T. Glant, & J.J. Jacobs. "Lymphocyte responses in patients with total hip arthroplasty". *Journal of Orthopaedic Research*, vol. 23, pp. 384–391, 2005.
- [14] F. Wataria, A. Yokoyama, M. Omorib, T. Hiraic, H. Kondoa, M. Uoa, & T. Kawasakia. "Biocompatibility of materials and development to functionally graded implant for bio-medical application". *Compos. Sci. Technology*, vol. 64, pp. 893–908, 2004.

- [15] A. Biesiekierski, J. Wang, M. Abdel-Hady Gepreel, & C. Wen, "A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys". *Acta Biomaterialia*, vol. 8(5), pp. 1661–1669, 2012.
- [16] S.A. Shabalovskaya. "Surface, corrosion and biocompatibility aspects of Nitinol as an implant material". *Biomed. Materials and Engineering*, vol. 12, pp. 69–109, 2002.
- [17] A. Sargeant, & T. Goswami. "Hip implants: Paper V. Physiological effects". *Materials and Design*, vol. 27, pp. 287–307, 2006.
- [18] M. Viceconti, R. Muccini, M. Bernakiewicz, M. Baleani, & L. Cristofolini, "Large-sliding contact elements accurately predict levels of bone-implant micromotion relevant to osseointegration". *Journal of Biomechanics*, vol. 33, pp. 1611–1618, 2000.
- [19] L. Xu, S. Xiao, J. Tian, & Y. Chen. "Microstructure, mechanical properties and dry wear resistance of β type Ti–15Mo–xNb alloys for biomedical applications", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 23(3), pp. 692–698, 2013.
- [20] W. Zhang, Y. Liu, H. Wu, M. Song, T. Zhang, X. Lan, & T. Yao. "Elastic modulus of phases in Ti–Mo alloys", *Materials Characterization*, vol. 106, pp. 302–307, 2015.
- [21] L. Zardiackas, D. Mitchell, & J. Disegi, "Characterization of Ti-15Mo Beta Titanium Alloy for Orthopaedic Implant Applications", *Medical Applications of Titanium and Its Alloys: The Material and Biological Issues*. ASTM International, p. 16, 1996.
- [22] V. Jablovkov, M. Nutt, M. Richelsoph, & H. Freese. "The Application of Ti-15Mo Beta Titanium Alloy in High Strength Structural Orthopaedic Applications", *Journal of ASTM International*. ASTM International, vol. 2(8), pp. 1–18, 2005.
- [23] B. Marquardt, & R. Shetty. "Beta Titanium Alloy Processed for High Strength Orthopedic Applications", *Journal of ASTM International*. ASTM International, vol. 2(9), pp. 1–12, 2005.
- [24] D. Mareci, R. Chelariu, D. Gordin, G. Ungureanu, & T. Gloriant. "Comparative corrosion study of Ti–Ta alloys for dental applications", *Acta Biomaterialia*, vol. 5(9), pp. 3625–3639, 2009.
- [25] Zimmer (2014) "Trabecular Metal™ Technology". Zimmer Inc. Available at: <http://www.zimmer.com/medical-professionals/our-science/common/trabecularmetal-technology.html>
- [26] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, & A.K. Gogia. "Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—A review". *Progress in Materials Science*, vol. 54, pp. 397–425, 2009.
- [27] M. Ikeda, M. Ueda, R. Matsunaga, M. Ogawa, & M. Niinomi. "Isothermal aging behavior of beta titanium-manganese alloys". *Material Transactions*, vol. 50, pp. 2737–2743, 2009.
- [28] S. Ashida, H. Kyogaku, & H. Hosoda. "Fabrication of Ti-Sn-Cr shape memory alloy by PM and its properties". *Material Science Forum*, vol. 706–709, pp. 1943–1947, 2012.
- [29] L.Q. Wang, X.X. Cheng, & Y. Li, K.W.K. Yeung, W.J. Lu, J. Qin, & D. Zhang. "Fabrication and Characterization of Porous Beta Titanium alloy". In *Titanium Alloys: Formation, Characteristics and Industrial Applications*; Zhang, L.C., Yang, C., Eds.; Nova Science Publishers: New York, NY, USA, pp. 110–127, 2013.

- [30] H. Matsumoto, S. Watanabe, & S. Hanada. "Strengthening of low Young's modulus beta Ti-Nb-Sn alloys by thermomechanical processing". Materials & Processes for Medical Devices Conference. Boston, Ma, USA, 2006.
- [31] C. M. Lee, C. P. Ju, & J. H. C. Lin. "Structure - property relationship of cast Ti - Nb alloys". Journal of Oral Rehabilitation, vol. 29, pp. 314–322, 2002.
- [32] C. M. Lee, W. F. Ho, C. P. Ju, & J. H. C. Lin. "Structure and properties of Titanium -25Niobium-x iron alloys". Materials in Medicine, vol. 3, pp. 695–700, 2002.
- [33] S. A. Souza, R. B. Manicardi, P. L. Ferrandini, C. R. M. Afonso, A. J. Ramirez, & R. Caram. "Effect of the addition of Ta on microstructure and properties of Ti–Nb alloys". Journal of Alloys and Compounds, vol. 504(2), pp. 330–340, 2010.
- [34] K. Ou, C. Weng, Y. Lin, & M. Huang. "A promising of alloying modified beta-type Titanium-Niobium implant for biomedical applications: Microstructural characteristics, in vitro biocompatibility and antibacterial performance". Journal of Alloys and Compounds, vol. 697, pp. 231–238, 2017.
- [35] C.Y. Cui, & D.H. Ping. "Microstructural evolution and ductility improvement of a Ti–30Nb alloy with Pd addition". Journal of Alloys and Compounds, vol. 471(1–2), pp. 248–252, 2009.
- [36] X. Wang, Y. Chen, L. Xu, Z. Liu, & K.D. Woo. "Effects of Sn content on the microstructure, mechanical properties and biocompatibility of Ti–Nb–Sn/hydroxyapatite biocomposites synthesized by powder metallurgy". Materials & Design, vol. 49, pp. 511–519, 2013.
- [37] H. Y. Kim, S. Hashimoto, J.I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, & S. Miyazaki. "Effect of Ta addition on shape memory behavior of Ti–22Nb alloy". Materials Science and Engineering: A, vol. 417(1–2), pp. 120–128, 2006.
- [38] M. Wen, C. Wen, P. Hodgson, & Y. Li. "Fabrication of Ti – Nb – Ag alloy via powder metallurgy for biomedical applications". Journal of Materials & Design, vol. 56, pp. 629–634, 2014.
- [39] S. Nasser. "Prevention and treatment of sepsis in total hip replacement surgery". The Orthopedic Clinics of North America, vol 23, pp.265-277, 1992.
- [40] J.G. Hendriks, J.R. van Horn, H.C. van der Mei, & H.J. Busscher. "Backgrounds of antibiotic-loaded bone cement and prosthesis-related infection", Biomaterials, vol. 25, pp. 545-556, 2004.
- [41] E.M. Hetrick, & M.H. Schoenfisch. "Reducing implant-related infections: active release strategies". Chemical Society Reviews, vol. 35 780-789, 2006.
- [42] L. Bai, R. Hang, A. Gao, X. Zhang, X. Huang, Y. Wang, ... P. K. Chu. "Applied Surface Science Nanostructured titanium – silver coatings with good antibacterial activity and cytocompatibility fabricated by one-step magnetron sputtering". Applied Surface Science, vol. 355, pp. 32–44, 2015.
- [43] R. Muzzarelli, R. Tarsi, O. Filippini, E. Giovanetti, G. Biagini, & P. Varaldo. "Antimicrobial properties of N-carboxybutyl chitosan". Antimicrob. Agents Chemother, vol.34, pp. 2019–2023, 1990.
- [44] M. Stigter, J. Bezemer, K. de Groot, & P. Layrolle. "Incorporation of different antibiotics into carbonated hydroxyapatite coatings on titanium implants, release and antibiotic efficacy". J. Controlled, Release 99, pp.127–137, 2004.

- [45] W. Chen, Y. Liu, H.S. Courtney, M. Bettenga, C.M. Agrawal, J.D. Bumgardner, & J.L. Ong. "In vitro anti-bacterial and biological properties of magnetron-sputtered silver-containing hydroxyapatite coating". *Biomaterials*, vol. 27 pp. 5512–5517, 2006.
- [46] Y. Wan, G. Xiong, H. Liang, S. Raman, F. He, & Y. Huang. "Modification of medical metals by ion implantation of copper". *Applied Surface Science*, vol. 253, pp. 9426–9429, 2007.
- [47] M. Yoshinari, Y. Oda, T. Kato, & K. Okuda. "Influence of surface modifications to titanium on antibacterial activity in vitro". *Biomaterials*, vol. 22, pp. 2043–2048, 2001.
- [48] I.T. Hong, & C.H. Koo. "Antibacterial properties, corrosion resistance and mechanical properties of Cu-modified SUS 304 stainless steel". *Material Science Engineering A, Struct.* 393, pp. 213–222, 2005.
- [49] K. Yang, & M.Q. Lu. "Antibacterial properties of an austenitic antibacterial stainless steel and its security for human body". *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 23, pp. 333–336, 2007.
- [50] M. Bosetti, A. Masse, E. Tobin, & M. Cannas. "Silver coated materials for external fixation devices: in vitro biocompatibility and genotoxicity". *Biomaterials*, vol. 23, pp. 887–892, 2002.
- [51] W. Zhang, Y. Luo, H. Wang, J. Jiang, S. Pu, & P.K. Chu. "Ag and Ag/N₂ plasma modification of polyethylene for the enhancement of antibacterial properties and cell growth/proliferation". *Acta Biomaterialia*, vol. 4, pp. 2028–2036, 2008.
- [52] M. Chen, E. Zhang, & L. Zhang. "Microstructure, mechanical properties, bio-corrosion properties and antibacterial properties of Ti – Ag sintered alloys". *Materials Science & Engineering C*, vol. 62, pp. 350–360. (2016).
- [53] P. Novak, L. Mezlíkova, V. Hósek, M. Martinek, I. Marek, & A. Michalcová. "Structure and properties of Fe-Ni-Al-Si alloys produced by powder metallurgy". Section Title: Ferrous Metals and Alloys, vol. 122(3), pp. 524–527, 2012.
- [54] U. F. Gunputh, H. Le, R. D. Handy, & C. Tredwin. "Anodised TiO₂ nanotubes as a scaffold for antibacterial silver nanoparticles on titanium implants". *Materials Science and Engineering C*, vol. 91, pp. 638–644, 2018.
- [55] G. Franci, A. Falanga, S. Galdiero, L. Palomba, M. Rai, G. Morelli, & M. Galdiero. "Silver Nanoparticles as Potential Antibacterial Agents", *Molecules*, vol. 20(5) pp. 8856–8874, 2015.
- [56] D.R. Santos, V.A.R. Dos Henriques, C.A.A. Cairo, & M.D.S. Pereira. "Production of a low modulus titanium alloy by powder metallurgy". *Materials Research*, vol. 8(4), pp. 439–442, 2005.
- [57] P.G. Esteban. "Diseño y procesado por vía pulvimetalúrgica convencional de aleaciones de Ti de bajo coste". Ph.D, Universidad Carlos III de Madrid, 2009.
- [58] P.G. Esteban, L. Bolzoni, & E.M.R.E. Gordo. "Introducción al procesado pulvimetalúrgico del titanio". *Revista de Metalurgia*, vol. 47(2), 2011.
- [59] D. Landolt. "Corrosion and surface chemistry of metals". EPFL Press, 2007.
- [60] M. Niinomi. "Mechanical properties of biomedical titanium alloys". *Materials Science and Engineering: A*, vol. 243(1-2), pp. 231–236, 1998.

- [61] D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, & T. Yashiro. "Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials". *Material Science Engineering A*, vol. 243, pp. 244–249, 1998.
- [62] F.F. Cardoso, A. Cremasco, R. J. Contieri, E.S.N. Lopes, C. R. M. Afonso, & R. Caram. "Hexagonal martensite decomposition and phase precipitation in Ti–Cu alloys". *Materials & Design*, vol. 32(8–9), pp. 4608–4613, 2011.
- [63] T.K. Jung, S. Semboshi, N. Masahashi, & S. Hanada. "Mechanical properties and microstructures of β Ti-25Nb-11Sn ternary alloy for biomedical applications". *Material Science Engineering C*, vol. 33, pp. 1629–1635, 2013.
- [64] X.L. Zhao, M. Niinomi, M. Nakai, T. Ishimoto, & T. Nakano. "Development of high Zr-containing Ti-based alloys with low Young's modulus for use in removable implant's". *Material Science Engineering C*, vol. 31, pp. 1436–1444, 2011.
- [65] H. Matsumoto, S. Watanabe, & S.J. Hanada. "Beta Ti-Nb-Sn alloys with low young's modulus and high strength". *Material Transactions*, vol. 46, pp. 1070–1078, 2005.
- [66] C.R.M. Afonso, G.T. Aleixo, A.J. Ramirez, & R. Caram. "Influence of cooling rate on microstructure of Ti–Nb alloy for orthopedic implants", *Mat. Science and Engineering C*, vol. 27(4), pp. 908–913, 2007.
- [67] A.Cremasco, P. N. Andrade, R. J. Contieri, E.S.N. Lopes, C. R. M. Afonso, & R. Caram. "Correlations between aging heat treatment, ω phase precipitation and mechanical properties of a cast Ti–Nb alloy". *Materials & Design*, vol. 32(4), pp. 2387–2390, 2011
- [68] J. D. C. Teixeira, B. Appolaire, E. Aeby-Gautier, S. Denis, & F. Bruneseaux. "Modeling of the effect of the β phase deformation on the α phase precipitation in near- β titanium alloys". *Acta Materialia*, vol. 54(16), pp. 4261–4271, 2006.
- [69] E.S.N. Lopes, A. Cremasco, C.R.M. Afonso, & R. Caram. 'Effects of double aging heat treatment on the microstructure, Vickers hardness and elastic modulus of Ti–Nb alloys". *Materials Characterization*, vol. 62(7), pp. 673–680, 2011.
- [70] A.I. Karayan, S. Park, & K.M. Lee. "Corrosion behavior of Ti – Ta – Nb alloys in simulated physiological media". *Materials Letters*, vol. 62(12–13), pp. 1843–1845, 2008.
- [71] E. Yilmaz, A. Gökçe, F. Findik, H.O. Gulsoy, & O. Iyibilgin. "Mechanical properties and electrochemical behavior of porous Ti-Nb biomaterials". *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 87, pp. 59–67, 2018.
- [72] A. Dalmau, V. Guiñón Pina, F. Devesa, V. Amigó, & A. Igual Muñoz. "Influence of fabrication process on electrochemical and surface properties of Ti–6Al–4V alloy for medical applications". *Electrochimica Acta*, vol. 95, pp. 102–111, 2013.
- [73] E. Gil García, A. Igual Muñoz, & V. Amigó Borrás. "Study of the corrosion behaviour of Titanium alloys obtained by powder metallurgy". *Actas V congreso nacional de pulvimetalurgia*, Girona, España, pp. 202–209, 2015.
- [74] A. Nędzarek, A. Tórz, B. Karakiewicz, J.S. Clark, M. Laszczyńska, A. Kaleta, G. Adler. "Concentrations of heavy metals (Mn, Co, Ni, Cr, Ag, Pb) in coffee". *Acta Biochimica Polonica*, vol. 60(4), 2013.

DOCUMENTO 2

PRESUPUESTO

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. <i>Cuadro de precios de personal.</i>	74
Tabla 2. <i>Cuadro de precios de materiales, utillajes y equipo.</i>	74
Tabla 3. <i>Cuadro de precios de maquinaria.</i>	75
Tabla 4. <i>Presupuesto para la planificación del proyecto, revisión bibliográfica y formación necesaria.</i>	75
Tabla 5. <i>Presupuesto para la obtención de las aleaciones.</i>	76
Tabla 6. <i>Presupuesto para caracterización mecánica de las aleaciones.</i>	77
Tabla 7. <i>Presupuesto para la caracterización microestructural de las aleaciones.</i>	78
Tabla 8. <i>Presupuesto para el estudio de la resistencia a corrosión de las aleaciones.</i>	78
Tabla 9. <i>Presupuesto para el estudio de liberación de iones de las aleaciones.</i>	79
Tabla 10. <i>Presupuesto para la redacción del proyecto</i>	80
Tabla 11. <i>Suma de presupuestos parciales, presupuesto de ejecución material y presupuesto de ejecución por contrata.</i>	80

CAPÍTULO 1. PRESUPUESTO

1.1. Presupuesto de personal

Tabla 1. Cuadro de precios de personal.

Nº	CONCEPTO	PRECIO/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL
1	Catedrático de Universidad (Director)	51,80 €/h	20,00 h	1.036,00 €
2	Titular de Escuela Universitario (Ingeniero)	31,00 €/h	203,00 h	6.293,00 €
3	Ayudante doctor (Técnico)	23,40 €/h	77,00 h	1.801,80 €
TOTAL PERSONAL				9.130,80 €

1.2. Presupuesto de materiales, utillajes y equipo.

Tabla 2. Cuadro de precios de materiales, utillajes y equipo.

Nº	CONCEPTO	PRECIO/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL
1	Polvos titanio AEE	231,28 €/kg	84,338 g	19,51 €
2	Polvos niobio AEE	841,41 €/kg	49,258 g	41,45 €
3	Polvos plata Alfa Aesar	5.120,00 €/kg	7,426 g	38,02 €
4	Bolas de acero inoxidable	1,00 €/u	15 u	15,00 €
5	Parafilm	1 €/m	0,1 m	0,10 €
6	Esterato de zinc	2,50 €/kg	5,00 g	0,01 €
7	Matriz flotante 30x12mm	0,48 €/h	2,50 h	1,21 €
8	Calibre RS Components	0,03 €/h	0,75 h	0,02 €
9	Balanza Kern PFB 300	0,06 €/h	1,45 h	0,08 €
10	Balanza de precisión KERN 770	0,18 €/h	1,50 h	0,27 €
11	Montaje Arquímedes	0,10 €/h	0,50 h	0,05 €
12	Fresas	0,13 €/h	0,75 h	0,10 €
13	Disco de corte de diamante	0,73 €/h	6,00 h	4,36 €
14	Resina TransOptic Buehler	37,45 €/kg	90,00 g	3,37 €
15	Lijas de SiC Struers	3,00 €/u	9 u	27,00 €
16	Paño MD Largo Struers	0,05 €/h	0,70 h	0,04 €
17	Suspensión de diamante de 9µm	2.666,67 €/L	0,014 L	37,33 €
18	Paño MD Chem Struers	0,05 €/h	0,70 h	0,04 €
19	Suspensión de sílice coloidal de 0,05µm con un 10% en volumen de agua oxigenada	444,44 €/L	0,07 L	31,11 €
20	Resina Conductora Multifast Struers	45,71 €/kg	15,00 g	0,69 €
21	Electrodo Ag/AgCl Metrohm AUTOLAB	0,19 €/h	18,00 h	3,49 €
22	Contraelectrodo Platino Radiometer Analytical	0,14 €/h	18,00 h	2,45 €
23	Electrolito NaCl 1M	5,00 €/L	1 L	5,00 €
24	Disolución Acetona-etanol	10,00 €/L	0,2 L	2,00 €
26	Saliva Artificial	6,00 €/L	0,45 L	2,70 €
27	Laca de uñas	30,00 €/L	0,01 L	0,30 €
TOTAL MATERIALES, UTILLAJES Y EQUIPOS				235,71 €

1.3. Presupuesto de maquinaria

Tabla 3. Cuadro de precios de maquinaria.

Nº	CONCEPTO	PRECIO/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL
1	Equipo de difracción láser Mastersizer 2000 con accesorio Hydro 2000SM	4,32 €/h	0,80 h	3,45 €
2	Microscopio Electronico de Barrido de emisión de campo con cañón de iones focalizados (FIB) ZEISS modelo AURIGA Compact	36,93 €/h	10,00 h	369,32 €
3	Máquina de guantes Jacomex	0,14 €/h	0,50 h	0,07 €
4	Túrbula Bioengineering modelo inversina 2L	0,77 €/h	0,75 h	0,58 €
5	Prensa hidráulica Instron modelo 1343	5,45 €/h	2,50 h	13,64 €
6	Horno tubular de alto vacío CARBOLITE HVT 15-75-450	7,50 €/h	3,00 h	22,50 €
7	Equipo Sonelastic	0,63 €/h	2,00 h	1,27 €
8	Máquina universal de ensayos Shimadzu Autograph AG-100kN Xplus	5,68 €/h	9,00 h	51,12 €
9	Fresadora OPTIMUM BF20 L Vario	0,27 €/h	0,75 h	0,20 €
10	Cortadora Accutom-10 Struers	2,10 €/h	6,00 h	12,61 €
11	Embutidora CitoPress 1	1,51 €/h	3,50 h	5,28 €
12	Lijadora LaboPol 25	1,31 €/h	1,75 h	2,29 €
13	Equipo de ultrasonidos Elmasonic S30H de ELMA	0,21 €/h	3,50 h	0,73 €
14	Pulidora automática LaboPol 5 de Stuers	2,08 €/h	1,75 h	3,64 €
15	Equipo D2 PHASER de Bruker	13,41 €/h	0,50 h	6,70 €
16	Potenciostato Metrohm AUTOLAB modelo PGSTAT204	1,70 €/h	18,00 h	30,64 €
17	Estufa Selecta modelo 2000207	0,16 €/h	730,00 h	116,80 €
18	Equipo de ICP-OES Varian-715ES	15,91 €/h	1,00 h	15,91 €
19	Microscopio Óptico NIKON modelo LV100	5,77 €/h	1,50 h	8,65 €
TOTAL MAQUINARIA				665,41 €

1.4. Presupuesto descompuesto por fases.

Tabla 4. Presupuesto para la planificación del proyecto, revisión bibliográfica y formación necesaria.

CONCEPTO	COSTE/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL
1. Discusión de la planificación del proyecto			
<i>Personal</i>			
Director	51,80 €/h	10	518,00 €
Ingeniero	31,00 €/h	10	310,00 €
SUBTOTAL 1			828,00 €
2. Revisión bibliográfica			
<i>Personal</i>			
Ingeniero	31,00 €/h	20	620,00 €
SUBTOTAL 2			620,00 €
3. Formación (Software, Maquinaria, etc.)			
<i>Personal</i>			
Ingeniero	31,00 €/h	3	93,00 €
Técnico	23,40 €/h	3	70,20 €
SUBTOTAL 3			163,20 €
TOTAL			1.611,20 €

Tabla 5. Presupuesto para la obtención de las aleaciones.

CONCEPTO	COSTE/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL
1. Obtención y caracterización de polvos			
<i>Materiales, Utillajes, Equipo</i>			
Polvos titanio AEE	231,28 €/kg	2,000 g	0,46 €
Polvos niobio AEE	841,41 €/kg	2,000 g	1,68 €
Polvos plata Alfa Aesar	5.120,00 €/kg	2,000 g	10,24 €
Balanza Kern PFB 300	0,06 €/h	0,2 h	0,01 €
<i>Maquinaria</i>			
Equipo de difracción láser Mastersizer 2000 con accesorio Hydro 2000SM	4,32 €/h	0,80 h	3,45 €
Microscopio Electronico de Barrido de emisión de campo con cañón de iones focalizados (FIB) ZEISS modelo AURIGA Compact	36,93 €/h	1,00 h	36,93 €
<i>Personal</i>			
Técnico	23,40 €/h	2,00 h	46,80 €
SUBTOTAL 1			99,58 €
2. Mezcla elemental de polvos y homogenización			
<i>Materiales, Utillajes, Equipo</i>			
Polvos titanio AEE	231,28 €/kg	82,338 g	19,04 €
Polvos niobio AEE	841,41 €/kg	47,258 g	39,76 €
Polvos plata Alfa Aesar	5.120,00 €/kg	5,426 g	27,78 €
Bolas de acero inoxidable	1,00 €/u	15 u	15,00 €
Parafilm	1 €/m	0,1 m	0,10 €
Balanza Kern PFB 300	0,06 €/h	0,50 h	0,03 €
<i>Maquinaria</i>			
Máquina de guantes Jacomex	0,14 €/h	0,50 h	0,07 €
Túrbula Bioengineering modelo inversina 2L	0,77 €/h	0,75 h	0,58 €
<i>Personal</i>			
Técnico	23,40 €/h	1,75 h	40,95 €
SUBTOTAL 2			143,31 €
3. Compactación de las muestras y caracterización posterior			
<i>Materiales, Utillajes, Equipo</i>			
Esterato de zinc	2,50 €/kg	5,000 g	0,01 €
Matriz flotante 30x12mm	0,48 €/h	2,50 h	1,21 €
Balanza Kern PFB 300	0,06 €/h	0,25 h	0,01 €
Calibre RS Components	0,03 €/h	0,25 h	0,01 €
<i>Maquinaria</i>			
Prensa hidráulica Instron modelo 1343	5,45 €/h	2,50 h	13,64 €
<i>Personal</i>			
Técnico	23,40 €/h	3,00 h	70,20 €
SUBTOTAL 3			85,08 €
4. Sinterización de las muestras y caracterización posterior			
<i>Materiales, Utillajes, Equipo</i>			
Balanza de precisión KERN 770	0,18 €/h	1,50 h	0,27 €
Montaje Arquímedes	0,10 €/h	0,50 h	0,05 €
<i>Maquinaria</i>			
Horno tubular de alto vacío CARBOLITE HVT 15-75-450	7,50 €/h	3,00 h	22,50 €
<i>Personal</i>			
Técnico	23,40 €/h	2,00 h	46,80 €
SUBTOTAL 4			69,62 €
TOTAL			397,61 €

Tabla 6. Presupuesto para caracterización mecánica de las aleaciones.

CONCEPTO	COSTE/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL
1. Estudio del módulo elástico mediante técnica de excitación por impulso			
<i>Maquinaria</i>			
Equipo Sonelastic	0,63 €/h	2,00 h	1,27 €
<i>Personal</i>			
Técnico	23,40 €/h	2,00 h	46,80 €
SUBTOTAL 1			48,07 €
2. Ensayos de flexión a tres puntos			
<i>Maquinaria</i>			
Máquina universal de ensayos Shimadzu Autograph AG-100kN Xplus	5,68 €/h	3,00 h	17,04 €
<i>Personal</i>			
Técnico	23,40 €/h	3,00 h	70,20 €
SUBTOTAL 2			87,24 €
3. Ensayos de microtracción			
<i>Materiales, Utillajes, Equipo</i>			
Fresas	0,13 €/h	0,75 h	0,10 €
Disco de corte de diamante	0,73 €/h	3,00 h	2,18 €
<i>Maquinaria</i>			
Máquina universal de ensayos Shimadzu Autograph AG-100kN Xplus	5,68 €/h	3,00 h	17,04 €
Fresadora OPTIMUM BF20 L Vario	0,27 €/h	0,75 h	0,20 €
Cortadora Accutom-10 Struers	2,10 €/h	3,00 h	6,31 €
<i>Personal</i>			
Técnico	23,40 €/h	6,75 h	157,95 €
SUBTOTAL 3			183,78 €
4. Ensayos de flexión en voladizo			
<i>Materiales, Utillajes, Equipo</i>			
Disco de corte de diamante	0,73 €/h	3,00 h	2,18 €
<i>Maquinaria</i>			
Máquina universal de ensayos Shimadzu Autograph AG-100kN Xplus	5,68 €/h	3,00 h	17,04 €
Cortadora Accutom-10 Struers	2,10 €/h	3,00 h	6,31 €
<i>Personal</i>			
Técnico	23,40 €/h	6,00 h	140,40 €
SUBTOTAL 4			165,93 €
TOTAL			485,01 €

Tabla 7. Presupuesto para la caracterización microestructural de las aleaciones.

CONCEPTO	COSTE/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL
1. Preparación metalográfica de las muestras			
<i>Materiales, Utillajes, Equipo</i>			
Lijas de SiC Struers	3,00 €/u	3 u	9,00 €
Paño MD Largo Struers	0,05 €/h	0,10 h	0,01 €
Suspensión de diamante de 9µm	2.666,67 €/L	0,002 L	5,33 €
Paño MD Chem Struers	0,05 €/h	0,10 h	0,01 €
Suspensión de sílice coloidal de 0,05µm con un 10% en volumen de agua oxigenada	444,44 €/L	0,01 L	4,44 €
Resina Conductora Multifast Struers	45,71 €/kg	15,00 g	0,69 €
<i>Maquinaria</i>			
Embutidora CitoPress 1	1,51 €/h	0,50 h	0,75 €
Lijadora LaboPol 25	1,31 €/h	0,25 h	0,33 €
Equipo de ultrasonidos Elmasonic S30H de ELMA	0,21 €/h	0,50 h	0,10 €
Pulidora automática LaboPol 5 de Stuers	2,08 €/h	0,25 h	0,52 €
<i>Personal</i>			
Técnico	23,40 €/h	1,50 h	35,10 €
SUBTOTAL 1			56,28 €
2. Determinación de las fases mediante difracción de rayos X			
<i>Maquinaria</i>			
Equipo D2 PHASER de Bruker	13,41 €/h	0,50 h	6,70 €
<i>Personal</i>			
Técnico	23,40 €/h	0,50 h	11,70 €
SUBTOTAL 2			18,40 €
3. Delimitación de las fases y determinación de la orientación cristalina mediante EBSD			
<i>Maquinaria</i>			
Microscopio Electronico de Barrido de emisión de campo con cañón de iones focalizados (FIB) ZEISS modelo AURIGA Compact	36,93 €/h	3,00 h	110,80 €
<i>Personal</i>			
Técnico	23,40 €/h	3,00 h	70,20 €
SUBTOTAL 3			181,00 €
4. Caracterización microestructural de las aleaciones mediante SEM			
<i>Maquinaria</i>			
Microscopio Electronico de Barrido de emisión de campo con cañón de iones focalizados (FIB) ZEISS modelo AURIGA Compact	36,93 €/h	3,00 h	110,80 €
<i>Personal</i>			
Técnico	23,40 €/h	3,00 h	70,20 €
SUBTOTAL 4			181,00 €
TOTAL			436,68 €

Tabla 8. Presupuesto para el estudio de la resistencia a corrosión de las aleaciones.

CONCEPTO	COSTE/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL
1. Preparación metalográfica de las muestras			
<i>Materiales, Utillajes, Equipo</i>			
Lijas de SiC Struers	3,00 €/u	3 u	9,00 €
Paño MD Largo Struers	0,05 €/h	0,10 h	0,01 €
Suspensión de diamante de 9µm	2.666,67 €/L	0,006 L	16,00 €
Paño MD Chem Struers	0,05 €/h	0,10 h	0,01 €
Suspensión de sílice coloidal de 0,05µm con un 10% en volumen de agua oxigenada	444,44 €/L	0,03 L	13,33 €
Resina TransOptic Buehler	37,45 €/kg	45,00 g	1,69 €
<i>Maquinaria</i>			
Embutidora CitoPress 1	1,51 €/h	1,50 h	2,26 €
Lijadora LaboPol 25	1,31 €/h	0,75 h	0,98 €
Equipo de ultrasonidos Elmasonic S30H de ELMA	0,21 €/h	1,50 h	0,31 €
Pulidora automática LaboPol 5 de Stuers	2,08 €/h	0,75 h	1,56 €
<i>Personal</i>			
Técnico	23,40 €/h	4,50 h	105,30 €
SUBTOTAL 1			150,45 €

2. Ensayos de corrosión			
<i>Materiales, Utillajes, Equipo</i>			
Electrodo Ag/AgCl Metrohm AUTOLAB	0,19 €/h	18,00 h	3,49 €
Contraelectrodo Platino Radiometer Analytical	0,14 €/h	18,00 h	2,45 €
Electrolito NaCl 1M	5,00 €/L	1 L	5,00 €
Disolución Acetona-etanol	10,00 €/L	0,2 L	2,00 €
<i>Maquinaria</i>			
Potenciostato Metrohm AUTOLAB modelo PGSTAT204	1,70 €/h	18,00 h	30,64 €
<i>Personal</i>			
Técnico	23,40 €/h	24,00 h	561,60 €
SUBTOTAL 2			605,19 €
TOTAL			755,63 €

Tabla 9. Presupuesto para el estudio de liberación de iones de las aleaciones.

CONCEPTO	COSTE/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL
1. Preparación metalográfica de las muestras			
<i>Materiales, Utillajes, Equipo</i>			
Lijas de SiC Struers	3,00 €/u	3 u	9,00 €
Paño MD Largo Struers	0,05 €/h	0,10 h	0,01 €
Suspensión de diamante de 9µm	2.666,67 €/L	0,006 L	16,00 €
Paño MD Chem Struers	0,05 €/h	0,10 h	0,01 €
Suspensión de sílice coloidal de 0,05µm con un 10% en volumen de agua oxigenada	444,44 €/L	0,03 L	13,33 €
Resina TransOptic Buehler	37,45 €/kg	45,00 g	1,69 €
<i>Maquinaria</i>			
Embutidora CitoPress 1	1,51 €/h	1,50 h	2,26 €
Lijadora LaboPol 25	1,31 €/h	0,75 h	0,98 €
Equipo de ultrasonidos Elmasonic S30H de ELMA	0,21 €/h	1,50 h	0,31 €
Pulidora automática LaboPol 5 de Struers	2,08 €/h	0,75 h	1,56 €
<i>Personal</i>			
Técnico	23,40 €/h	4,50 h	105,30 €
SUBTOTAL 1			150,45 €
2. Incubación de las muestras en saliva artificial			
<i>Materiales, Utillajes, Equipo</i>			
Saliva Artificial	6,00 €/L	0,45 L	2,70 €
Laca de uñas	30,00 €/L	0,01 L	0,30 €
Calibre RS Components	0,03 €/h	0,25 h	0,01 €
Balanza Kern PFB 300	0,06 €/h	0,50 h	0,03 €
<i>Maquinaria</i>			
Estufa Selecta modelo 2000207	0,16 €/h	730,00 h	116,80 €
<i>Personal</i>			
Técnico	23,40 €/h	1,00 h	23,40 €
SUBTOTAL 2			143,24 €
3. Análisis de la cantidad de iones liberados tras la incubación			
<i>Maquinaria</i>			
Equipo de ICP-OES Varian-715ES	15,91 €/h	1,00 h	15,91 €
<i>Personal</i>			
Técnico	23,40 €/h	1,00 h	23,40 €
SUBTOTAL 3			39,31 €
4. Estudio microestructural de las muestras sometidas al ensayo de liberación de iones			
<i>Maquinaria</i>			
Microscopio Óptico NIKON modelo LV100	5,77 €/h	1,50 h	8,65 €
Microscopio Electronico de Barrido de emisión de campo con cañón de iones focalizados (FIB) ZEISS modelo AURIGA Compact	36,93 €/h	3,00 h	110,80 €
<i>Personal</i>			
Técnico	23,40 €/h	4,50 h	105,30 €
SUBTOTAL 4			216,10 €
TOTAL			549,09 €

Tabla 10. Presupuesto para la redacción del proyecto

CONCEPTO	COSTE/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL
1. Redacción de la memoria			
<i>Personal</i>			
Ingeniero	31,00 €/h	160,00 h	4.960,00 €
SUBTOTAL 1			4.960,00 €
2. Revisión de la memoria			
<i>Personal</i>			
Director	51,80 €/h	10,00 h	518,00 €
Ingeniero	31,00 €/h	10,00 h	310,00 €
SUBTOTAL 2			828,00 €
TOTAL			5.788,00 €

1.5. Presupuesto de ejecución material y presupuesto de ejecución por contrata.

Tabla 11. Suma de presupuestos parciales, presupuesto de ejecución material y presupuesto de ejecución por contrata.

CONCEPTO	COSTE TOTAL
1. Planificación del proyecto, revisión bibliográfica y formación necesaria	1.611,20 €
2. Obtención de las aleaciones	397,61 €
3. Caracterización mecánica de las muestras	485,01 €
4. Caracterización microestructural de las muestras	436,68 €
5. Estudio de la resistencia a corrosión de las muestras	755,65 €
6. Estudio de liberación de iones de las muestras	557,76 €
7. Redacción del proyecto	5.788,00 €
Presupuesto de ejecución material	10.031,92 €
GASTOS GENERALES (13%)	1.304,15 €
BENEFICIO INDUSTRIAL (6%)	601,91 €
Suma	11.937,98 €
I.V.A (21%)	2.506,98 €
Presupuesto de ejecución por contrata	14.444,96 €

El presupuesto de ejecución por contrata asciende a la cantidad de **CATORCE MIL CUATROCIENTOS CUARENTA Y CUATRO EUROS Y NOVENTA Y SEIS CÉNTIMOS.**