



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIEROS  
INDUSTRIALES VALENCIA

**Trabajo fin de grado en Ingeniería Biomédica**

# **Desarrollo de aleaciones binarias de Titanio-Manganeso pulvimetalúrgicas para aplicaciones biomédicas**

**AUTOR: INMACULADA TENDERO LOZANO**

**TUTOR: VICENTE AMIGÓ BORRÁS**

**Curso Académico: 2017-18**

## AGRADECIMIENTOS

Sobre todo y ante todo, me gustaría agradecer a Vicente su ayuda y paciencia a lo largo de este proyecto, junto con todo lo que ha logrado enseñarme.

Al departamento de materiales, en concreto a Jenny y Fran, que me acogieron y ayudaron desde el primer momento.

Me gustaría agradecer a mi familia el siempre haber estado ahí, por la fortaleza y aliento que me han proporcionado. A mis padres, por ser increíbles.

A mis amigos, por conseguir que un pedacito de mí quede en Albacete para siempre.

Y por último, a Daniel y Ángel, por su paciencia, compañía y sacarme la sonrisa incluso en los peores momentos.

## RESUMEN

Las aleaciones de titanio son la mejor elección de materiales metálicos para aplicaciones médicas debido a sus excelentes propiedades mecánicas y biocompatibilidad. Sin embargo, la toxicidad de los elementos de las aleaciones de titanio convencionales, como Ti6Al4V, han impulsado el desarrollo de nuevas aleaciones compuestas por elementos que no produzcan efectos tóxicos. Las aleaciones binarias de Ti-Mn (5%, 10% y 17,5% de contenido en manganeso, Mn) fueron fabricadas por pulvimetalurgia (PM) como un material potencial para su uso en aplicaciones biomédicas. Se evaluaron las microestructuras y propiedades mecánicas de las aleaciones obtenidas a partir de dos procesados de polvo distintos: aleado mecánico y mezcla elemental. Para las aleaciones con un 5% y 10 % de masa Mn en las muestras de mezcla elemental, la resistencia a flexión (981-858 MPa) y la dureza (244- 210 HV) de las aleaciones fabricadas por PM son comparables al titanio comercialmente puro (Ti CP) y, además, presentan un módulo elástico de 95-88 GPa. Gracias a los ensayos de caracterización química, el comportamiento frente corrosión y liberación de iones han resultado ser muy prometedores para estas dos mismas aleaciones. Los estudios realizados han permitido concluir que la vía pulvimetalúrgica de mezcla elemental, compactación y sinterización convencional permite la obtención de materiales con amplias posibilidades en el sector médico, siempre que se respete el límite toxicológico marcado ya por otros autores (%wt Mn < 13%).

**Palabras clave:** Pulvimetalurgia, titanio, manganeso, mezcla elemental, aleado mecánico, caracterización mecánica, resistencia a la corrosión, liberación de iones.

## RESUM

Els aliatges de titani són la millor elecció de materials metàl·lics per a aplicacions mèdiques a causa de les seues excel·lents propietats mecàniques i biocompatibilitat. No obstant açò, la toxicitat dels elements dels aliatges de titani convencionals, com Ti6Al4V, han impulsat el desenvolupament de nous aliatges compostos per elements que no produïsquen efectes tòxics. Els aliatges binaris de Ti-Mn (5%, 10% i 17,5% de contingut en manganés, Mn) van ser fabricades per pulverimetallúrgia (PM) com un material potencial per al seu ús en aplicacions biomèdiques. Es van avaluar les microestructures i propietats mecàniques dels aliatges obtinguts a partir de dos processaments de pols diferents: aliat mecànic i mescla elemental. Per als aliatges amb un 5% i 10 % de massa en Mn en les mostres de mescla elemental, la resistència a flexió (981-858 MPa) i la duresa (244- 210 HV) dels aliatges fabricats per PM són comparables al titani comercialment pur (Ti CP) i, a més, presenten un mòdul elàstic de 95-88 GPa. Gràcies als assajos de caracterització química, el comportament front corrosió i alliberament d'ions han resultat ser molt prometedors per a aquestes dos mateixos aliatges. Els estudis realitzats han permès concloure que la via pulverimetallúrgica de mescla elemental, compactació i sinterització convencional permet l'obtenció de materials amb àmplies possibilitats en el sector mèdic, sempre que es respecte el límit toxicològic marcat ja per altres autors (%wt Mn < 13%).

**Paraules clau:** Pulverimetallúrgia, titani, manganés, mescla elemental, aliat mecànic, caracterització mecànica, resistència a la corrosió, alliberament d'ions.

## ABSTRACT

Titanium alloys are the best choice of metallic materials for medical applications due to their excellent mechanical properties and biocompatibility. However, the toxicity of the elements of conventional titanium alloys, such as Ti6Al4V, has prompted the development of new alloys composed of elements that do not produce toxic effects. Binary Ti-Mn alloys (5%, 10% and 17.5% manganese content, Mn) were manufactured by powder metallurgy (PM) as a potential material for use in biomedical applications. The microstructures and mechanical properties of the alloys obtained from two different powder processes were evaluated: mechanical alloy and elemental mixture. For alloys with 5% and 10% mass Mn in the elemental mixture samples, the bending strength (981-858 MPa) and hardness (244-210 HV) of the PM alloys manufactured are comparable to commercially pure titanium (Ti CP) and have an elastic modulus of 95-88 GPa. Thanks to the chemical characterization tests, the corrosion corrosion and ion release behaviour has been very promising for these two alloys. The studies carried out have led to the conclusion that the powder metallurgical route of elemental mixture, compaction and conventional sintering allows the obtaining of materials with wide possibilities in the medical sector, provided that the toxicological limit already established by other authors is respected (%wt Mn < 13%).

**Keywords:** Powder metallurgy, titanium, manganese, elemental mixture, mechanical alloying, mechanical characterization, corrosion resistance, ion release.

DOCUMENTO 1

MEMORIA

# ÍNDICE

1. MOTIVACIÓN .....	1
2. OBJETIVOS .....	2
3. ANTECEDENTES CIENTÍFICOS .....	3
4. PLANIFICACIÓN.....	10
FASE 1: DISEÑO DE LAS ALEACIONES .....	10
FASE 2: OBTENCIÓN DE LAS ALEACIONES .....	11
ETAPA 1: Obtención y caracterización de los polvos .....	11
ETAPA 2: Mezclado de las aleaciones en polvo .....	12
ETAPA 3: Compactación de las muestras.....	13
ETAPA 4: Sinterización de los compactos .....	14
FASE 3: CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS MUESTRAS.....	16
ETAPA 1: Estudio del comportamiento a flexión .....	16
ETAPA 2: Estudio del módulo elástico .....	17
ETAPA 3: Estudio de la dureza .....	18
FASE 4: CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.....	18
ETAPA 1: Preparación metalográfica .....	19
ETAPA 2: Estudio de las fases presentes en las aleaciones .....	19
ETAPA 3: Estudio microestructural .....	19
ETAPA 4: Estudio de orientaciones cristalinas.....	19
FASE 5: CARACTERIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO QUÍMICO .....	20
ETAPA 1: Estudio de liberación de iones .....	20
ETAPA 2: Estudio de la resistencia frente a la corrosión .....	21
TAREA 1: Limpieza catódica ( <i>Cathodic Cleaning</i> ).....	21
TAREA 2: Potencial a circuito abierto ( <i>OCP, Open Circuit Potential</i> ) .....	22
TAREA 3: Espectrometría de impedancias electroquímica ( <i>EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> ) .....	22
TAREA 4: Voltametría de barrido lineal ( <i>LSV, Linear Sweep Voltammetry</i> ).....	22
5. BIBLIOGRAFÍA .....	24

# ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 3.1.</b>	Diagramas de fases de las aleaciones del titanio en función del elemento de la aleación (Amigó 2016). .....	4
<b>Figura 3.2.</b>	Diagrama de fases de las aleaciones TiMn correspondientes (Murray 1981). .....	5
<b>Figura 3.3.</b>	Diagramas de fases en función del contenido de estabilizador $\beta$ . .....	6
<b>Figura 3.4.</b>	Diagrama de fases esquemático en función de un elemento $\beta$ -estabilizador (Polmear et al. 2017). .....	6
<b>Figura 3.5.</b>	Distintas microestructuras que pueden verse en la aleación Ti-6Al-4V; (a) laminar, (b) equiaxial y (c) bimodal (Rack and Qazi 2006).....	7
<b>Figura 4.1.</b>	Esquema de la planificación propuesta para alcanzar los objetivos. ....	10
<b>Figura 4.2.</b>	Mapa conceptual de la fase 1 de la planificación.....	10
<b>Figura 4.3.</b>	Mapa conceptual de la fase 2 de la planificación.....	11
<b>Figura 4.4.</b>	Carga en función del tiempo para una aleación Ti5Mn de mezcla elemental, compactada a 600MPa.....	14
<b>Figura 4.5.</b>	Ciclo de sinterización propuesto para las muestras.....	15
<b>Figura 4.6.</b>	Mapa conceptual de la fase 3 de la planificación.....	16
<b>Figura 4.7.</b>	Esquema del ensayo de flexión a tres puntos.....	17
<b>Figura 4.8.</b>	Mapa conceptual de la fase 4 de la planificación.....	18
<b>Figura 4.9.</b>	Posicionamiento de la muestra para la medición EBSD.....	20
<b>Figura 4.10.</b>	Mapa conceptual de la fase 5 de la planificación.....	20
<b>Figura 4.11.</b>	Esquema de la rutina propuesta para el estudio de la resistencia frente a la corrosión.. ..	21
<b>Figura 4.12.</b>	Esquema de una curva de polarización potencioestática. ....	22

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 3.1.</b>	Composición química de los diferentes grados de Ti CP, indicando el contenido máximo de cada uno de los elementos intersticiales (ASTM F67 2006).....	3
<b>Tabla 4.1.</b>	Plantilla modelo a seguir para la realización de la etapa. ....	12
<b>Tabla 4.2.</b>	Plantilla modelo a seguir para la realización de la etapa. ....	13
<b>Tabla 4.3.</b>	Plantilla modelo a seguir para la realización de esta etapa. ....	15
<b>Tabla 4.4.</b>	Plantilla modelo a seguir para el estudio del comportamiento a flexión. ....	17
<b>Tabla 4.5.</b>	Plantilla modelo a seguir para la realización del estudio del módulo elástico. ....	18
<b>Tabla 4.6.</b>	Composición de la saliva artificial Fusayama modificada, propuesta como medio de inmersión para el ensayo de liberación de iones.....	21
<b>Tabla 4.7.</b>	Plantilla modelo a seguir para la realización del estudio de resistencia frente a la corrosión. ....	23

# 1. MOTIVACIÓN

La selección del material en una aplicación biomédica es de vital importancia. La resistencia a la corrosión, biocompatibilidad, resistencia al desgaste y fatiga, toxicidad, módulo elástico del material, etc. (Niinomi, 2008a) son algunas de las propiedades que interesa estudiar de los biomateriales, ya que una mala elección puede tener considerables repercusiones en el cuerpo humano. En aplicaciones ortopédicas, por ejemplo, es de vital importancia un módulo elástico cercano al hueso reemplazado, evitando así apantallamientos de tensiones que provoquen el fallo del implante (Niinomi *et al.*, 2002).

El amplio abanico de oportunidades del titanio (Ti) en el campo de la biomedicina se debe a que cumple los requerimientos de biocompatibilidad, osteointegración, propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión (Long and Rack, 1998). Actualmente, las aleaciones comerciales de implantes de larga duración se limitan prácticamente a Ti puro, aleaciones de CoCrMo o Ti6Al4V, siendo esta última la más utilizada. Sin embargo, estudios recientes demuestran que la liberación de iones como Al y V generan grandes problemas alérgicos y neurológicos, creando una gran controversia sobre el uso de Ti6Al4V como biomaterial (Okazaki *et al.*, 1993).

De esta forma, las nuevas aleaciones de titanio de alta resistencia  $\alpha+\beta$  y  $\beta$  de bajo módulo deben estar compuestas por elementos que no produzcan efectos tóxicos. El manganeso (Mn) es un elemento químico esencial para la vida (Velázquez and Ordorica, 1828), y por consiguiente, no debería ser tan citotóxico como el Al y V. Varios autores han explorado la opción de incorporar manganeso a sus aleaciones, demostrando la mejora de la adhesión celular al incorporar manganeso en una aleación (Stir *et al.*, 2007) y la equivalencia o mejora de las propiedades mecánicas con respecto a las aleaciones comerciales (Fernandes *et al.*, 2015).

El manganeso (Mn) es un gran  $\beta$ Ti-estabilizante de la aleación (Guillemot, 2005), por lo que con una baja cantidad de aleante podemos obtener una microestructura adecuada. Autores como Zhang, muestran en sus resultados de citotoxicidad y proliferación celular que una cantidad de Mn por encima del 8% puede ser citotóxica y que un contenido mayor al 12% inhibe la proliferación celular (Zhang *et al.*, 2009)(Zhang *et al.*, 2010), aunque otros autores proponen también aleaciones Ti-Mn de mayores porcentajes (Kim *et al.*, 2016)(Fernandes *et al.*, 2016)(Cho *et al.*, 2016). Esto puede deberse a como la proporción de manganeso modifica la microestructura y las propiedades mecánicas de la aleación (Kim *et al.*, 2016).

A pesar de sus propiedades mecánicas y su gran resistencia a la corrosión, el elevado coste del titanio es un gran obstáculo en la industria. El procesado pulvimetalúrgico permite minimizar los desperdicios de material y reduce las etapas de mecanizado, disminuyendo en gran medida el costo del difícil desarrollo de las aleaciones de titanio. De esta forma se consiguen piezas casi acabadas eliminando etapas de mecanizado posteriores mediante un procesado mucho más sencillo. Además, resulta de interés la homogeneidad microestructural conseguida tras la sinterización, previniendo la segregación de los elementos de la aleación (Esteban *et al.*, 2011).

## 2. OBJETIVOS

En este trabajo se desarrollarán y estudiarán tres tipos de aleaciones de titanio con distinto contenido en manganeso. El procesado de las aleaciones se realizará mediante las técnicas pulvimetalúrgicas de mezcla elemental de polvos y aleado mecánico. El proceso de preparación, las microestructuras, las propiedades mecánicas, la resistencia a la corrosión y la liberación de iones de TiMn se investigarán para la exploración de sus aplicaciones biomédicas. A continuación se desarrollará un marco circunstancial y científico en el cual situamos esta memoria y una planificación clara y precisa del proyecto (obtención, características y presupuesto). Con todos los pasos anteriores completados, se realizará un desarrollo experimental, especificando materiales y métodos empleados, los resultados obtenidos y un análisis final de los mismos.

El objetivo principal de este proyecto es la **obtención mediante pulvimetalurgia convencional y aleado mecánico de la aleación Ti-Mn para evaluar sus posibilidades dentro del campo de la biomedicina**. Para poder alcanzar este objetivos debemos cubrir distintas fases u objetivos parciales también importantes:

- Diseñar las aleaciones binarias de Ti.
- Obtención de las muestras TiMn por vía pulvimetalúrgica por aleado mecánico y por mezcla elemental, evaluando la influencia de ambos parámetros en las muestras obtenidas.
- Analizar la influencia del contenido de Mn en cada probeta: microestructura, características mecánicas, ensayos de corrosión...
- Realizar un estudio de caracterización química para evaluar el efecto del contenido en Manganeso en la resistencia a la corrosión y la liberación de iones para extrapolar conclusiones de un comportamiento en un sistema biológico.
- Determinar y justificar que ensayos realizados son relevantes para el estudio comparativo con aleaciones anteriores (Ti CP, Ti6Al4V)

### 3. ANTECEDENTES CIENTÍFICOS

El titanio es un biomaterial ampliamente extendido en el campo de la medicina ya que cumple con los requerimientos necesarios mejor que los metales competidores (acero inoxidable, aleaciones CoCr, niobio CP, tantalio CP,...). Se trata de uno de los elementos de transición, de número atómico 22 y peso atómico 47,88. Presenta una baja densidad ( $4,7 \text{ g/cm}^3$ ) en comparación con otras aleaciones utilizadas en aplicaciones ortopédicas. Además, cuando el titanio eleva su temperatura por encima de  $882^\circ\text{C}$ , sufre una transformación alotrópica y cambia su sistema de cristalización de hexagonal compacta (HCP; *Hexagonal Close Packed*), conocida como fase alfa ( $\alpha$ ), a cúbica centrada en el cuerpo (BCC, *Body-Centered Cubic*), conocida como fase beta ( $\beta$ ).

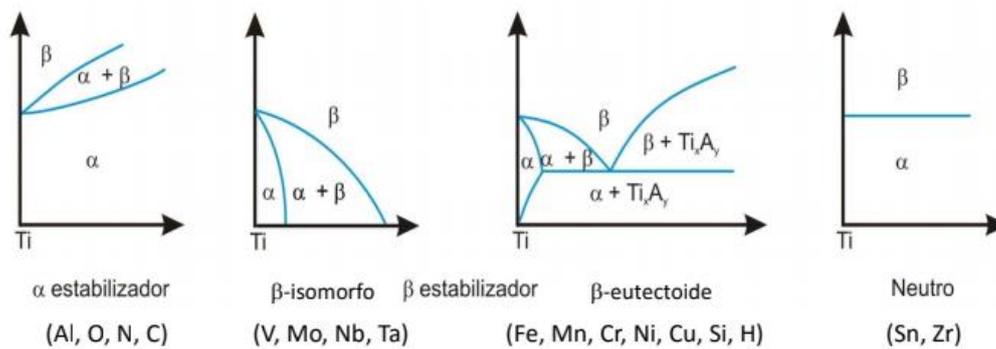
A pesar de ser descubierto en 1790 en Inglaterra (Duraccio, Mussano and Faga, 2015), el titanio no comenzó a utilizarse en la industria hasta 1940, debido su gran reactividad. Entonces, en 1937-1940 Kroll desarrolló un proceso que lograba la reducción de tetracloruro de titanio con magnesio en una atmósfera de gas inerte, y, actualmente, este proceso de Kroll es la principal técnica de producción de titanio. Realmente, aunque la alta reactividad del titanio supone una gran barrera económica en su utilización, la capa pasiva de óxido que forma es de gran relevancia en sus aplicaciones médicas (Docio de Lera, 2013).

Tras la segunda guerra mundial se impulsaron importantes programas de producción de esponja de titanio en todo el mundo. Fue a finales de los años 70 cuando la aparición de la aleación de titanio de tipo  $\alpha+\beta$  Ti-6Al-4V ELI (*Extra Low Interstitial*) en Estados Unidos revolucionó el mercado, siendo desde entonces el producto dominante del comercio de las aleaciones de titanio (Wang, 1996).

La alta reactividad del titanio, que dificulta la obtención de metal puro, provoca que comercialmente se trabaje con el denominado Titanio Comercialmente Puro (Ti CP). El Ti CP se presenta en 4 tipos o grados dependiendo de su grado de impureza. En principio, las diferencias composicionales entre los cuatro tipos de Ti CP pueden parecer mínimas y sin embargo, sus propiedades mecánicas y físicas difieren en gran medida.

**Tabla 3.1.** Composición química de los diferentes grados de Ti CP, indicando el contenido máximo de cada uno de los elementos intersticiales (ASTM F67, 2006).

ELEMENTO	Composición, % (masa/masa)			
	GRADO 1 UNS R50250	GRADO 2 UNS R50400	GRADO 3 UNS R50550	GRADO 4 UNS R50700
Nitrógeno, max.	0,03	0,03	0,05	0,05
Carbono, max.	0,08	0,08	0,08	0,08
Hidrógeno, max.	0,015	0,015	0,015	0,015
Hierro, max.	0,20	0,30	0,30	0,50
Oxígeno, max.	0,18	0,25	0,35	0,40



**Figura 3.1.** Diagramas de fases de las aleaciones del titanio en función del elemento de la aleación (Amigó, 2016).

Estos cuatro tipos de Ti CP, presentados en la tabla 3.1, tendrán una serie de características que podrán ser modificadas mediante la aleación con otros elementos. De esta forma, se consiguen aleaciones con mayor resistencia a tracción, un buen comportamiento a flexión o alguna otra propiedad específica, mediante la adición de elementos de aleación que incrementarán o disminuirán la temperatura  $\beta$ -transus, como se muestra en la figura 3.1.

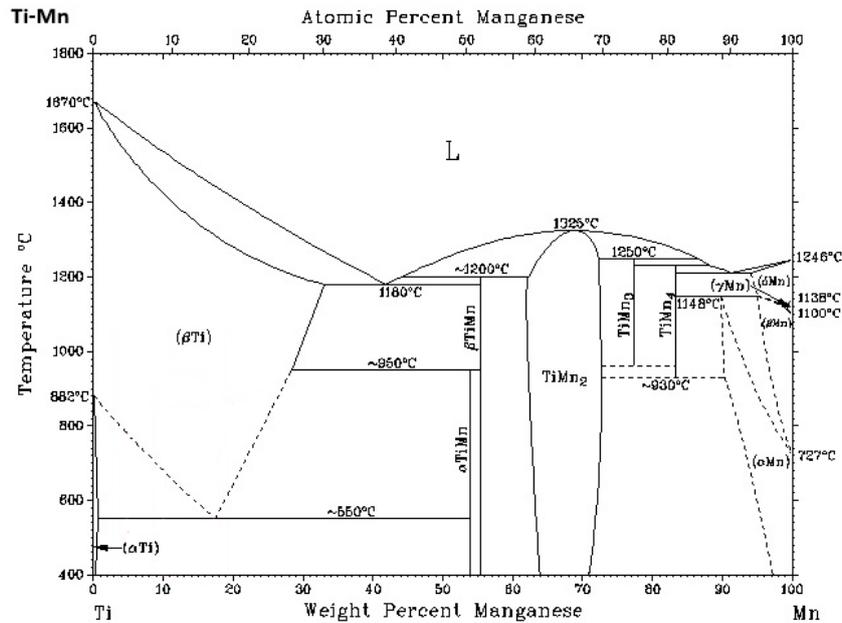
Se puede cuantificar el efecto alfégeno o betágeno del contenido total de aleantes en una composición mediante su contenido de aluminio equivalente  $[Al]_{eq}$  y de molibdeno equivalente  $[Mo]_{eq}$ . Según la fórmula de Rosenberg, el valor del aluminio equivalente es el sumatorio de los coeficientes de elementos  $\alpha$ -estabilizadores, tal como indica la ecuación (3.1) (Lütjering and James C. Williams, 2007). De la misma forma, también podemos conocer el efecto betágeno como la cantidad de molibdeno equivalente, según la ecuación de Molchanova (3.2) (Bolzoni and Gordo, 2017) :

$$[Al]_{eq} = [Al] + 0,17[Zr] + 0,33[Cr] + 10[O + 2N + C] \quad (3.1)$$

$$[Mo]_{eq} = [Mo] + 0,67[V] + 1,25[Cr] + 1,25[Ni] + 1,7[Mn] + 1,7[Co] + 2,5[Fe] \quad (3.2)$$

Observamos que elementos como el Nb o Ta, tienen un débil carácter  $\beta$ -estabilizante, de forma que se necesitará una cantidad mayor de aleante para obtener una aleación  $\beta$ -Ti. Por otra parte, para elementos como Fe o Mn con un fuerte carácter  $\beta$ -estabilizante, necesitaremos cantidades menores.

Un ejemplo de elemento estabilizador betágeno eutectoide es el Mn. Observamos que las fases de equilibrio del sistema Ti-Mn que son de interés incluye: [1] el líquido, [2] la solución sólida cúbica centrada en cuerpo ( $\beta$ Ti) cuya solubilidad máxima de Mn en ( $\beta$ Ti) es 30% wt. a 1174°C y [3] solución sólida hexagonal ( $\alpha$ Ti), con una solubilidad máxima de Mn en ( $\alpha$ Ti) de 0.4%wt justo por encima del eutectoide (550°C). Según la bibliografía, la formación del intermetálico  $\alpha$ TiMn es muy lenta (Murray, 1981), por lo que el Mn como elemento aleante puede obtener una aleación  $\alpha + \beta$  Ti con una microestructura y unas características mecánicas muy parecidas a la famosa Ti6Al4V ELI, aunque la concentración del Mn se reduce a <12%wt para evitar efectos citotóxicos (Zhang *et al.*, 2010)(Zhang *et al.*, 2009)(Fernandes *et al.*, 2015).



**Figura 3.2.** Diagrama de fases de las aleaciones TiMn correspondientes (Murray, 1981).

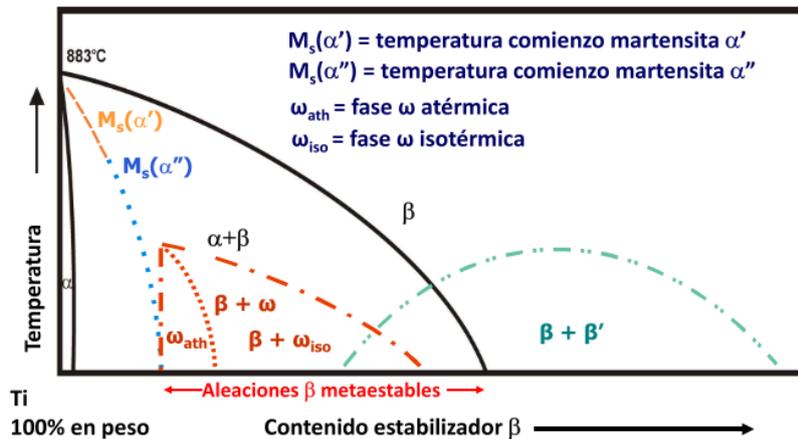
Una de las formas de controlar las propiedades de las aleaciones es mediante el control de su microestructura y fases. Cuando las aleaciones de titanio se enfrían desde la fase  $\beta$  hacia la fase  $\alpha + \beta$  a una velocidad suficientemente baja, el titanio presenta una estructura característica de laminillas  $\alpha$  y  $\beta$  agrupadas en la misma orientación, conocida como microestructura Widmanstätten. La relación de orientación que caracteriza los procesos de nucleación de esta microestructura se trata de la relación de Burgers,  $(110)\beta // (0002)$ ,  $\langle 1-11 \rangle // \langle 11-20 \rangle$  (Burgers, 1934).

En cambio, durante el enfriamiento rápido desde el rango de temperatura de estabilidad de la fase  $\beta$ , se puede restringir la difusión e impedir la formación de fases estables. Las fases metaestables que se encuentran en el titanio son la martensítica,  $\beta$  metaestable, fase  $\omega$  y fase  $\beta'$ . Estas fases nos permiten diseñar distintas microestructuras y, consecuentemente, distintas propiedades del material. En primer lugar, la fase  $\alpha'$  martensítica aparece a temperatura ambiente, tras un enfriamiento rápido. En algunas aleaciones de titanio que presentan un gran contenido en aleante, la estructura hexagonal de la martensita  $\alpha'$  se distorsiona y la estructura cristalina pierde su simetría hexagonal, adquiriendo una estructura ortorrómbica llamada fase martensítica  $\alpha''$ . Cuando se sobrepasa un determinado valor crítico de contenido en  $\beta$  estabilizadores, se obtiene la fase  $\beta$  metaestable. Esta fase puede transformarse en martensita  $\alpha''$  cuando se le aplica energía mecánica. Las aleaciones que han sufrido un enfriamiento rápido (temple), suelen tratarse térmicamente para descomponer las fases retenidas. De este modo, nos referimos a revenido (*tempering*) cuando se transforma la martensita y a maduración (*ageing*) cuando se trata de descomponer la fase  $\beta$  retenida.

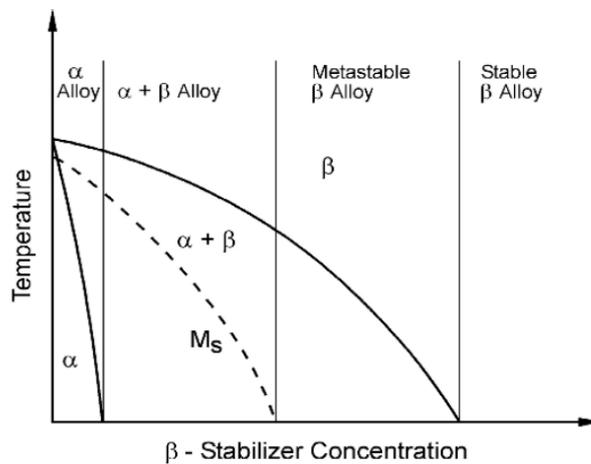
Otra de las fases en las que puede descomponerse la fase  $\beta$  es la fase  $\omega$ . La identificación de esta fase requiere de un cuidadoso análisis mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión, debido a su pequeño tamaño. En aleaciones en las que se inhibe la transformación martensítica, la fase  $\beta$  se descompone atómicamente (fase atómica  $\omega$ ), formando una dispersión uniforme de partículas extremadamente finas. En cuanto a la fase  $\omega$  isoterma, su formación se produce durante el envejecimiento de la fase  $\beta$  metaestable, por lo que esta fase dependerá del tiempo de

envejecimiento y de la composición de la aleación. A pesar de que un pequeño porcentaje de fase  $\omega$  proporciona un aumento de las propiedades mecánicas, se trata de evitar la formación de la misma, ya que puede producir un aumento indeseado del módulo elástico junto con un efecto de fragilización que comprometería la integridad de la aleación (Geetha *et al.*, 2009a).

Por último, puede encontrarse una fase llamada fase  $\beta'$  al utilizarse una suficiente cantidad de  $\beta$  estabilizadores para impedir la formación de martensita y de fase  $\omega$ . Las fases presentes tras la descomposición de  $\beta$  son, tal como muestra la figura 2.3, una matriz  $\beta$  rica en aleantes y  $\beta'$ .



**Figura 3.3.** Diagramas de fases en función del contenido de estabilizador  $\beta$  (R. Karam, 2015).



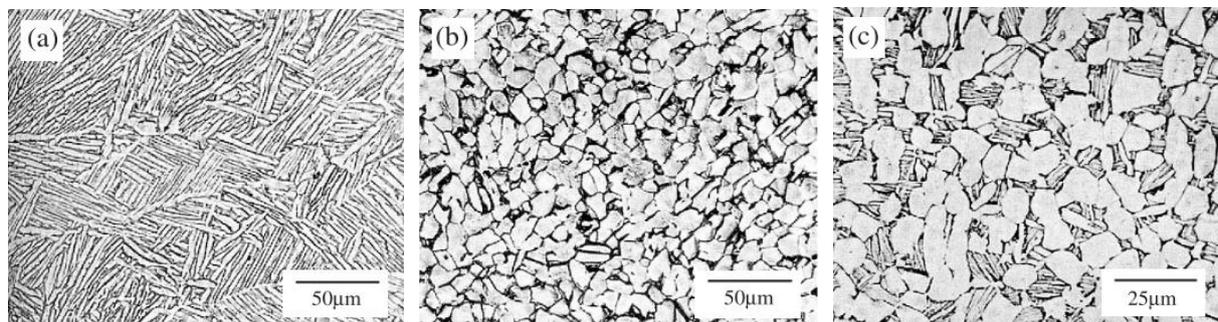
**Figura 3.4.** Diagrama de fases esquemático en función de un elemento  $\beta$ -estabilizador (Polmear *et al.*, 2017).

En la clasificación general de las aleaciones del titanio se distinguen tres grupos: aleaciones  $\alpha$ , aleaciones  $\alpha + \beta$  y aleaciones  $\beta$ . Esta clasificación no puede realizarse en función de la proporción de fases de la microestructura, ya que para una misma composición se pueden obtener varias microestructuras dependiendo del tratamiento térmico. Por este motivo, el criterio de clasificación se fundamenta en la respuesta de la aleación a los tratamientos térmicos (Polmear *et al.*, 2017). Para explicar de alguna forma esta clasificación suele utilizarse un diagrama de fases como el de la figura 3.4, donde se puede ver el efecto de las distintas concentraciones de un elemento  $\beta$  estabilizador.

Las aleaciones  $\alpha$  incluyen los distintos tipos de titanio comercialmente puro y las aleaciones compuestas por elementos alfégenos o neutros. Distinguimos también las aleaciones casi  $\alpha$ , las cuales contienen una pequeña cantidad de elemento betágeno. Estas aleaciones suelen utilizarse en aplicaciones a temperaturas elevadas y criogénicas, ya que no son susceptibles a tratamientos térmicos.

En cuanto a las aleaciones  $\beta$ , retienen la fase  $\beta$  y no sufren transformación martensítica tras un enfriamiento rápido. Últimamente, las aleaciones  $\beta$  se han convertido en el centro de atención para implantes ortopédicos gracias a que, dependiendo de la cantidad de aleantes, podemos conseguir un bajo módulo elástico, resistencia superior a la corrosión y una excelente biocompatibilidad (Mohammed, Khan and Siddiquee, 2014). De esta forma, con el objetivo de eliminar los problemas del apantallamiento de tensiones, se han ido desarrollando distintos sistemas de aleaciones como Ti-Nb (Zhao *et al.*, 2013) (Sharma, Vajpai and Ameyama, 2015), Ti-Mo (Bolat *et al.*, 2013), Ti-Ta (Morgado, Navas and Brites, 2016), Ti-Mn (Fernandes *et al.*, 2016) (Ikeda *et al.*, 2009), ... Cuyos módulos de elasticidad son más bajos que los de Ti6Al4V.

Las aleaciones  $\alpha + \beta$  contienen, tanto elementos estabilizadores de fase  $\alpha$  como de fase  $\beta$ . Las características de este tipo de aleaciones pueden mejorarse mediante tratamientos térmicos de solubilización y envejecimiento. Se caracterizan por transformarse martensíticamente durante un enfriamiento rápido desde la región  $\beta$  a la temperatura ambiente. En este grupo de aleaciones se encuentra la conocida Ti 6Al 4V.



**Figura 3.5.** Distintas microestructuras que pueden verse en la aleación Ti-6Al-4V; (a) laminar, (b) equiaxial y (c) bimodal (Rack and Qazi, 2006)

Podemos encontrar, como se muestra de forma simplificada en la figura 2.5, tres tipos de microestructura en función de la composición y el tratamiento térmico. En primer lugar, tenemos la microestructura laminar, también llamada estructura de Widmanstätten, mostrada en la imagen (a). Esta microestructura está formada por láminas  $\alpha$ , con fase  $\beta$  retenida entre ellas, extendidas por el interior y por los bordes de lo que antes eran granos  $\beta$ . En segundo lugar, observamos una microestructura de granos  $\alpha$  equiaxiales y fase  $\beta$  retenida formando los bordes de grano (b). Por último, la microestructura bimodal (c), en la que podemos ver una fase  $\alpha$  equiaxial y otra fase  $\alpha$  que forma láminas separadas por la fase  $\beta$  retenida.

La composición y la microestructura están estrechamente relacionadas con las propiedades mecánicas y químicas de la aleación. Este es el motivo por el cual el desarrollo de las aleaciones de titanio se centra en la utilización de elementos no-tóxicos, dejando de lado la aleación comercial Ti6V4Al (Department of Health and Human Services, 2008)(Domingo, 1996). Nuevos estudios han ido apareciendo progresivamente con el objetivo de desarrollar nuevas aleaciones de titanio que sustituyan a la aleación Ti6Al4V, ya que el comportamiento a largo plazo de esta aleación causa problemas de salud como Alzheimer, neuropatías y osteomalacia. (Woodman *et al.*, 1984) De esta forma comenzó la búsqueda de aleaciones compuestas por elementos no tóxicos, surgiendo a mediados de 1980 en Europa dos aleaciones de titanio  $\alpha+\beta$ , Ti5Al2,5Fe y Ti6Al7Nb (Wang, 1996).

El mercado de biomateriales está dominado fundamentalmente por Ti CP y Ti6Al4V, ampliamente utilizados en reemplazos de la articulación de la cadera y rodilla (Nilles and Orthopaedics, 1974)(McKellop *et al.*, 1990), implantes cardiovasculares (Machado and Savi, 2003) y otros implantes típicos para osteosíntesis incluyen tornillos óseos, placas óseas, implantes maxilofaciales, etc. Sin embargo, los informes publicados durante los últimos años sobre aleaciones de titanio en el área de los biomateriales se centran en elementos aleantes que consigan características más favorables como el manganeso (Mn), molibdeno (Mo) y niobio (Nb). Estos materiales se han investigado como estabilizadores  $\beta$  para aleaciones de Ti y los estudios han sugerido que pueden disminuir el módulo elástico y aumentar otras importantes propiedades mecánicas de las aleaciones basadas en Ti (Zhang *et al.*, 2010)(Ho, Ju and Chern Lin, 1999)(Niinomi, Nakai and Hieda, 2012).

Dentro de este grupo de nuevos metales propuestos como aleantes del titanio, el manganeso presenta una prometedora ventana de aplicaciones biomédicas. Este oligoelemento es esencial en el cuerpo humano, está presente en mecanismos enzimáticos fundamentales del cuerpo y el cerebro y tiene un importante papel en el metabolismo óseo (Dismukes, 1996)(Takeda, 2003). Por otro lado, la existencia de grandes cantidades de manganeso repartidas por el fondo del océano, genera un gran interés en su utilización (Hein, States and Survey, 2016). Además, como vimos en apartados anteriores, el manganeso tiene un fuerte carácter  $\beta$ -estabilizante, por lo que con pequeñas cantidades de aleante puede proporcionar las propiedades mecánicas requeridas y un módulo de Young bajo.

Por otro lado, aunque el manganeso esté presente en el cuerpo humano, puede acumularse en los ganglios basales (una región del cerebro implicada en la coordinación del movimiento) y en el hígado, que puede funcionar como un depósito para este metal (Takeda, 2003). De forma que una alta concentración de partículas de manganeso puede causar graves problemas neurológicos, similares al Parkinson (Cersosimo and Koller, 2006).

El desarrollo de las aleaciones Ti-Mn comenzó alrededor de los años 70, dando lugar a la aleación ( $\alpha + \beta$ ) Ti8Mn AMS4908, cuyo uso, principalmente en la industria aeronáutica, fue eclipsado por la famosa aleación Ti6Al4V (Polmear *et al.*, 2017). Hoy por hoy, podemos encontrar estudios sobre las aleaciones Ti-Mn como la investigación de Ti8Mn en la producción de nanotubos Ti (Mohapatra *et al.*, 2007) y la producción de aleaciones de bajo módulo elástico (Cho *et al.*, 2016). Estos últimos años se han acentuado las investigaciones dentro de la posible ventana de servicios en el campo de la medicina que pueden ofrecer las aleaciones de Ti-Mn. Se han estudiado los efectos microestructurales y frente a la corrosión de aleaciones binarias Ti-Mn con distintas composiciones (Ikeda *et al.*, 2009)(Kim *et al.*, 2016), su biocompatibilidad (Fernandes *et al.*, 2015) y fundamentalmente, estudios de estas aleaciones para evaluar su potencial en aplicaciones biomédicas (Fernandes *et al.*, 2016)(Cho *et al.*, 2016)(Zhang

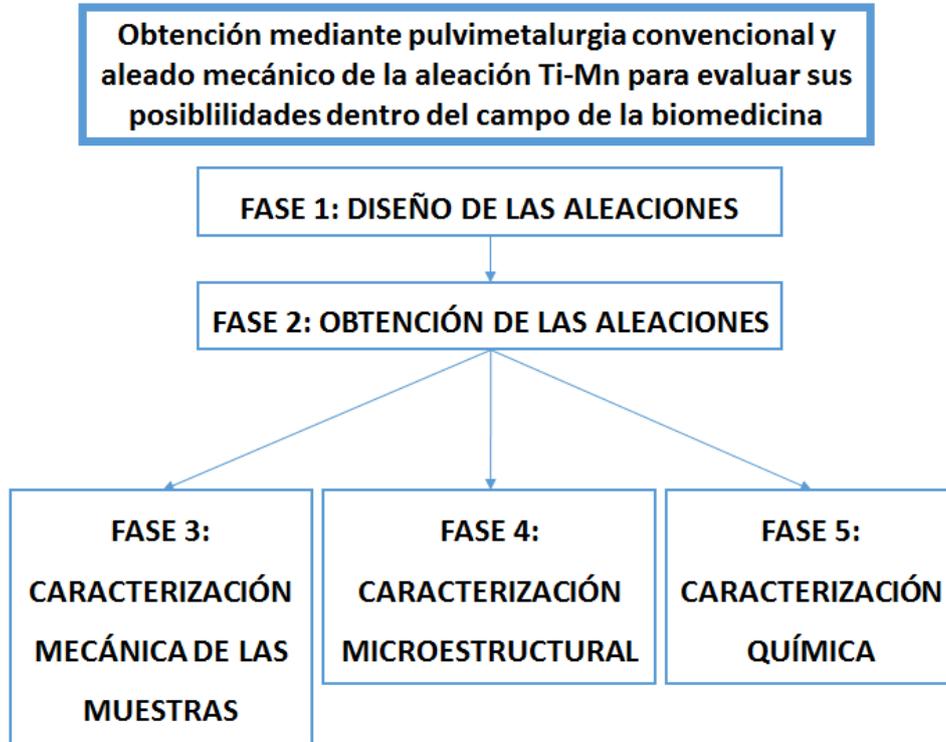
*et al.*, 2009). Las aleaciones Ti-Mn con menos del 8% en peso de Mn podrían tener un uso potencial como sustituto óseo e implantes dentales.

La utilización del manganeso como elemento aleante no se reduce únicamente al titanio, sino que ha resultado ser de gran relevancia en aleaciones de Fe-Mn (Hermawan and Mantovani, 2007), Mg-Zn-Mn (Rosalbino *et al.*, 2012), ... demostrando así que el manganeso no tiene efectos tóxicos (excepto tras una concentración extrema) y su importancia en la activación de múltiples sistemas enzimáticos que favorecen su biocompatibilidad.

Sin embargo, el uso o producción por medios pulvimetalúrgicos de estas aleaciones queda enormemente reducido. La pulvimetalurgia podría ser un proceso de fabricación alternativo a la fusión en alto vacío, que es el medio de producción más utilizado actualmente como puede verse en la mayoría de las referencias bibliográficas, ya que permite mayor productividad y la fabricación de piezas cercanas a la forma final. Los materiales utilizados en el campo de la biomedicina deberán cumplir exigencias cada vez más precisas, por lo que deben emplearse y compararse distintos procesos productivos, propiedades mecánicas alcanzadas y aplicaciones determinadas. De esta forma, encontramos alternativas al método convencional pulvimetalúrgico como el proceso de aleación mecánica (Aguilar Ramírez, 2004). Este último proceso propuesto consiste en la utilización de molinos de alta energía para producir la soldadura y fractura en frío de los polvos elementales de los materiales a alear.

Por todo ello, en este trabajo se desarrollarán y estudiarán tres tipos de aleaciones de titanio con distinto contenido en manganeso: Ti5Mn, Ti10Mn, Ti17,5Mn. Es importante recordar que debido al alto punto de fusión, la alta reactividad a alta temperatura y la susceptibilidad a la contaminación, las aleaciones de titanio son difíciles de tratar. El procesado de las aleaciones se realizará mediante las técnicas pulvimetalúrgicas de mezcla elemental de polvos y aleado mecánico. De esta forma se consiguen piezas casi acabadas eliminando etapas de mecanizado posteriores mediante un procesado mucho más sencillo. Debido a su película de óxido de superficie estable (TiO<sub>2</sub>), las aleaciones de Ti requieren utilizar una atmósfera inerte para su sinterización. El proceso de preparación, las microestructuras, las propiedades mecánicas, la resistencia a la corrosión y la liberación de iones de las aleaciones de Ti-Mn se investigaron para la exploración de sus posibles aplicaciones biomédicas. Se compararon los resultados obtenidos con los datos bibliográficos de para el Ti CP y la aleación Ti6Al4V.

## 4. PLANIFICACIÓN



**Figura 4.1.** Esquema de la planificación propuesta para alcanzar los objetivos.

Para cumplir los objetivos planteados, se ha estructurado el trabajo en distintas fases, como se ve reflejado en la figura 4.1. Dentro de esta estructura, deberán organizarse una serie de etapas y tareas que permitirán conseguir los objetivos planteados. Cada fase se presenta junto a un mapa conceptual y una plantilla que facilitarán la comprensión y el desarrollo experimental.

### FASE 1: DISEÑO DE LAS ALEACIONES



**Figura 4.2.** Mapa conceptual de la fase 1 de la planificación.

Se desarrollarán y estudiarán tres tipos de aleaciones de titanio con distinto contenido en manganeso, 5%, 10% y 17,5% en peso, para comprender los efectos de este elemento  $\beta$ -estabilizador en las propiedades mecánicas, comportamiento de oxidación y corrosión. Se proponen además dos tipos de procesos distintos, mezcla elemental y aleado mecánico, para comparar los resultados entre las aleaciones desarrolladas. De esta forma, para obtener unos resultados más o menos representativos se obtendrán 3 probetas de flexión de cada una de las aleaciones por cada proceso de fabricación, es decir, un total de 18 probetas de flexión, como indica la plantilla de la tabla 4.1.

## FASE 2: OBTENCIÓN DE LAS ALEACIONES

Esta fase tiene como objetivo la obtención mediante pulvimetalurgia de las aleaciones binarias TiMn diseñadas en la fase anterior. Para ello, se seguirán los pasos presentados en el mapa conceptual de la figura 4.3.



Figura 4.3. Mapa conceptual de la fase 2 de la planificación.

### ETAPA 1: Obtención y caracterización de los polvos

Una vez terminada la FASE 1, el primer paso para lograr la obtención de las aleaciones será seleccionar la materia prima a utilizar. De esta forma, se buscará un suministrador que proporcione el material en polvo que nos interese.

Se deben conocer las características del polvo metálico que mejor se ajuste a nuestros requerimientos. Para obtener aleaciones por mezcla elemental de polvos y por aleado mecánico utilizando la tecnología pulvimetalúrgica, se preferirán polvos de morfología irregular y de un tamaño de partícula aproximado de 30-60 $\mu$ m (Esteban *et al.*, 2011)(Igharo and Wood, 1985). Se pueden realizar distintas caracterizaciones del material recibido si el suministrador no proporciona los datos necesarios. La manipulación del polvo se realizará mediante una caja de guantes equipada con una balanza de precisión y distintos recipientes para poder transportar y trabajar con los polvos.

## ETAPA 2: Mezclado de las aleaciones en polvo

Se realizará la mezcla de polvos para la obtención de 18 probetas de flexión de 3 aleaciones distintas: Ti5Mn, Ti10Mn, Ti17Mn (esta última aleación realmente tendrá un 17,5% de Mn, pero simplificaremos su nomenclatura a 'Ti17Mn').

**Tabla 4.1.** Plantilla modelo a seguir para la realización de la etapa.

(1)	$\delta_{el}$	(g/cm <sup>3</sup> )	Densidad de los elementos utilizados (Hampel, 1968)	$\delta_{Ti}=4,507$ $\delta_{Mn}= 7,300$
(2)	%wt	(%)	Porcentajes en peso deseados para cada una de las muestras	
(3)	$\delta_{teo}$	(g/cm <sup>3</sup> )	densidad teórica de la mezcla a partir de la densidad de los elementos utilizados	$\delta_{teo} = \frac{100}{\frac{\%wt_{Ti}}{\delta_{Ti}} + \frac{\%wt_{Mn}}{\delta_{Mn}}}$
(4)	$V_{flex}$	cm <sup>3</sup>	Volumen teórico de las muestras (probetas de flexión)	30x12x6mm
(5)	$m_{flex}$	(g)	Masa correspondiente a cada composición deseada	$m_{teo} = V_{teo} \cdot 0,9 \cdot \delta_{teo}$
(6)	n		Cantidad de probetas a realizar	6 muestras de Ti5Mn, 3 de ME y 3 de AM 6 muestras de Ti10Mn, 3 de ME y 3 de AM 6 muestras de Ti17Mn, 3 de ME y 3 de AM
(7)	$m_{tot}$	(g)	Masa teórica total de la muestra	$m_{tot} = n \cdot m_{teo}$
(8)	$m_{el}$	(g)	Masa necesaria de cada elemento	$m_{el} = \frac{m_{tot} \cdot \%Wt}{100}$

Mediante la plantilla de la tabla 4.1 se calculará fácilmente la cantidad de polvo necesaria para realizar la mezcla deseada (8). En primer lugar, se puede calcular la densidad teórica (3) de la mezcla a partir de la densidad de los elementos utilizados (1) y los porcentajes en peso deseados para cada una de las muestras (2). Tras esto, se obtendrá la masa teórica para cada aleación (5), de forma que se puedan pesar las cantidades adecuadas para obtener las piezas en cuestión. Se podrá proceder mediante el cálculo del volumen teórico de las muestras (4) suponiendo un espesor de 6mm de la matriz 30x12mm y considerando un 10% de porosidad. Al multiplicar la masa teórica de la aleación por la cantidad de probetas que se quieran realizar (6), se tendrá la masa teórica total de la muestra (7). Por último, se calculará la masa necesaria de cada elemento (8).

Una vez dispongamos de los datos deseados, se procederá a la manipulación del polvo dentro de la caja de guantes equipada con una la balanza de precisión y distintos recipientes para transportar y trabajar con los polvos. Los botes obtenidos con los pesos correspondientes para cada muestra, han de ser cerrados con parafilm, evitando salida del polvo.

Para mezcla elemental bastará con la simple mezcla de los elementos. Es necesario asegurar la homogeneidad de la mezcla a compactar, por lo que se recomienda la homogeneización de los polvos por medio de una túbula durante 20-40 minutos.

El aleado mecánico se llevará a cabo en un molino planetario, dentro de una jarra de acero al cromo. Se utilizarán bolas de molienda que podrían ser también de acero al cromo, evitando así interacciones indeseadas. En principio, se recomienda un tiempo de molienda cercano a una hora a una velocidad de 180 r.p.m.

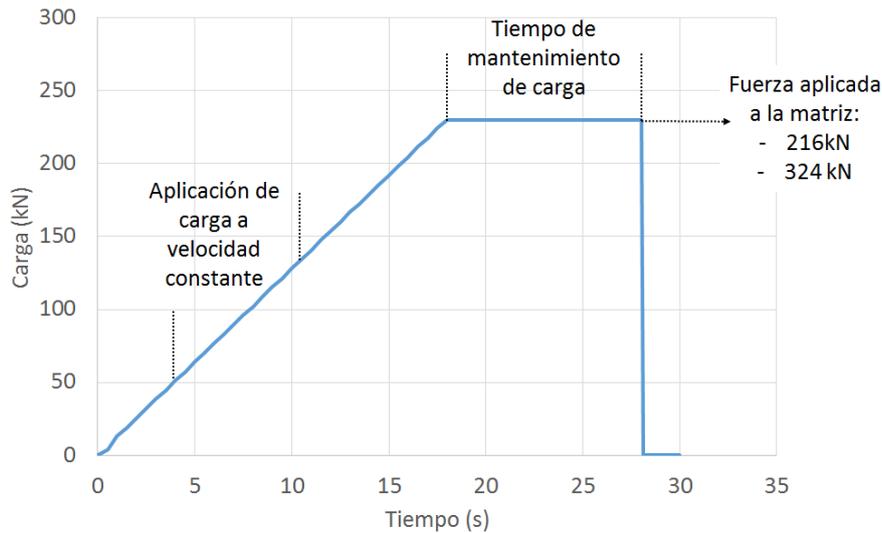
### ETAPA 3: Compactación de las muestras

En esta etapa se adquirirán las piezas en verde de dimensiones pensadas para el posterior ensayo de flexión a tres puntos. Se procederá como indica la plantilla de la tabla 4.2., de forma que, se determinará en primer lugar la fuerza que se aplicará a la cara expuesta de las matrices (10) utilizando la presión de compactación (9), 600 MPa para mezcla elemental y 900 MPa para aleado mecánico. De manera preferente, la compresión será uniaxial y se utilizará una matriz flotante. Se recomienda la lubricación en las paredes de la matriz mediante el estearato de zinc o similar.

**Tabla 4.2.** Plantilla modelo a seguir para la realización de la etapa.

(9)	P	(MPa)	Presión de compactación empleada	P <sub>ME</sub> = 600 P <sub>AM</sub> = 900
(10)	F	(kN)	Fuerza que se aplicará a la cara expuesta de las matrices	F <sub>ME</sub> = P <sub>ME</sub> · S = 216 F <sub>AM</sub> = P <sub>AM</sub> · S = 324
(11)	m1	(g)	Masa antes de la compactación	
(12)	m2	(g)	Masa después de la compactación	
(13)	A1, L1, E1	(mm)	Dimensiones tras la compactación: ancho, largo y espesor	
(14)	Vv	(cm <sup>3</sup> )	Volumen en verde	$Vv = (A \cdot L \cdot E)$
(15)	δv	(g/cm <sup>3</sup> )	Densidad en verde	$\delta v = \frac{m_{al}}{Vv}$
(16)	Pv	(%)	Porosidad en verde	$Pv = \left(1 - \frac{\delta v}{\delta_{teo}}\right) \cdot 100$

La aplicación de la fuerza se realiza a velocidad constante y se mantendrá unos 15 segundos en cada caso, obteniendo un gráfico similar al de la figura 4.4. Siguiendo la plantilla, se realizarán las medidas de la masa antes (11) y después (12) de la compactación mediante una balanza de presión. Por último, esta etapa concluye con un control dimensional (13) que permitirá calcular el volumen (14), la densidad (15) y la porosidad en verde (16).



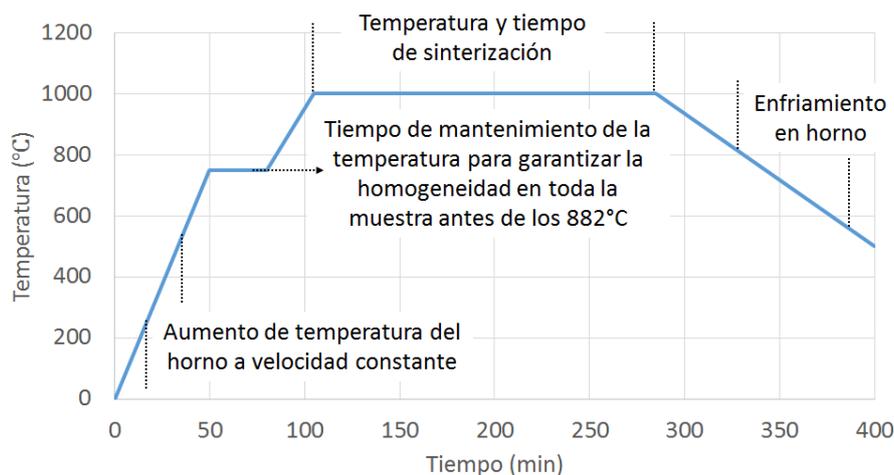
**Figura 4.4.** Ciclo de carga en función del tiempo para la compresión de las aleaciones.

#### **ETAPA 4: Sinterización de los compactos**

Tras la compactación, se requiere una etapa posterior de sinterización para conseguir la aleación final con las propiedades mecánicas requeridas. Para llevar a cabo esta etapa, se deben seleccionar los parámetros de temperatura, tiempo y atmosfera de forma que se permita la difusión de las partículas y la consolidación de la pieza.

La sinterización del titanio requiere un control de la atmosfera de sinterización, puesto que es un elemento de gran reactividad (Esteban *et al.*, 2011), de forma que se trabajará en alto vacío ( $<10^{-4}$  bares) para evitar la oxidación del titanio. En cuanto al efecto de la temperatura sobre la cinética de difusión de las aleaciones de titanio, se debe elegir una temperatura de sinterización mayor a 870°C, límite a partir del cual el transporte difusional de átomos mejora sustancialmente (Ghosh and Hamilton, 1986). La temperatura de sinterización más común para aleaciones de Ti6Al4V es de 1260°C, sin embargo, al tener el manganeso una temperatura de fusión en torno a 1240°C, una temperatura superior podría significar la fusión del compuesto y, consecuentemente, problemas de difusión. De esta forma, se sinterizará a una temperatura de 1000 °C. Por ello, se seguirá el ciclo de sinterización de la figura 4.5.

Debido a que el titanio presenta una variación alotrópica a los 882°C, será necesario garantizar la temperatura de toda la muestra obteniendo la transformación alotrópica en toda la masa de la aleación. Por ello, se aconseja una parada a 750°C durante media hora, temperatura inferior a la transformación alotrópica. Una vez se homogeneiza la temperatura se aumentará a 1000°C a una velocidad de 10°C/min, manteniéndose a 1000°C durante 3 horas. El horno será apagado y el enfriamiento se realizará dentro del mismo.



**Figura 4.5.** Ciclo de sinterización propuesto para las muestras

**Tabla 4.3.** Plantilla modelo a seguir para la realización de esta etapa.

(17)	A2, L2, E2	(mm)	Dimensiones tras el sinterizado: ancho, largo y espesor	
(18)	Vs	(cm <sup>3</sup> )	Volumen tras la sinterización	$V_s = A_2 \cdot L_2 \cdot E_2$
(19)	$\Delta A, \Delta L, \Delta E$	(%)	Contracciones dimensionales	$\Delta L = \frac{L_1 - L_2}{L_1} \cdot 100$ $\Delta A = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \cdot 100$ $\Delta E = \frac{E_1 - E_2}{E_1} \cdot 100$
(20)	$\Delta V$	(%)	Contracción volumétrica	$\Delta V = \frac{V_v - V_s}{V_v} \cdot 100$
(21)	D	(g)	Masa de la muestra en seco	$V_v = (A \cdot L \cdot E)$
(22)	M	(g)	Masa de la muestra sumergida tras saturarla de agua	$\partial v = \frac{m_{al}}{V_v}$
(23)	S	(g)	Masa de la muestra al aire tras saturarla de agua	$P_v = \left(1 - \frac{\partial v}{\partial_{teo}}\right) \cdot 100$
(24)	V <sub>teo</sub>	(cm <sup>3</sup> )	Volumen teórico de la muestra	$V_{teo} = \frac{D}{\partial_{teo}}$
(25)	V <sub>r</sub>	(cm <sup>3</sup> )	Volumen real de la muestra	$V_r = M - S$
(26)	P <sub>ab</sub>	(%)	Porcentaje de porosidad abierta	$P_{ab} = \frac{M - D}{D - S} \cdot 100$
(27)	P <sub>ce</sub>	(%)	Porcentaje de porosidad cerrada	$P_{ce} = 1 - \frac{D}{(D - S) \cdot \partial_{teórica}} \cdot 100$
(28)	$\delta_{exp}$	(g/cm <sup>3</sup> )	Densidad experimental de la muestra	$\partial_{exp} = \frac{D}{M - S}$
(29)	$\delta_{rel}$	(g/cm <sup>3</sup> )	Densidad relativa	$\partial_{rel} = \frac{\partial_{exp}}{\partial_{teo}} \cdot 100$

Tras la sinterización de las muestras, se seguirán las instrucciones de la plantilla de la tabla 4.3 para evaluar las contracciones producidas por la sinterización (20), junto con un análisis de la porosidad abierta y cerrada mediante el método de Arquímedes. Se procederá a la realización de este último según la norma ASTM C 373, y por tanto, se obtendrán los datos del peso de la muestra en seco (21), el peso de la muestra sumergida tras saturarla de agua (22) y el peso de la muestra al aire tras saturarla de agua (23). Una vez obtenidos estos tres datos, hará falta realizar una serie de cálculos (24-27) indicados en la tabla 4.3, hasta la obtención final de la densidad experimental (28). Puede resultar de interés el cálculo de un valor normalizado, como es la densidad relativa (29), que nos permita comparar unas muestras con otras.

### FASE 3: CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS MUESTRAS

El objetivo de esta fase del trabajo es estudiar las propiedades mecánicas de las aleaciones y observar la influencia del manganeso en las mismas. Se propone la realización de las etapas y tareas representadas en el mapa conceptual de la figura 4.6.

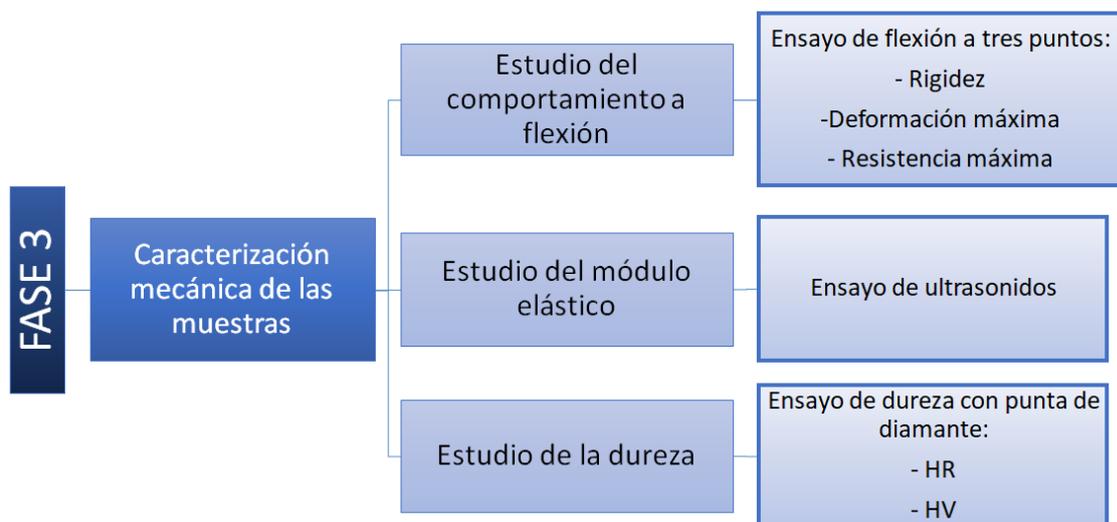
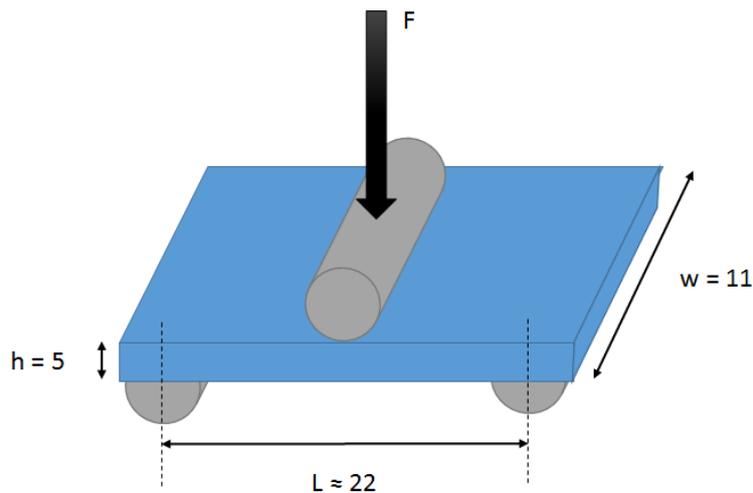


Figura 4.6. Mapa conceptual de la fase 3 de la planificación.

#### ETAPA 1: Estudio del comportamiento a flexión

Los principales objetivos de los ensayos de flexión son: evaluar el comportamiento esfuerzo-deformación y determinar la resistencia a flexión de las muestras. Este ensayo se efectuará sobre las muestras de 28x11x5mm aproximadamente, ya que habrán sufrido una contracción tras la sinterización.

Se plantea un ensayo de flexión a tres puntos (Figura 4.7), el cual se llevará a cabo en una máquina universal de ensayos. La probeta se colocará con una distancia entre apoyos de 22 mm y el ensayo se realizará a una velocidad de 0,5mm/min. Sería ideal el uso de un extensómetro óptico para registrar con precisión el resultado del ensayo.



**Figura 4.7.** Esquema del ensayo de flexión a tres puntos.

De esta forma se obtendrán la fuerza y el desplazamiento, lo que permitirá calcular la tensión (30) y deformación (31) a las que están sometidas las muestras, tal como indica la plantilla de la tabla 4.4. Para las comparaciones entre comportamientos de distintas aleaciones será necesario calcular los valores de resistencia máxima (32), deformación máxima (33) y módulo elástico (34). Una vez realizados los ensayos en todas las probetas, obtendremos dos mitades de probeta de aproximadamente de 14 mm cada una, sobre las que se realizarán los ensayos de caracterización mecánica posteriores.

**Tabla 4.4.** Plantilla modelo a seguir para el estudio del comportamiento a flexión.

(30)	$\sigma$	(N/mm <sup>2</sup> )	Tensión	$\sigma = \frac{3FL}{2bh^2}$
(31)	$\epsilon$	( $\frac{\text{mm}}{\text{mm}}$ )	Deformación	$\epsilon = \frac{6Dh}{L^2}$
(32)	$R_{\text{max}}$	(MPa)	Resistencia máxima a flexión	
(33)	$\text{Def}_{\text{max}}$	(%)	Deformación máxima a flexión	
(34)	E	(GPa)	Módulo elástico a flexión	$E = \sigma / \epsilon$

## ETAPA 2: Estudio del módulo elástico

Debido a la dificultad e incertidumbre de obtener el módulo elástico a flexión, en esta etapa se obtendrá el módulo elástico de las muestras por ultrasonidos y se estudiará el efecto del contenido de manganeso en su valor. Se deberá tener especial cuidado en el buen contacto de la superficie del material con el palpador para poder medir la velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas a través de cada probeta, por lo que será necesario utilizar una pasta conductora sobre ellas. Se realizará el cálculo de los valores indicados en la plantilla de la tabla 4.5: módulo elástico (37) y el coeficiente de Poisson (38), a través del valor la densidad experimental obtenida por Arquímedes y los valores de las velocidades, longitudinal (35) y transversal (36), medidas durante este ensayo.

**Tabla 4.5.** Plantilla modelo a seguir para la realización del estudio del módulo elástico.

(35)	$V_L$	(m/s)	Velocidad longitudinal	Datos equipo
(36)	$V_T$	(m/s)	Velocidad transversal	Datos equipo
(37)	E	(Pa)	Módulo de elasticidad	$E = \rho_{exp} \frac{V_T^2 \cdot (3 \cdot V_L^2 - 4 \cdot V_T^2)}{V_L^2 - V_T^2}$
(38)	$\nu$	Adimensional	Coefficiente de Poisson	$\nu = \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{2 \cdot (V_L^2 - V_T^2)}$

**ETAPA 3: Estudio de la dureza**

Para llevar a cabo el estudio de la dureza se realizará un ensayo mediante un penetrador de diamante sobre las muestras utilizadas en ultrasonidos. Se ha escogido la escala 15N con la que la carga es de 15kgf, es decir, 147N con la cual se medirán las penetraciones de al menos 4 indentaciones. Tras estos ensayos se realizará la transformación de los valores obtenidos a su valor HV (Vickers) mediante la interpolación de la tabla de equivalencias.

**FASE 4: CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL**

Esta fase se realizará con el objetivo de analizar la microestructura de las aleaciones fabricadas y poder ver así la influencia de la composición y el proceso de fabricación. Para poder cumplir este objetivo, se ha de seguir el mapa conceptual que muestra la figura 4.8.



**Figura 4.8.** Mapa conceptual de la fase 4 de la planificación.

### **ETAPA 1: Preparación metalográfica**

Una vez disponemos de las muestras a analizar, se realizará una preparación metalográfica convencional (embutición, desbaste y pulido) hasta el pulido espejo, de forma que todas las superficies estudiadas tendrán la misma calidad superficial.

### **ETAPA 2: Estudio de las fases presentes en las aleaciones**

En esta segunda etapa se determinarán las fases presentes en las aleaciones estudiadas tras la sinterización, comprobando la posible existencia de intermetálico, mediante la difracción de rayos X. Para la obtención del difractograma se utilizará una lámpara de cobre  $K\alpha$  ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ) y será necesario un filtrado de la señal que reduzca la radiación continua y el pico  $K\beta$ , produciendo una radiación  $K\alpha$  continua y monocromática. Para realizar el análisis deseado, se realizará un barrido entre los ángulos  $30$  a  $90^\circ$  en  $2\theta$  con una velocidad de  $0,05^\circ/s$ . Las fases deberán ser identificadas mediante la base de datos correspondiente.

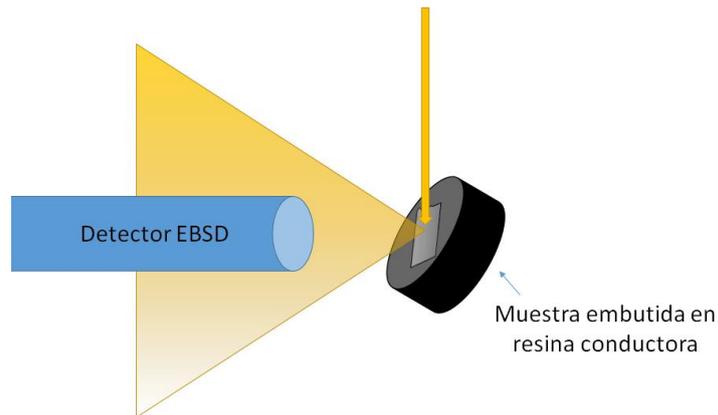
### **ETAPA 3: Estudio microestructural**

Esta etapa, junto a la siguiente, son de gran importancia en este trabajo, ya que nos permitirán conocer la distribución de fases, tamaño y forma de los granos y ver su relación con las propiedades estudiadas en el resto de fases. Se realizará un estudio general de la composición de la muestra y su tamaño de grano. Este estudio se llevará a cabo mediante microscopía de electrónica de barrido (SEM), utilizando el detector de electrones retrodispersados (BSE, *Backscattered electron detector*) y el detector de rayos X (EDS, *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*). Dependiendo de la información que resulte relevante, se obtendrán imágenes a 500, 1000 e incluso 2500 aumentos. También resultará de interés el análisis puntual, o la utilización de recursos de análisis de mapa o línea si están disponibles, en distintas zonas de la microestructura para conocer la variación de la composición de los diferentes elementos e intuir la difusión de las partículas tras la sinterización.

### **ETAPA 4: Estudio de orientaciones cristalinas**

El estudio de la orientación cristalina y el análisis de los límites de grano se llevará a cabo mediante la técnica EBSD, *Electron Back Scattering Diffraction*, completando la información cristalográfica obtenida en el ensayo de DRX. Se prestará especial atención a la preparación metalográfica de las muestras para conseguir una buena indexación de las fases presentes, preferiblemente se realizará el mismo día del análisis. Una vez preparadas, serán colocadas con un ángulo de  $70^\circ$  al haz incidente tal como muestra la figura 4.9, obteniendo información sobre la simetría, orientación y fases de las aleaciones.

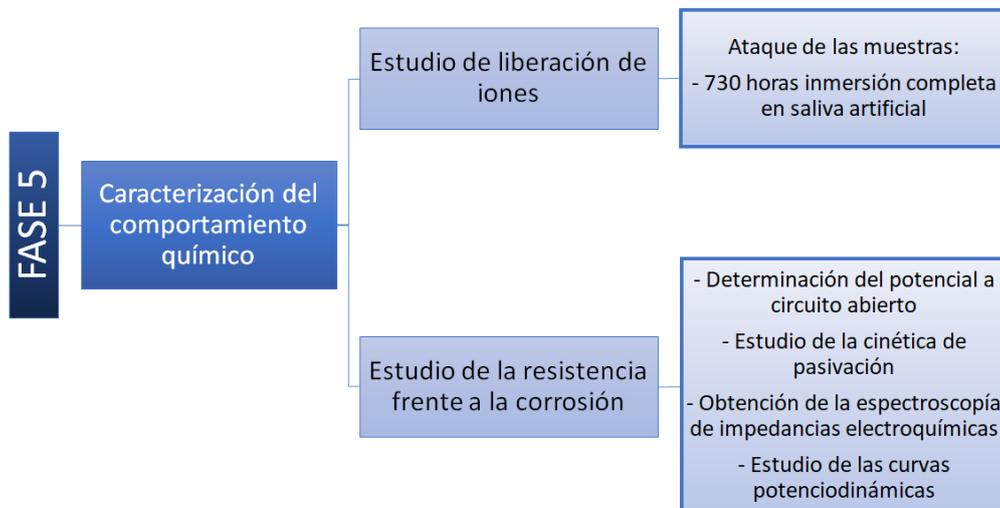
Para poder realizar el estudio cristalográfico de esta etapa, se seleccionará un área que contenga al menos 100-200 granos para realizar el barrido EBSD, que se realizará punto a punto de forma más rápida o lenta en función de los parámetros escogidos para el barrido.



**Figura 4.9.** Posicionamiento de la muestra para la medición EBSD.

### FASE 5: CARACTERIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO QUÍMICO

En el estudio de los biomateriales, la caracterización química es, probablemente, la fase más importante. Para comprobar el comportamiento de las aleaciones en ambientes corrosivos y determinar la capacidad que presentan para liberar concentraciones dañinas de iones en condiciones de trabajo dentro del cuerpo humano, será necesario seguir las distintas etapas propuestas en el mapa conceptual de la figura 4.10.



**Figura 4.10.** Mapa conceptual de la fase 5 de la planificación.

#### ETAPA 1: Estudio de liberación de iones

Todos los implantes metálicos, independientemente de su composición, liberan cantidades finitas de sus constituyentes en los tejidos circundantes. Esta liberación de metal se ha asociado con el fracaso clínico del implante, osteólisis y reacciones alérgicas cutáneas (Sampath, 1992). Por este motivo, con el objetivo de caracterizar el comportamiento químico de las aleaciones Ti-Mn se realizará un ensayo de liberación de iones.

Las muestras serán preparadas metalográficamente de forma convencional hasta el pulido espejo y los bordes entre la aleación y la resina serán esmaltados para evitar que el electrolito penetre entre la muestra y la resina, alterando los resultados del ensayo. Las muestras permanecerán en inmersión completa en saliva artificial dentro de una estufa a 37°C durante 730 horas. Esta exposición a 730 horas simula un tiempo real de 20 años sobre la base de un ciclo definido como 3 cepillados de 2 minutos al día. Como electrolito se utilizará la saliva artificial con la modificación de Fusayama cuya proporción se recoge en la tabla 4.6.

**Tabla 4.6.** Composición de la saliva artificial Fusayama modificada, propuesta como medio de inmersión para el ensayo de liberación de iones.

Saliva (g/L)	
Urea	1
NaCl	0,4
KCl	0,4
CaCl <sub>2</sub>	0,8
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,7
NaF	2,5
Na <sub>2</sub> S	0,005

Tras el tiempo especificado, las muestras serán limpiadas con agua destilada y guardadas en el desecador correspondiente, mientras la solución de saliva artificial deberá ser analizada mediante espectroscopía de plasma ICP-OES para registrar la concentración de iones de titanio y manganeso liberados durante la inmersión.

## ETAPA 2: Estudio de la resistencia frente a la corrosión

En esta etapa se intentará caracterizar los procesos electroquímicos que ocurren cuando las aleaciones binarias TiMn están en contacto con entornos fisiológicos que existen en la práctica ortopédica y odontológica. Al no conocer en qué medida se alteran las propiedades de nuestras muestras en un ambiente corrosivo, resulta interesante estudiar su comportamiento en el medio más simple posible, por lo que se utilizará una disolución de NaCl como electrolito.

El ensayo de corrosión se realizará mediante un montaje de tres electrodos donde la muestra será el electrodo de trabajo, el electrodo de referencia será de Ag/AgCl, 3M KCl y el contraelectrodo será de platino. Para poder estudiar la resistencia a la corrosión de las muestras, se deberá seguir las tareas propuestas en el esquema de la figura 4.11.



**Figura 4.11.** Esquema de la rutina propuesta para el estudio de la resistencia frente a la corrosión.

### TAREA 1: Limpieza catódica (*Cathodic Cleaning*)

La limpieza catódica consistirá en la aplicación de -1,1V mediante el potencióstato durante 5 minutos para activar la superficie de la muestra a estudiar.

## TAREA 2: Potencial a circuito abierto (OCP, *Open Circuit Potential*)

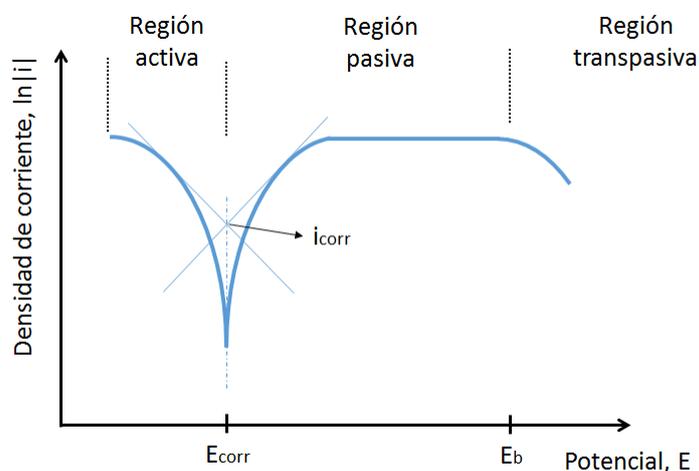
Mediante la determinación del potencial a circuito abierto podemos conocer el estado superficial del material, es decir, la nobleza inicial de la muestra. Es importante tener en cuenta que estos valores son totalmente dependientes de las condiciones del ensayo y solo servirán para comparar las muestras ensayadas entre ellas. El valor del OCP se obtendrá tras esperar la estabilización del circuito sin aplicación de corriente durante 30 minutos, después de haber sido realizada la limpieza catódica. Una vez registrada la curva del OCP, el dato que buscamos se consigue con el promedio de los 300 últimos valores.

## TAREA 3: Espectrometría de impedancias electroquímica (EIS, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*)

La obtención de la espectroscopía de impedancia electroquímica consistirá en medir la respuesta del electrodo de trabajo a una modulación de potencial sinusoidal de pequeña amplitud a diferentes frecuencias. En este ensayo, se registrará la impedancia desde  $10^4$  Hz a 5 mHz con una amplitud de onda sinusoidal de 10 mV. Los resultados podrán ser estudiados por un software de modelaje, como el Zview, para obtener los parámetros que mejor definan el comportamiento de la interfase metal-electrolito.

## TAREA 4: Voltametría de barrido lineal (LSV, *Linear Sweep Voltammetry*)

La voltametría de barrido lineal es una técnica de barrido potencial mediante la cual se medirá la densidad de corriente en función del potencial aplicado que aumenta de forma lineal. De acuerdo con la ley de Faraday, la velocidad de reacción es proporcional a la densidad de corriente que fluye a través de la interfaz electrodo/electrolito. Al medir la densidad de corriente en función del potencial, se podrá obtener información sobre la cinética de las reacciones electroquímicas (Landolt, 2007).



**Figura 4.12.** Esquema de una curva de polarización potencioestática.

La densidad de corriente,  $i$ , es la suma de la densidad de corriente anódica parcial  $i_a$  y la densidad de corriente catódica parcial,  $i_c$ :  $i=i_a+i_c$ . El potencial al cual la corriente total cambia de la corriente catódica a la anódica se llama potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) y se caracteriza porque la densidad de corriente de ambas semirreacciones es equivalente. El valor de la densidad de corriente cuando se obtiene  $E_{corr}$  es la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ), y está directamente relacionada con la velocidad de corrosión del material en los medios estudiados, tal como se muestra en la figura 4.12.

Suponemos que la curva de polarización del material sigue la ecuación de Butler-Volmer (40), donde  $b_a$  y  $b_c$  son las pendientes de Tafel, las cuales interceptarán en el punto ( $E_{corr}$ ,  $i_{corr}$ ) de la representación del logaritmo de la intensidad de corriente frente al potencial (Landolt, 2007).

La figura 4.12 muestra los cuatro dominios potenciales que se pueden distinguir en una curva de polarización: región catódica, anódica y transpasiva. El dominio catódico incluye potenciales debajo del  $E_{corr}$  y la corriente está determinada por la reducción de agua y oxígeno disuelto. La región activa se observa para potenciales por encima del  $E_{corr}$  que se caracteriza por la disolución del metal en forma de iones en el medio. El dominio pasivo se caracteriza por la presencia de una película de óxido que caracteriza la velocidad de disolución del metal pasivo a un potencial dado. Finalmente, en el dominio transpasivo, las propiedades de la película pasiva cambian y se observa una recuperación en la velocidad de disolución. El potencial de transpasivación o ruptura  $E_b$  marca el final de la región pasiva y la transición del comportamiento pasivo al transpasivo.

En esta etapa se obtendrán los valores del potencial de corrosión (39), la intensidad de corriente de corrosión (40), la resistencia a la polarización (42), las curvas potenciodinámicas y sus dominios (41) y el modelo ajustado del comportamiento de la interfase metal/electrolito (43). Si las curvas potenciodinámicas obtenidas lo permitieran, sería de interés estudiar otros datos de interés que pudieran verse en ellas, como la densidad e corriente de pasivación o el potencial de rotura de la capa pasiva.

**Tabla 4.7.** Plantilla modelo a seguir para la realización del estudio de resistencia frente a la corrosión.

(39)	$E_{corr}$	(mV)	Potencial de corrosión	Curva potenciodinámica
(40)	$i_{corr}$	(mA)	Intensidad de corriente de corrosión	Método de Tafel
(41)	Dominios potenciales		Regiones de la curva de polarización (catódica, anódica y transpasiva)	
(42)	$R_p$	( $\Omega$ )	Resistencia a la polarización	$R_p = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3 \cdot I_{corr}(b_a + b_c)}$
(43)	Modelo eléctrico		Circuito eléctrico que explique el comportamiento de la interfaz metal/electrolito	

La caracterización química de las muestras es decisiva a la hora de evaluar la posible aportación de un material dentro del campo biomédico. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el comportamiento de las muestras ensayadas en esta fase no constituye una prueba decisiva para su aplicación en materiales para prótesis e implantes. Este primer estudio debería continuarse con una caracterización biológica *in vitro* y, en función de los resultados, podrían plantearse estudios *in vivo*.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

Aguilar Ramírez, C. (2004) 'ALEADO MECÁNICO: Una nueva alternativa para la obtención de materiales avanzados', *Remetallica*, pp. 15–19.

Amigó, V. (2016) *Biometales, aleaciones de titanio*, Universitat Politècnica de València.

ASTM F67 (2006) 'Standard specification for unalloyed titanium, for surgical implant applications', *ASTM International*, pp. 1–5. doi: 10.1520/F0067-06.

Bolat, G. *et al.* (2013) 'Investigation of the electrochemical behaviour of TiMo alloys in simulated physiological solutions', *Electrochimica Acta*. Elsevier Ltd, 113, pp. 470–480. doi: 10.1016/j.electacta.2013.09.116.

Bolzoni, L. and Gordo, E. (2017) 'Materials Science & Engineering A Quantifying the properties of low-cost powder metallurgy titanium alloys', *Materials Science & Engineering A*. Elsevier, 687(December 2016), pp. 47–53. doi: 10.1016/j.msea.2017.01.049.

Burgers, W. G. (1934) 'On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium', *Physica*, 1(7), pp. 561–586. doi: [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(34\)80244-3](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(34)80244-3).

Cersosimo, M. G. and Koller, W. C. (2006) 'The diagnosis of manganese-induced parkinsonism §', 27, pp. 340–346. doi: 10.1016/j.neuro.2005.10.006.

Cho, K. *et al.* (2016) 'Improvement in mechanical strength of low-cost  $\beta$ -type Ti-Mn alloys fabricated by metal injection molding through cold rolling', *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier B.V, 664, pp. 272–283. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.12.200.

Department of Health and Human Services (2008) 'Public Health Statement for Aluminum', *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, (September), p. 9. doi: 10.1177/074823379901500802.

Dismukes, G. C. (1996) 'Manganese Enzymes with Binuclear Active Sites', *Chemical Reviews*, 96(7), pp. 2909–2926. doi: 10.1021/cr950053c.

Docio de Lera, D. (2013) 'Biomateriales : el Titanio en Odontología', *Univesri*, 5, pp. 233–258.

Domingo, J. L. (1996) 'Vanadium: A review of the reproductive and developmental toxicity', *Reproductive Toxicology*, 10(3), pp. 175–182. doi: 10.1016/0890-6238(96)00019-6.

Duraccio, D., Mussano, F. and Faga, M. G. (2015) 'Biomaterials for dental implants: current and future trends', *Journal of Materials Science*. Springer US, 50(14), pp. 4779–4812. doi: 10.1007/s10853-015-9056-3.

Esteban, P. G. *et al.* (2011) 'Introducción al procesado pulvimetalúrgico del titanio', *Revista de Metalurgia*, 47(2), pp. 169–187. doi: 10.3989/revmetalmadrid.0943.

Fernandes, P. *et al.* (2015) 'Acta Biomaterialia Microstructures , mechanical properties and cytotoxicity of low cost beta Ti – Mn alloys for biomedical applications', 26, pp. 366–376.

Fernandes, P. *et al.* (2016) 'Fabrication of low-cost beta-type Ti – Mn alloys for biomedical applications by metal injection molding process and their mechanical properties', *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. Elsevier, 59, pp. 497–507. doi: 10.1016/j.jmbbm.2016.02.035.

- Geetha, M. *et al.* (2009) 'Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review', *Progress in Materials Science*, 54(3), pp. 397–425. doi: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>.
- Ghosh, A. and Hamilton, C. (1986) 'Superplastic forming and diffusion bonding of titanium alloys', *Net Shape Technology in Aerospace ...*, 36(2), pp. 153–177. doi: 10.1002/9780470686652.eae223.
- Guillemot, F. (2005) 'Recent advances in the design of titanium alloys for orthopedic applications', pp. 741–748.
- Hampel, C. A. (1968) 'Encyclopedia of the chemical elements'. Reinhold Book Corp.
- Hein, J. R., States, U. and Survey, G. (2016) 'Manganese Nodules', (January).
- Hermawan, H. and Mantovani, D. (2007) 'Development of Degradable Fe-35Mn Alloy for Biomedical Application', pp. 107–112. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.15-17.107.
- Ho, W. F., Ju, C. P. and Chern Lin, J. H. (1999) 'Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys', *Biomaterials*, 20(22), pp. 2115–2122. doi: 10.1016/S0142-9612(99)00114-3.
- Igharo, M. and Wood, J. V (1985) 'Compaction and sintering phenomena in titanium-nickel shape memory alloys', 28(3).
- Ikeda, M. *et al.* (2009) 'Isothermal Aging Behavior of Beta Titanium – Manganese Alloys 100  $\mu$  m 100  $\mu$  m 100  $\mu$  m 100  $\mu$  m', 50(12), pp. 2737–2743. doi: 10.2320/matertrans.MA200902.
- Karam, R. (2015) Faculdade de engenharia mecânica de la Universidade de Campinas, SP, BR.
- Kim, J. *et al.* (2016) 'Effect of manganese on the microstructure , mechanical properties and corrosion behavior of titanium alloys', 180, pp. 341–348.
- Landolt, D. (2007) *Corrosion and surface chemistry of metals, Materials Today*. doi: 10.1016/S1369-7021(07)70081-0.
- Long, M. and Rack, H. J. (1998) 'Titanium alloys in total joint replacement — a materials science perspective', 19.
- Lütjering, G. and Williams, J. C. (2007) '2. Fundamental Aspects', in *Titanium*. Springer US, p. 38.
- Machado, L. G. and Savi, M. A. (2003) 'Medical applications of shape memory alloys', *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, 36(6), pp. 683–691. doi: 10.1590/S0100-879X2003000600001.
- McKellop, H. A. *et al.* (1990) 'In vivo wear of titanium-alloy hip prostheses', *The Journal of bone and joint surgery. American volume*, 72(4), p. 512–517. Available at: <http://europepmc.org/abstract/MED/2324137>.
- Mohammed, M. T., Khan, Z. A. and Siddiquee, A. N. (2014) 'Beta Titanium Alloys : The Lowest Elastic Modulus for Biomedical Applications : A Review', 8(8), pp. 822–827.
- Mohapatra, S. K. *et al.* (2007) 'Synthesis of self-organized mixed oxide nanotubes by sonoelectrochemical anodization of Ti – 8Mn alloy', 53, pp. 590–597. doi: 10.1016/j.electacta.2007.04.123.
- Morgado, T. L. M., Navas, H. and Brites, R. (2016) 'Wear study of Innovative Ti-Ta alloys', *Procedia Structural Integrity*. Elsevier B.V., 2, pp. 1266–1276. doi: 10.1016/j.prostr.2016.06.162.
- Murray, J. L. (1981) 'The Mn-Ti ( Manganese-Titanium ) System', *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 2(3), pp. 334–343.

- Niinomi, M. *et al.* (2002) 'Development of Low Rigidity  $\beta$  -type Titanium Alloy for Biomedical Applications', *Material Transactions*, 43(12), pp. 2970–2977. doi: 10.2320/matertrans.43.2970.
- Niinomi, M. (2008) 'Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications', *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. doi: 10.1016/j.jmbbm.2007.07.001.
- Niinomi, M., Nakai, M. and Hieda, J. (2012) 'Development of new metallic alloys for biomedical applications', *Acta Biomaterialia*. Acta Materialia Inc., 8(11), pp. 3888–3903. doi: 10.1016/j.actbio.2012.06.037.
- Nilles, J. L. and Orthopaedics, D. (1974) 'Porous Titanium Alloy for Fixation of Knee Prostheses', 5(5), pp. 319–328.
- Okazaki, Y. *et al.* (1993) 'Effect of Alloying Elements on Mechanical Properties of Titanium Alloys for Medical Implants', *Materials Transactions, JIM*, pp. 1217–1222. doi: 10.2320/matertrans1989.34.1217.
- Polmear, I. *et al.* (2017) *Titanium Alloys, Light Alloys*. doi: 10.1016/B978-0-08-099431-4.00007-5.
- Rack, H. J. and Qazi, J. I. (2006) 'Titanium alloys for biomedical applications', 26, pp. 1269–1277. doi: 10.1016/j.msec.2005.08.032.
- Rosalbino, F. *et al.* (2012) 'Microstructure and in vitro degradation performance of Mg – Zn – Mn alloys for biomedical application', pp. 1–8. doi: 10.1002/jbm.a.34368.
- Sampath, S. A. (1992) 'Release and excretion of metal in patients who have a total hip-replacement component made of titanium-base alloy.', *JBJS*, 74(9). Available at: [https://journals.lww.com/jbjsjournal/subjects/Hip/Fulltext/1992/74090/Release\\_and\\_excretion\\_of\\_metal\\_in\\_patients\\_who.21.aspx](https://journals.lww.com/jbjsjournal/subjects/Hip/Fulltext/1992/74090/Release_and_excretion_of_metal_in_patients_who.21.aspx).
- Sharma, B., Vajpai, S. K. and Ameyama, K. (2015) 'Microstructure and properties of beta Ti-Nb alloy prepared by powder metallurgy route using titanium hydride powder', *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier B.V, 656, pp. 978–986. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.10.053.
- Stir, M. *et al.* (2007) 'Spark plasma sintering synthesis of porous nanocrystalline titanium alloys for biomedical applications', 24, pp. 564–567. doi: 10.1016/j.bioeng.2007.08.008.
- Takeda, A. (2003) 'Manganese action in brain function', *Brain Research Reviews*, 41(1), pp. 79–87. doi: 10.1016/S0165-0173(02)00234-5.
- Velázquez, M. de la L. and Ordorica, M. Á. (1828) 'Composición Química de los Seres Vivos', (43).
- Wang, K. (1996) 'The use of titanium for medical applications in the USA', *Materials Science and Engineering A*, 213(1–2), pp. 134–137. doi: 10.1016/0921-5093(96)10243-4.
- Woodman, J. L. *et al.* (1984) 'Metal Ion Release from Titanium-Based Prosthetic Segmental Replacements of Long Bones in Baboons : A Long-Term Study', (21), pp. 421–430.
- Zhang, F. *et al.* (2009) 'Preparation of TiMn alloy by mechanical alloying and spark plasma sintering for biomedical applications', *Journal of Physics: Conference Series*, 144. doi: 10.1088/1742-6596/144/1/012007.
- Zhang, F. *et al.* (2010) 'cytocompatibility of TiMn alloys for biomedical applications', pp. 406–413. doi: 10.1002/jbm.b.31668.
- Zhao, D. *et al.* (2013) 'Microstructure and mechanical behavior of metal injection molded Ti-Nb binary alloys as biomedical material', *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*.

# DOCUMENTO 2

# PRESUPUESTO

# ÍNDICE

1.	PRESUPUESTO .....	27
1. 1.	CUADRO DE PERSONAL .....	27
1. 2.	CUADRO DE MATERIAL, EQUIPO Y SOFTWARE .....	27
1. 3.	CUADRO DE MATERIALES FUNGIBLES .....	28
1. 4.	CUADRO DE MAQUINARIA .....	29
1. 5.	CUADRO DE PRECIOS DESCOMPUESTOS.....	30
1. 6.	PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN POR CONTRATA .....	36

# ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.1.</b>	Cuadro de precios personal del TFG.....	27
<b>Tabla 1.2.</b>	Cuadro de precios material, equipo y software TFG.....	27
<b>Tabla 1.3.</b>	Cuadro de precios materiales fungibles del TFG.....	28
<b>Tabla 1.4.</b>	Cuadro de precios maquinaria del TFG. ....	29
<b>Tabla 1.5.</b>	Cuadro de precios descompuestos del capítulo 1.....	30
<b>Tabla 1.6.</b>	Cuadro de precios descompuestos del capítulo 2.....	30
<b>Tabla 1.7.</b>	Cuadro de precios descompuestos del capítulo 4.....	31
<b>Tabla 1.8.</b>	Cuadro de precios descompuestos del capítulo 4.....	32
<b>Tabla 1.9.</b>	Cuadro de precios descompuestos del capítulo 5.....	33
<b>Tabla 1.10.</b>	Cuadro de precios descompuestos del capítulo 6.....	34
<b>Tabla 1.11.</b>	Cuadro de precios descompuestos del capítulo 7.....	34
<b>Tabla 1.12.</b>	Cuadro de presupuesto de precios descompuestos del capítulo 8. ....	35
<b>Tabla 1.13.</b>	Cuadro de precios descompuestos del capítulo 9.....	35
<b>Tabla 1.14.</b>	Presupuesto de ejecución por contrata. ....	36

# 1. PRESUPUESTO

## 1. 1. CUADRO DE PERSONAL

En primer lugar, se presenta en la Tabla 5.1 el presupuesto para el personal encargado de realizar el estudio objeto del TFG, en el que se reflejan los distintos cargos necesarios en función de las tareas a realizar.

**Tabla 1.1.** Cuadro de precios personal del TFG.

CUADRO DE PRECIOS TRABAJADORES				
Nº	Denominación	Precio	Horas	Total
1	Director del proyecto	51,80 €/h	19,5 h	1.010,10 €
2	Ingeniero biomédico	31,00 €/h	176 h	5.456,00 €
3	Técnico laboratorio	23,40 €/h	104,5 h	2.445,30 €
			Total de la mano de obra:	8.911,40 €

## 1. 2. CUADRO DE MATERIAL, EQUIPO Y SOFTWARE

**Tabla 1.2.** Cuadro de precios material, equipo y software TFG.

CUADRO DE PRECIOS MATERIALES, EQUIPOS Y SOFTWARE					
Nº	Denominación del mat., eq, soft.	Precio	Cantidad	Precio unitario	Total
1	Jarras molino	540,00 €	3 u	0,18 €/h	0,15 €
2	Balanza de precisión	1.200,00 €	-	0,14 €/h	0,41 €
3	Calibre	210,00 €	-	0,02 €/h	0,01 €
4	Matriz flotante 30x12mm	3.200,00 €	-	0,36 €/h	1,45 €
5	Potenciostato AUTOLAB	14.980,00 €	-	1,70 €/h	61,28 €
6	Electrodo Ag/AgCl	640,00 €	1 u	0,58 €/h	20,95 €
7	Contraelectrodo Platino	450,00 €	1 u	0,05 €/h	1,84 €
8	Montaje Arquímedes	680,00 €	1 u	0,08 €/h	0,15 €
9	Palpadores ultrasonidos	300,00 €	-	0,03 €/h	0,07 €
10	Ordenador Portátil LENOVO	140,00 €	-	0,03 €/h	4,50 €
11	Microsoft Office 2017	123,14 €	-	0,11 €/h	15,84 €
				Total de material, equipo y software:	106,66 €

Seguidamente, se presenta en la Tabla 5.2 el cuadro de precios de los materiales, equipos y softwares que se emplearán para la obtención por pulvimetalurgia y caracterización posterior de las muestras de la aleación binaria Ti-Mn. También se debe mencionar que los costes asociados a algunos de los materiales utilizados no se han tomado como los precios de compra, sino que se ha considerado la amortización correspondiente a su empleo en el proyecto. De esta forma, el factor de amortización sigue la ecuación 5.1. La vida útil considerada en esta clase de proyectos puede variar desde 6 años para aplicaciones informáticas a 12 años para útiles, herramientas y maquinaria general. Para los equipos de investigación suele considerarse una vida útil de 10 años.

$$Fact. Amort. = \left( \frac{Precio\ de\ compra}{Años\ de\ vida\ útil \cdot Horas\ de\ uso\ al\ año} \right) \quad (5.1)$$

### 1.3. CUADRO DE MATERIALES FUNGIBLES

Todo material utilizado en la fabricación de las piezas, un montaje o cualquier aparato de vida útil, se recoge en el cuadro de precios de materiales fungibles de la tabla 5.3. En este caso, el factor de amortización de cada material cubre el valor de adquisición. Por ejemplo, para calcular el factor de amortización de la suspensión de diamante de 9µm se tiene en cuenta que cada pulido necesita 2mL de la misma, por lo al adquirir un bote de 90 mL se podrán realizar 45 pulidos.

**Tabla 1.3.** Cuadro de precios materiales fungibles del TFG.

CUADRO DE PRECIOS MATERIALES FUNGIBLES					
Nº	Denominación del material fungible	Precio	Cantidad	Precio unitario	Total
1	Polvos titanio	105,00 €	454 g	0,23 €/g	47,02 €
2	Polvos manganeso	120,00 €	1kg	0,12 €/g	3,21 €
3	Bolas de acero inoxidable	300,00 €	25 u	12,00 €/u	72,00 €
4	Bolas de acero al cromo	330,00 €	25 u	13,20 €/u	79,20 €
5	Lijas de SiC	3,00 €	3 u	0,21 €/u	9,00 €
6	Paño MD Largo	30,00 €	1 u	0,15 €/u	6,75 €
7	Suspensión de diamante de 9µm	240,00 €	90 mL	2,77 €/mL	249,00 €
8	Paño MD Chem	30,00 €	1 u	0,21 €/u	6,75 €
9	Suspensión de sílice coloidal 0,05µm	200,00 €	450 mL	0,44 €/mL	200,00 €
10	Saliva artificial Fusayama modificada	3 €	1L	1,00 €/L	9,00 €
11	Resina polimérica	86,13 €	2.300 g	0,04 €/g	6,74 €
12	Resina Conductora	320,00 €	7.000 g	0,05 €/g	0,41 €
13	Bandejas y rodillos de circona	150,00 €	3 u	25,00 €/u	75,00 €
14	Electrolito NaCl 1M	1 €	1 L	1,00 €/L	0,36 €
15	Pasta de acople de ultrasonidos	20,00 €	500 mL	0,50 €/L	0,72 €
Total de material, equipo y software:					765,22 €

#### 1. 4. CUADRO DE MAQUINARIA

En la Tabla 5.4 se presenta el cuadro de precios de la maquinaria a emplear, teniendo en cuenta la amortización de cada equipo siguiendo también la ecuación (5.1).

**Tabla 1.4.** Cuadro de precios maquinaria del TFG.

CUADRO DE PRECIOS MAQUINARIA				
Nº	Denominación de la maquinaria	Precio	Precio unitario	Total
1	Túrbula	6.800,00 €	0,62 €/h	0,31 €
2	Molino planetario	18.000,00 €	1,64 €/h	1,36 €
3	Máquina de guantes	1.200,00 €	0,11 €/h	0,05 €
4	Mastersizer	38.000,00 €	3,45 €/h	1,73 €
5	Prensa hidráulica compactación	48.000,00 €	4,36 €/h	17,45 €
6	horno tubular de alto vacío	66.000,00 €	6,00 €/h	30,00 €
7	Prensa universal ensayos	8.900,00 €	0,81 €/h	3,24 €
8	Equipo ecógrafo	11.800,00 €	1,07 €/h	2,15 €
9	Durómetro	14.860,00 €	1,35 €/h	1,35 €
10	Embutidora	13.280,00 €	1,21 €/h	13,58 €
11	Lijadora	11.000,00 €	1,00 €/h	7,50 €
12	Pulidora automática	18.320,00 €	1,67 €/h	14,99 €
13	Equipo de ultrasonidos	1.825,00 €	0,17 €/h	3,61 €
14	Estufa	3.200,00 €	0,36 €/h	265,45 €
15	ICP-OES	140.000,00 €	15,91 €/h	47,43 €
16	Microscopio Electronico de Barrido	325.000,00 €	36,93 €/h	590,91 €
17	Equipo D2 PHASER de Bruker	118.000,00 €	13,41 €/h	20,11 €
			Total maquinaria:	1.021,22 €

### 1. 5. CUADRO DE PRECIOS DESCOMPUESTOS

El presupuesto que muestra el coste de ejecución de cada subcapítulo se presenta en las tablas (tabla 5.5 – tabla 5.13). Estos cuadros se han calculado teniendo en cuenta los cuadros descompuestos del Anexo I.

**Tabla 1.5.** Cuadro de precios descompuestos del capítulo 1.

<b>1. PLANIFICACIÓN DEL PROYECTO Y CONOCIMIENTO DEL ESTADO DEL ARTE</b>				
Nº	Denominación	Precio unitario	Cantidad	Precio total
<b>1.1</b>	<b>Reuniones para presentar la temática del proyecto y planificar las actividades a desarrollar</b>			
	<i>Personal</i>			
	Director del proyecto Ingeniero biomédico	51,80 €/h 31,00 €/h	2,00 h 2,00 h	103,60 € 62,00 €
	<b>Precio Nº 1.1:</b>			165,60 €
<b>1.2</b>	<b>Revisión de la literatura científica sobre el titanio y el manganeso para aplicaciones biomédicas</b>			
	<i>Personal</i>			
	Ingeniero biomédico	31,00 €/h	15,00 h	465,00 €
	<b>Precio Nº 1.2:</b>			465,00 €

**Tabla 1.6.** Cuadro de precios descompuestos del capítulo 2.

<b>2. DISEÑO DE LAS ALEACIONES</b>				
Nº	Denominación	Precio unitario	Cantidad	Precio total
<b>2</b>	<b>Criterio de selección de los elementos de la aleación y composiciones correspondientes</b>			
	<i>Personal</i>			
	Director del proyecto Ingeniero biomédico	51,80 €/h 31,00 €/h	1,50 h 1,50 h	77,70 € 46,50 €
	<b>Precio Nº 2:</b>			124,20 €

Tabla 1.7. Cuadro de precios descompuestos del capítulo 4.

3. OBTENCIÓN DE LAS ALEACIONES				
Nº	Denominación	Precio unitario	Cantidad	Precio total
3.1	<b>Obtención y caracterización de los polvos</b>			
	<u>Personal</u>			
	Técnico laboratorio	23,40 €/h	2,00 h	46,80 €
	<u>Material fungible</u>			
	Polvo titanio	0,20 €/g	2 g	0,40 €
	Polvo manganeso	0,12 €/g	2 g	0,24 €
	<u>Materiales, equipos, software</u>			
Balanza de precisión	0,14 €/h	0,25 h	0,03 €	
<u>Maquinaria</u>				
Máquina de guantes	0,11 €/h	0,25 h	0,03 €	
Ensayo de difracción láser Mastersizer	3,45 €/h	0,50 h	1,73 €	
Microscopio Electronico de Barrido (SEM)	36,93 €/h	1,00 h	36,93 €	
	<b>Precio Nº 3.1:</b>			86,16 €
3.2	<b>Mezclado de las aleaciones en polvo</b>			
	<u>Personal</u>			
	Técnico laboratorio	23,40 €/h	2 h	46,80 €
	<u>Material fungible</u>			
	Polvo titanio	0,23 €/g	201,564 g	46,62 €
	Polvo manganeso	0,12 €/g	24,756 g	2,97 €
	Bolas de acero inoxidable	12,00 €/u	6 u	72,00 €
	Bolas de acero al cromo	13,20 €/u	6 u	79,20 €
	<u>Materiales, equipos, software</u>			
	Balanza de precisión	0,14 €/h	0,25 h	0,03 €
Jarras molino	0,18 €/h	0,83 h	0,15 €	
<u>Maquinaria</u>				
Máquina de guantes	0,11 €/h	0,25 h	0,03 €	
Túrbula	0,62 €/h	0,50 h	0,31 €	
Molino planetario	1,64 €/h	0,83 h	1,36 €	
	<b>Precio Nº 3.2:</b>			249,48 €
3.3	<b>Compactación de las muestras</b>			
	<u>Personal</u>			
	Técnico laboratorio	23,40 €/h	4 h	93,60 €
	<u>Materiales, equipos, software</u>			
	Matriz flotante 30x12mm	0,36 €/h	4 h	1,45 €
	Calibre	0,02 €/h	0,25 h	0,01 €
Balanza de precisión	0,14 €/h	0,25 h	0,03€	
<u>Maquinaria</u>				
Prensa hidráulica	4,36 €/h	4 h	17,45 €	
	<b>Precio Nº 3.3:</b>			112,55 €

<b>3.4</b>	<b>Sinterización de los compactos</b>			
	<i>Personal</i>			
	Técnico laboratorio	23,40 €/h	3 h	70,20 €
	<i>Materiales, equipos, software</i>			
	Calibre	0,02 €/h	0,25 h	0,01 €
	Balanza de precisión	0,14 €/h	2,25 h	0,31 €
	Montaje de Arquímedes	0,08 €/h	2 h	0,15 €
<i>Material fungible</i>				
Bandejas y rodillos de circona	25,00 €/u	3 u	75,00 €	
<i>Maquinaria</i>				
Horno tubular de alto vacío	6,00 €/h	5 h	30,00 €	
				Precio Nº 3.4: 175,67 €

**Tabla 1.8.** Cuadro de precios descompuestos del capítulo 4.

<b>4. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS MUESTRAS</b>				
Nº	Denominación	Precio unitario	Cantidad	Precio total
<b>4.1</b>	<b>Estudio del comportamiento a flexión</b>			
	<i>Personal</i>			
	Técnico laboratorio	23,40 €/h	4 h	93,60 €
	<i>Maquinaria</i>			
	Prensa Universal	0,81 €/h	4 h	3,24 €
				<b>Precio Nº 4.1: 96,84 €</b>
<b>4.2</b>	<b>Estudio del módulo elástico</b>			
	<i>Personal</i>			
	Técnico laboratorio	23,40 €/h	2 h	46,80 €
	<i>Material fungible</i>			
	Pasta de acople para ultrasonidos	0,04 €/u	18 u	0,72 €
	Palpadores	0,03 €/h	2 h	0,07 €
	<i>Maquinaria</i>			
	Equipo ecógrafo	1,07 €/h	2 h	2,15 €
				<b>Precio Nº 4.2 49,73 €</b>
<b>4.3</b>	<b>Estudio de la dureza</b>			
	<i>Personal</i>			
	Técnico laboratorio	23,40 €/h	1 h	23,40 €
	<i>Maquinaria</i>			
	Durómetro	1,35 €/h	1 h	1,35 €
				<b>Precio Nº 4.3 24,75 €</b>

Tabla 1.9. Cuadro de precios descompuestos del capítulo 5.

5. PREPARACIÓN METALGRÁFICA DE LAS MUESTRAS				
Nº	Denominación	Precio unitario	Cantidad	Precio total
5.1	<b>Embutición</b>			
	<i>Personal</i>			
	Técnico laboratorio	23,40 €/h	11,25 h	263,25 €
	<i>Material fungible</i>			
	Resina polimérica	0,04 €/g	168 g	6,29 €
	Resina conductora	0,05 €/g	9 g	0,41 €
	<i>Maquinaria</i>			
	Embutidora	1,21 €/h	11,25 h	13,58 €
	<b>Precio Nº 5.1:</b>			283,53 €
5.2	<b>Desbaste</b>			
	<i>Personal</i>			
	Técnico laboratorio	23,40 €/h	11,25 h	263,25 €
	<i>Material fungible</i>			
	Lijas	3,00 €/u	3 u	9,00 €
	<i>Maquinaria</i>			
	Lijadora	1,00 €/h	7,50 h	7,50 €
	Equipo de ultrasonidos	0,17 €/h	3,75 h	0,62 €
	<b>Precio Nº 5.2:</b>			280,37 €
5.3	<b>Pulido</b>			
	<i>Personal</i>			
	Técnico laboratorio	23,40 €/h	25,00 h	585,00 €
	<i>Material fungible</i>			
	Paño MD Largo	0,15 €/u	45 u	6,75 €
	Paño MD Chem	0,15 €/u	45 u	6,75 €
	Suspensión de diamante	2,77 €/mL	90 mL	249,00 €
	Suspensión de sílice coloidal	0,44 €/mL	450 mL	200,00 €
	<i>Maquinaria</i>			
	Pulidora automática	1,67 €/h	9,00 h	14,99 €
	Equipo de ultrasonidos	0,17 €/h	15,00 h	2,49 €
	<b>Precio Nº 5.3:</b>			1.064,98 €
5.4	<b>Desembutido</b>			
	<i>Personal</i>			
	Técnico laboratorio	23,40 €/h	1,00 h	23,40 €
	<b>Precio Nº 5.4:</b>			23,40 €

Tabla 1.10. Cuadro de precios descompuestos del capítulo 6.

6. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL				
Nº	Denominación	Precio unitario	Cantidad	Precio total
6.1	<b>Identificación de las fases</b>			
	<i>Personal</i>			
	Técnico laboratorio	23,40 €/h	2,00 h	46,80 €
6.1	<i>Maquinaria</i>			
	Difractómetro	13,41 €/h	1,50 h	20,11 €
<b>Precio Nº 6.1:</b>				66,91 €
6.2	<b>Estudio microestructural</b>			
	<i>Personal</i>			
	Técnico laboratorio	23,40 €/h	15,00 h	351,00 €
6.2	<i>Maquinaria</i>			
	Microscopio Electrónico de Barrido	36,93 €/h	15,00 h	553,98 €
<b>Precio Nº 6.2:</b>				904,98 €

Tabla 1.11. Cuadro de precios descompuestos del capítulo 7.

7. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA				
Nº	Denominación	Precio unitario	Cantidad	Precio total
7.1	<b>Estudio de liberación de iones</b>			
	<i>Personal</i>			
	Técnico laboratorio	23,40 €/h	3 h	70,20 €
	<i>Material fungible</i>			
7.1	Saliva artificial Fusuyama modificada	1,00 €/L	9 L	9,00 €
	<i>Maquinaria</i>			
7.1	Estufa	0,36 €/h	730 h	265,45 €
	ICP-OES	15,91 €/h	3 h	47,73 €
	Equipo de ultrasonidos	0,17 €/h	1,5 h	0,25 €
<b>Precio Nº 7.1:</b>				392,63 €
7.2	<b>Estudio de la resistencia frente a la corrosión</b>			
	<i>Personal</i>			
	Técnico laboratorio	23,40 €/h	18 h	421,20 €
	<i>Material fungible</i>			
	Electrolito NaCl	1,00 €/L	0,36 L	0,36 €
	<i>Materiales, equipos, software</i>			
	Electrodo Ag/AgCl	0,58 €/h	36 h	20,95 €
Contraelectrodo de platino	0,05 €/h	36 h	1,84 €	
Potenciostato	1,70 €/h	36 h	61,28 €	
7.2	<i>Maquinaria</i>			
	Equipo de ultrasonidos	0,17 €/h	1,5 h	0,25 €
<b>Precio Nº 7.2:</b>				505,63 €

**Tabla 1.12.** Cuadro de presupuesto de precios descompuestos del capítulo 8.

<b>8. REVISIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS</b>				
Nº	Denominación	Precio unitario	Cantidad	Precio total
8.1	<b>Reunión para la revisión y discusión de los resultados</b>			
	<i>Personal</i>			
	Director del proyecto	51,80 €/h	8,00 h	414,40 €
	Ingeniero biomédico	31,00 €/h	8,00 h	248,00 €
	<b>Precio Nº 8.1:</b>			662,40 €

**Tabla 1.13.** Cuadro de precios descompuestos del capítulo 9.

<b>9. REDACCIÓN DEL TFG</b>				
Nº	Denominación	Precio unitario	Cantidad	Precio total
9.1	<b>Redacción de los documentos del proyecto</b>			
	<i>Personal</i>			
	Ingeniero biomédico	31,00 €/h	141,50 h	4.386,50 €
	<i>Materiales, equipos, software</i>			
	Ordenador Portátil LENOVO	0,03 €/h	141,50 h	4,50 €
	Microsoft Office 2017	0,11 €/h	141,50 h	15,84 €
	<b>Precio Nº 9.1:</b>			4.406,84 €
9.2	<b>Revisión y corrección de errores</b>			
	<i>Personal</i>			
	Director del proyecto	51,80 €/h	8,00 h	414,40 €
	Ingeniero biomédico	31,00 €/h	8,00 h	248,00 €
	<b>Precio Nº 9.2:</b>			662,40 €
9.3	<b>Impresión y encuadernación de los documentos</b>			
	Impresión del trabajo	0,20 €/u	100 u	20,00 €
	Encuadernación del trabajo	2 €/u	1 u	2,00 €
	<b>Precio Nº 9.3:</b>			22,00 €

## 1. 6. PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN POR CONTRATA

El presupuesto por contrata del proyecto se obtiene incrementando el presupuesto de ejecución material en un 13 % para gastos generales y en un 6 % para el beneficio industrial. Seguidamente, a este presupuesto incrementado, se le ha aplicado el tipo de IVA correspondiente según la Agencia Tributaria para obtener el presupuesto por contrata. Se aplica el tipo general, que es del 21 %. Los costes de los recursos y las tareas que aparecen en los distintos capítulos del presupuesto no incluyen el IVA, por ello se aplica al final.

**Tabla 1.14.** Presupuesto de ejecución por contrata.

Capítulo	Importe	
1	Planificación del proyecto y conocimiento del estado del arte	630,60 €
2	Diseño de las aleaciones	124,20 €
3	Obtención de las aleaciones	623,91 €
4	Caracterización mecánica de las muestras	171,32 €
5	Preparación metalográfica de la superficie de las muestras	1.652,28 €
6	Caracterización microestructural de las muestras	971,89 €
7	Caracterización química de las muestras	898,26 €
8	Revisión y discusión de los resultados	662,40 €
9	Redacción del TFG	5.091,24 €
<i>Presupuesto de ejecución material</i>		10.826,11 €
Gastos generales (13%)		1.407,39 €
Beneficio industrial (6%)		649,57 €
<i>Suma</i>		12.883,07 €
IVA (21%)		2.705,44 €
<b><i>Presupuesto de ejecución por contrata</i></b>		<b>15.588,52 €</b>

El presupuesto de ejecución por contrata asciende a la cantidad de **QUINCE MIL QUINIENTOS OCHENTA Y OCHO EUROS CON CINCUENTA Y DOS.**

# DOCUMENTO 3

# DESARROLLO

# DEL PROYECTO

# ÍNDICE

1.	MATERIALES Y MÉTODOS UTILIZADOS.....	37
1.1.	OBTENCIÓN DE LAS ALEACIONES.....	37
1.2.	CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS MUESTRAS.....	41
1.2.1.	Estudio del comportamiento a flexión.....	41
1.2.2.	Estudio del módulo elástico.....	42
1.2.3.	Estudio de la dureza.....	43
1.3.	CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.....	43
1.3.1.	Estudio de las fases presentes en la microestructuras de las muestras.....	45
1.3.2.	Estudio microestructural.....	45
1.3.3.	Estudio de las orientaciones cristalinas.....	46
1.4.	CARACTERIZACIÓN QUÍMICA.....	47
1.4.1.	Estudio de liberación de iones.....	47
1.4.2.	Estudio de la resistencia frente a la corrosión.....	47
2.	RESULTADOS.....	50
2.1.	OBTENCIÓN DE LAS ALEACIONES.....	50
2.2.	CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS MUESTRAS.....	51
2.2.1.	Estudio del comportamiento a flexión.....	51
2.2.2.	Estudio del módulo elástico.....	51
2.2.3.	Estudio de la dureza.....	52
2.3.	CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.....	52
2.3.1.	Identificación de las fases de las aleaciones.....	52
2.3.2.	Estudio microestructural.....	53
2.4.	CARACTERIZACIÓN QUÍMICA.....	60
2.4.1.	Estudio de liberación de iones.....	60
2.4.2.	Estudio de la resistencia frente a la corrosión.....	62
3.	DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.....	65
4.	CONCLUSIONES.....	76
5.	BIBLIOGRAFÍA.....	77

# ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b>	Imagen SEM de los polvos elementales utilizados (A), (C) Mn y (B), (D) Ti.....	37
<b>Figura 1.2.</b>	Esquema de la manipulación del polvo para el mezclado del mismo.....	38
<b>Figura 1.3.</b>	Esquema de los dos procesos de mezclado de las aleaciones.....	39
<b>Figura 1.4.</b>	Esquema de la etapa de compactación de las muestras.....	40
<b>Figura 1.5.</b>	Esquema de la etapa de sinterización de los compactos.....	41
<b>Figura 1.6.</b>	Esquema de la etapa de estudio del comportamiento a flexión.....	42
<b>Figura 1.7.</b>	Esquema de la etapa de estudio del comportamiento a flexión.....	42
<b>Figura 1.8.</b>	Esquema de la etapa de estudio de la dureza de las muestras.....	43
<b>Figura 1.9.</b>	Esquema de la embutición de las muestras para su preparación metalográfica.....	44
<b>Figura 1.10.</b>	Esquema del desbaste de las muestras para su preparación metalográfica.....	44
<b>Figura 1.11.</b>	Esquema del pulido de las muestras para su preparación metalográfica.....	45
<b>Figura 1.12.</b>	Esquema de la etapa de estudio microestructural.....	46
<b>Figura 1.13.</b>	Esquema del funcionamiento del microscopio electrónico de barrido y sus imágenes obtenidas.....	46
<b>Figura 1.14.</b>	Esquema de la etapa de estudio de liberación de iones.....	47
<b>Figura 1.15.</b>	Esquema de la etapa de estudio de la resistencia a la corrosión.....	48
<b>Figura 1.16.</b>	Rutina programada en el software Nova para realizar el ensayo de corrosión.....	48
<b>Figura 1.17.</b>	Circuito equivalente del comportamiento de una capa de óxido porosa.....	49
<b>Figura 2.1.</b>	Difracción de rayos X para las muestras $Ti_xMn$ .....	52
<b>Figura 2.2.</b>	Imagen de microscopía electrónica de barrido de las aleaciones de aleado mecánico a la izquierda y las de mezcla elemental a la derecha.....	53
<b>Figura 2.3.</b>	Análisis de la composición general de la aleación Ti10Mn de mezcla elemental.....	54
<b>Figura 2.4.</b>	Microestructura de composición Ti10Mn en la que se analiza la distribución de las distintas fases.....	54
<b>Figura 2.5.</b>	Microestructura de composición Ti10Mn de mezcla elemental en la que se realiza un análisis en línea de los precipitados $\alpha$ dentro de un grano $\beta$ .....	55
<b>Figura 2.6.</b>	Fases obtenidas para las muestras de mezcla elemental. A la izquierda se muestra el contraste de bandas de la región analizada y a la derecha se presenta la distribución de titanio (rojo), manganeso (cián), la superposición de ambas concentraciones y la distribución de las fases presentes.....	56

<b>Figura 2.7.</b>	Fases obtenidas para las muestras de aleado mecánico. A la izquierda se muestra el contraste de bandas de la región analizada y a la derecha se presenta la distribución del Ti (rojo), Mn (cián), la superposición de ambos y la distribución de las fases presentes. ....	57
<b>Figura 2.8.</b>	Muestra Ti10Mn AM. Mapa de color de Euler junto con las figuras de polos inversa en las direcciones X, Y, Z y la imagen de las fases encontradas. ....	58
<b>Figura 2.9.</b>	Imagen EBSD de la muestra Ti10Mn y análisis de las líneas de Kikuchi en algunos puntos, junto con las figuras polares para Ti-Hex y Ti-Cub. ....	59
<b>Figura 2.10.</b>	Figura de polos para la fase cúbica y la fase hexagonal de la selección de un grano $\beta$ y sus granos $\alpha$ adyacentes, para la muestra Ti10Mn de AM. ....	59
<b>Figura 2.11.</b>	Figura de polos para la fase cúbica y la fase hexagonal de la selección de un grano $\beta$ con fase $\alpha$ intergranular y en el borde de grano, para la muestra Ti10Mn de ME. ....	60
<b>Figura 2.12.</b>	Micrografías de las aleaciones tras el ataque del ensayo de liberación de iones. ....	61
<b>Figura 2.13.</b>	Curvas potenciodinámicas de las aleaciones estudiadas. ....	62
<b>Figura 2.14.</b>	Diagramas de Bode de las muestras de aleado mecánico y mezcla elemental. ....	64
<b>Figura 3.1.</b>	Imagen de microscopia electrónica de barrido de las aleaciones Ti5Mn por mezcla elemental (izquierda) y aleado mecánico (derecha). ....	65
<b>Figura 3.2.</b>	Representación gráfica de los valores de resistencia máxima obtenida comparados con resultados de cp. Ti, Ti7,5Mo y Ti6Al4V (Ho, Ju and Chern Lin, 1999). ....	66
<b>Figura 3.3.</b>	Representación gráfica de los valores de resistencia máxima obtenida comparados con resultados de cp. Ti, Ti6Al4V y hueso (Geetha <i>et al.</i> , 2009b). ....	67
<b>Figura 3.4.</b>	Representación gráfica de los módulos de elasticidad obtenidos en función de la densidad relativa. ....	67
<b>Figura 3.5.</b>	Representación de los valores de dureza obtenidos con respecto a la dureza de Ti CP y la aleación Ti6Al4V (Rocha <i>et al.</i> , 2006). ....	68
<b>Figura 3.6.</b>	Porcentaje en peso de los iones liberados por las aleaciones de los distintos procesos de fabricación. ....	71
<b>Figura 3.7.</b>	Comparativa mediante SEM de las microestructuras obtenidas antes y después de la liberación de iones. ....	71
<b>Figura 3.8.</b>	Porcentaje en peso de los iones liberados por las aleaciones de los distintos procesos de fabricación. ....	72
<b>Figura 3.9.</b>	Representación de los valores de liberación de iones de titanio obtenidos con respecto a los de la aleación Ti6Al4V. ....	73
<b>Figura 3.10.</b>	Esquema de la capa de óxido modelizada con el circuito equivalente. ....	74

# ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.1.</b>	Tamaños de partícula de polvo en los deciles $d(0,1)$ , $d(0,5)$ y $d(0,9)$ .....	37
<b>Tabla 1.2.</b>	Peso real y densidad teórica real utilizada para la fabricación de las muestras.....	39
<b>Tabla 1.3.</b>	Masa calculada para obtener las probetas del ensayo de flexión. ....	40
<b>Tabla 1.4.</b>	Plantilla para ilustrar el cálculo de la velocidad de corrosión.....	49
<b>Tabla 2.1.</b>	Resultados de las muestras en verde obtenidos a partir de los resultados geométricos medidos. ....	50
<b>Tabla 2.2.</b>	Valores promedio obtenidos para las contracciones en ancho, alto y espesor, y en volumen para cada aleación.....	50
<b>Tabla 2.3.</b>	Valores promedios de la densidad relativa, resultado del ensayo de Arquímedes. ....	51
<b>Tabla 2.4.</b>	Promedios de la resistencia máxima y deformación máxima para cada probeta. ....	51
<b>Tabla 2.5.</b>	Valores medios con su desviación típica del módulo elástico y el coeficiente de Poisson. ....	52
<b>Tabla 2.6.</b>	Promedio de la dureza obtenida en la superficie de las muestras. ....	52
<b>Tabla 2.7.</b>	Tamaño de grano para las distintas aleaciones y procesos de fabricación.....	55
<b>Tabla 2.8.</b>	Porcentaje de fases encontradas. ....	57
<b>Tabla 2.9.</b>	Valores promedios de la concentración de iones Ti y Mn en la saliva artificial tras 730 horas de inmersión.....	61
<b>Tabla 2.10.</b>	Distribución de los elementos de la aleación antes y después del ataque.....	62
<b>Tabla 2.11.</b>	Valores promedio y desviación estándar del OCP.....	62
<b>Tabla 2.12.</b>	Valores del potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ), resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y velocidad de corrosión ( $V_c$ ), obtenidos de las curvas potenciodinámicas y las ecuaciones propuestas en la planificación.....	63
<b>Tabla 2.13.</b>	Resultado del ajuste de los espectros de impedancia utilizando el circuito equivalente de la figura 1.18.....	64
<b>Tabla 3.1.</b>	Porcentaje en peso de los iones liberados de cada componente de cada aleación. ....	72

# 1. MATERIALES Y MÉTODOS UTILIZADOS

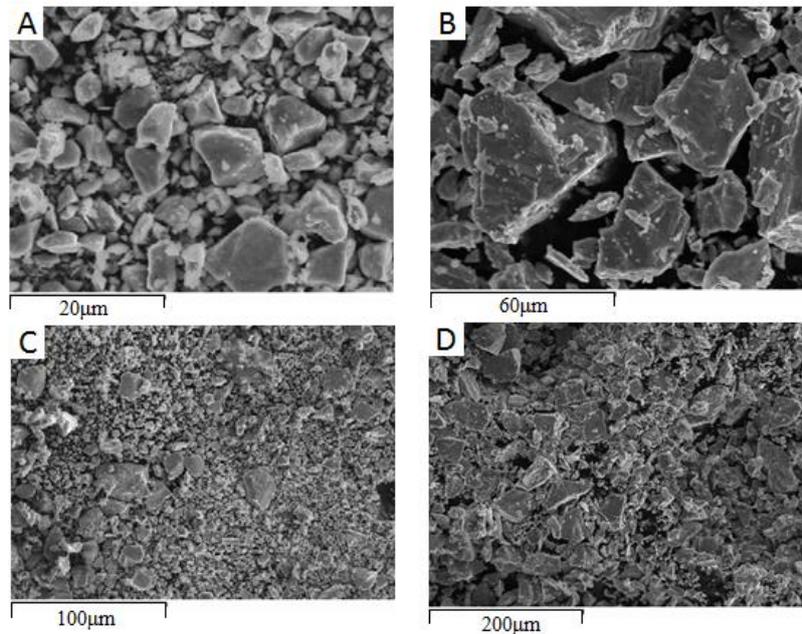
## 1. 1. OBTENCIÓN DE LAS ALEACIONES

El titanio utilizado procede de la casa *Atlantic Equipment Engineers* y el manganeso de *Alfa Aesar*. En los análisis químicos proporcionados por los suministradores observamos que el manganeso es puro y el titanio en de grado >99%, por lo que el resto de sus componentes son solo trazas. El polvo del titanio tiene un tamaño de -325 mesh, es decir, 44 micras y el manganeso tiene un tamaño de polvo inferior a 10 micras.

Se realizan las granulometrías correspondientes de los polvos utilizados mediante un equipo de difracción láser Mastersizer 2000 de Malver. Podemos ver la información representativa de este ensayo de granulometría en la tabla 1.1, donde contemplamos que el polvo del manganeso, a pesar de las especificaciones del proveedor, tiene un tamaño mayor al esperado.

**Tabla 1.1.** Tamaños de partícula de polvo en los deciles d(0,1), d(0,5) y d(0,9).

Material	Tamaño $\mu\text{m}$		
	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)
Ti	7,7483	31,2283	54,7083
Mn	8,7426	36,7266	64,7106

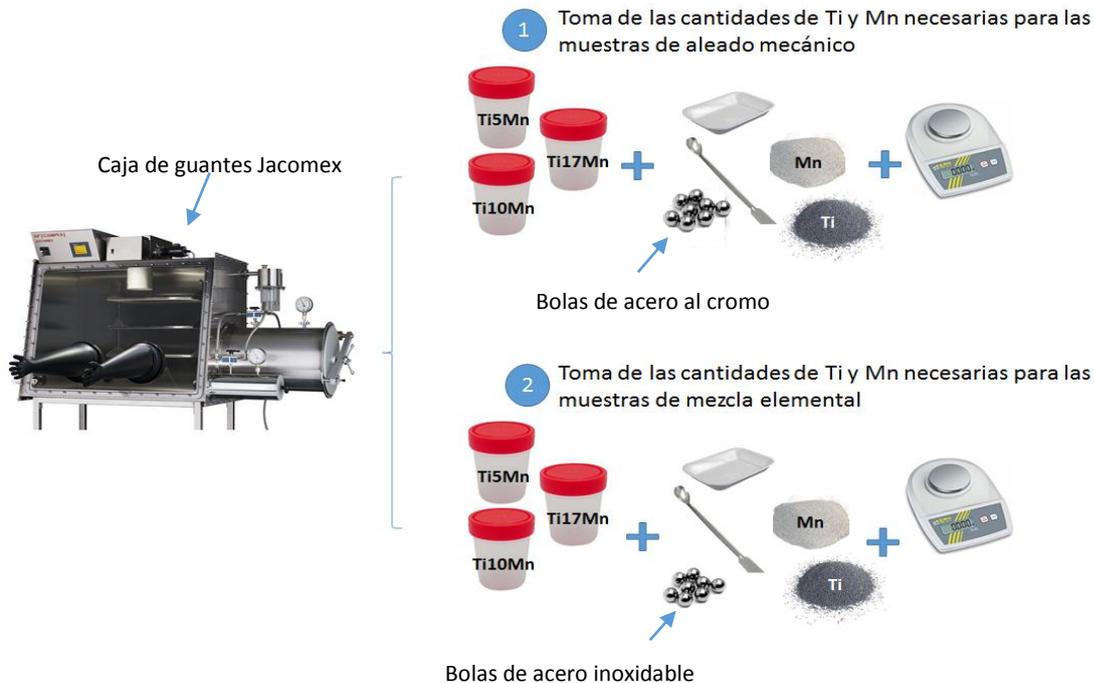


**Figura 1.1.** Imagen SEM de los polvos elementales utilizados (A), (C) Mn y (B), (D) Ti.

Se puede observar la morfología de los polvos mediante imágenes de microscopía electrónica de barrido Jeol modelo JSM6300, tal como muestra la figura 1.1, en las que podemos ver que en los dos casos los polvos presentan una morfología similar semejante, con cierto porcentaje de partículas más finas, pero también otras de tamaños mucho mayores.

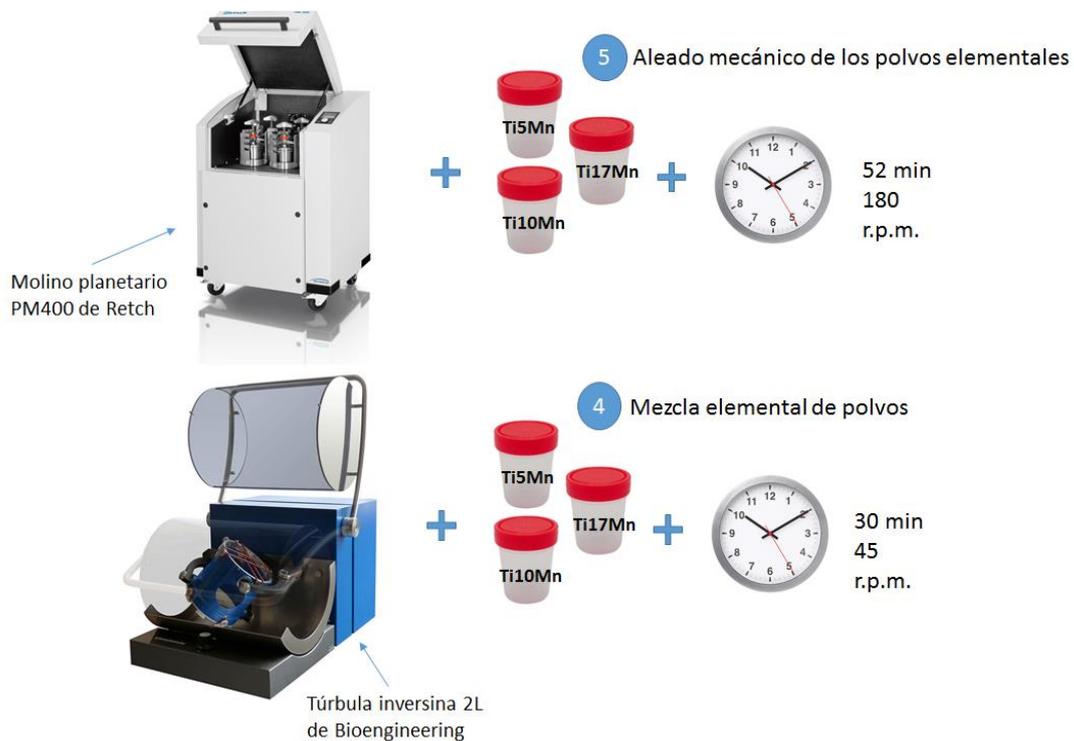
Al observar la figura 1.1 (C) podemos comprobar que el polvo del manganeso forma aglomeración de las partículas más finas, pero también podemos ver partículas de tamaño mucho mayor que no son causadas por aglomeración.

La mezcla de polvos se realiza siguiendo los pasos representados esquemáticamente en las figuras 1.2 y 1.3. La manipulación de los polvos se realiza mediante una caja de guantes de laboratorio del fabricante Jacomex, con un regulador de presión y atmósfera controlada. Se pesa la masa de cada elemento necesaria mediante una balanza de precisión  $\pm 0,001\text{g}$  del fabricante Kern, modelo PFB 300-3. Para poder pesar las distintas cantidades de masa calculadas para probetas de flexión se utilizan pequeñas bandejas de plástico y, finalmente, los distintos botes que contienen los polvos son cerrados con parafilm, evitando la reacción con la atmósfera del laboratorio.



**Figura 1.2.** Esquema de la manipulación del polvo para el mezclado del mismo.

La mezcla elemental de polvos de las aleaciones Ti-Mn se realiza en una túbula de Bioengineering durante 30 minutos a 45rpm, en recipientes individuales con 3 bolas de acero inoxidable de 10mm de diámetro para evitar aglomeraciones. Por otra parte, el aleado mecánico se lleva a cabo mediante un molino planetario PM400 de Retch en jarra de acero al cromo durante 52 minutos a 180 r.p.m.



**Figura 1.3.** Esquema de los dos procesos de mezclado de las aleaciones.

**Tabla 1.2.** Peso real y densidad teórica real utilizada para la fabricación de las muestras.

	Mezcla	Cantidad de probetas	Masa teórica de cada elemento (g)	Masa realmente utilizada (g)	% en peso final	Densidad teórica final (g/cm <sup>3</sup> )
<b>AM</b>	Ti5Mn	3	23,336	23,35	0,950	4,59
			1,228	1,23	0,050	
	Ti10Mn	3	22,548	22,55	0,900	4,69
			2,505	2,51	0,100	
	Ti17Mn	3	21,304	21,31	0,825	4,83
			4,519	4,52	0,175	
<b>ME</b>	Ti5Mn	3	23,336	23,33	0,950	4,59
			1,228	1,23	0,050	
	Ti10Mn	3	45,095	45,10	0,900	4,69
			5,011	5,01	0,100	
	Ti17Mn	3	21,304	21,30	0,825	4,83
			4,519	4,52	0,175	

Al realizar las mezclas, la masa realmente utilizada para las aleaciones puede variar en cierta medida de los valores teóricos. Las variaciones en la masa real utilizada son mínimas, tal como se puede observar en la tabla 1.2.

La obtención de las piezas en verde se realiza en una prensa hidráulica universal Instron modelo 1343. La masa a compactar, mostrada en la tabla 1.3, se introduce en una matriz flotante de 30x12mm. Se aplica una fuerza de 216kN sobre la superficie de las muestras de mezcla elemental y de 324kN sobre la superficie de las muestras de aleado mecánico, situando una rótula esférica entre la matriz y la prensa para la adecuada distribución de las cargas. Para cada compactación de los polvos es necesario lubricar el punzón con estearato de zinc, y además se limpia el montaje cada 4 piezas compactadas, para evitar el gripado entre la matriz y el punzón por la intervención de los polvos. Las operaciones realizadas en esta etapa se ven reflejadas en la figura 1.4.

**Tabla 1.3.** Masa calculada para obtener las probetas del ensayo de flexión.

Mezcla	Masa Flexión (g)
Ti5Mn	8,19
Ti10Mn	8,35
Ti17Mn	8,61

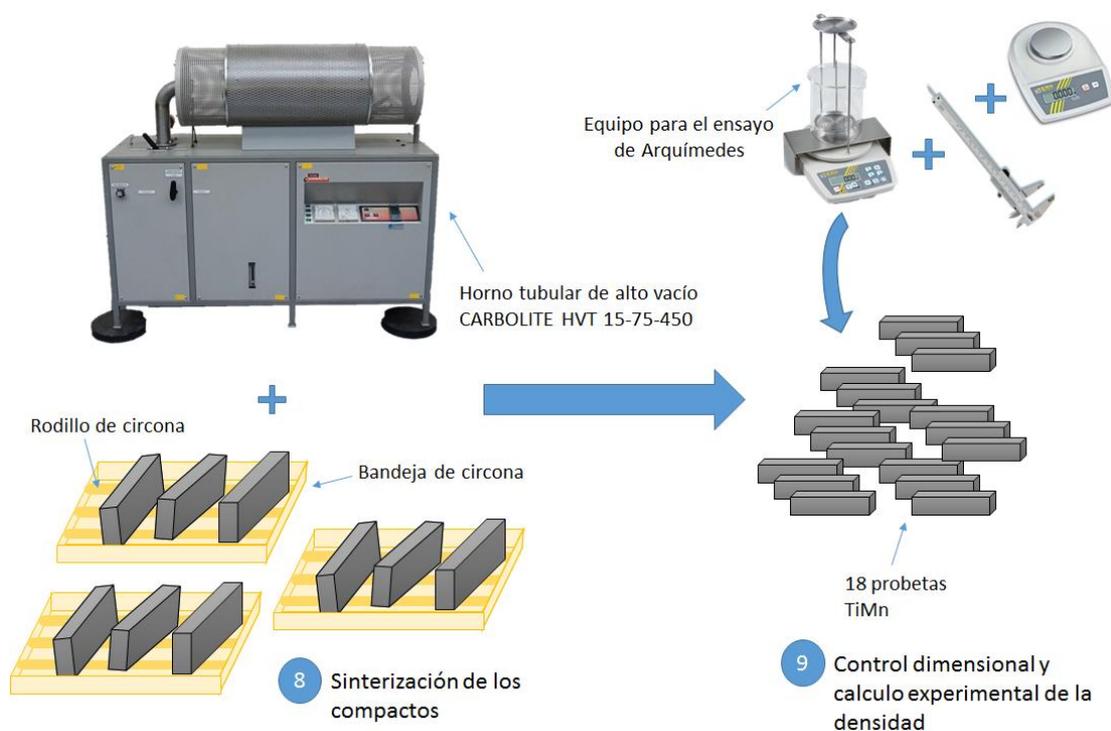
La caracterización de las muestras compactadas se ha realizado mediante la medición del ancho, largo y espesor de cada una de ellas mediante un calibre de RS componets con una sensibilidad de 0,01mm y el pesado mediante una balanza de precisión Kern PFB 300 con un peso máximo de 300g y una sensibilidad de 0,001g.



**Figura 1.4.** Esquema de la etapa de compactación de las muestras

El proceso de sinterización se desarrolla en un horno tubular de alto vacío CARBOLITE HVT 15-75-450, en el cual introducimos las muestras colocadas de la mejor forma posible sobre rodillos de circona dentro de bandejas de circona como soporte. Antes de la sinterización se alcanza un vacío de

$3 \cdot 10^{-4}$  mbares dentro del horno y se programa el ciclo de sinterización propuesto en la planificación. Se volvieron a realizar las medidas dimensionales y de masa correspondientes mediante la balanza de precisión Kern PFB 300 y el calibre de RS components. Todos los pasos de la etapa de sinterizado de los compactos se recogen de forma esquemática en la figura 1.5.



**Figura 1.5.** Esquema de la etapa de sinterización de los compactos

La densidad de las muestras se determina de forma experimental, como muestra la figura 1.5, mediante el ensayo de Arquímedes. Se utiliza la balanza de precisión KERN 770, con un peso máximo de 210g y una sensibilidad de 0,0001g, equipada con el montaje específico para este ensayo de la propia casa Kern. Se obtienen los pesos de la muestra en seco (D), sumergida tras saturarla de agua (S) y al aire tras saturarla de agua (M), con los cuales se calcula la densidad, porosidad abierta y cerrada para cada muestra siguiendo las guías de la planificación.

## 1. 2. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS MUESTRAS

### 1. 2. 1. Estudio del comportamiento a flexión

Esta etapa se realiza usando la prensa universal Shimadzu Autograph AG-100kN Xplus. Se utiliza control por desplazamiento durante el ensayo, con una distancia entre apoyos de 22mm y un radio de la cabeza de los apoyos de 5mm. La velocidad de la cruceta es de 0,1mm/min.

Se calibra el equipo antes de realizar el ensayo, estableciendo las referencias de posición y fuerza en cero. La probeta se coloca con la ayuda de una escuadra para que los apoyos queden perpendiculares. El desplazamiento de la cruceta se mide con un extensómetro óptico, marcando las referencias correspondientes en las probetas. Las probetas rompen, obteniéndose dos partes de 15x12mm aproximadamente. En la figura 1.6 podemos ver los pasos anteriores de forma simplificada.

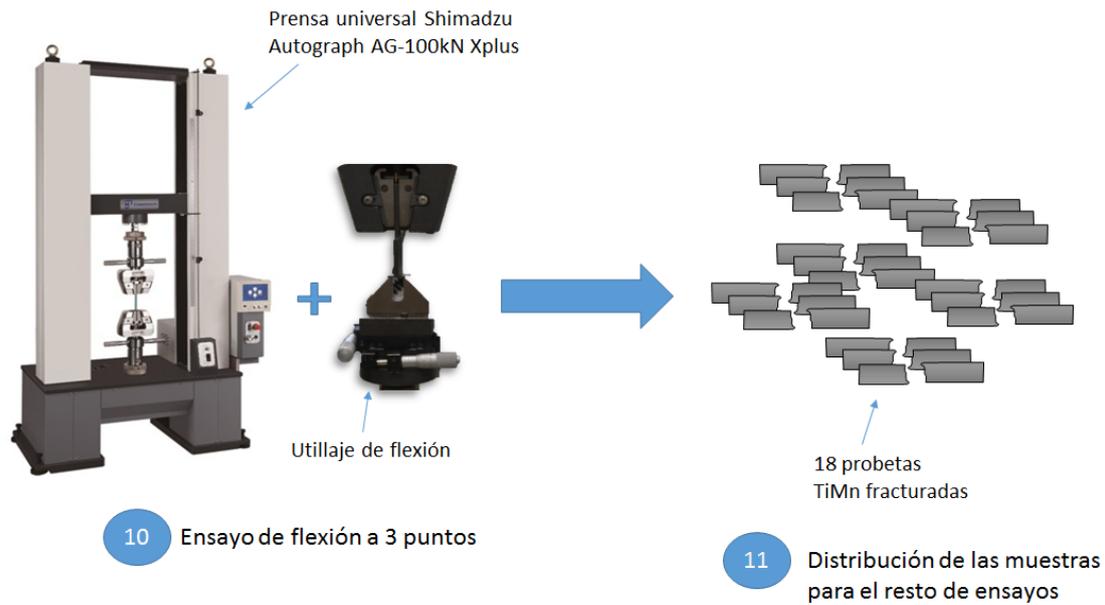


Figura 1.6. Esquema de la etapa de estudio del comportamiento a flexión.

### 1. 2. 2. Estudio del módulo elástico

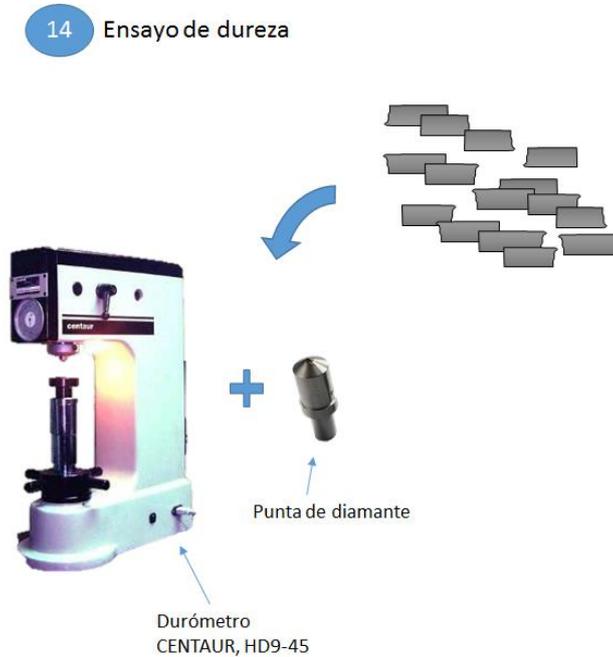
Para este ensayo se utiliza el equipo Karl Deutsh Echograph 1090 junto con los palpadores DS 6 PB 4-14 para las ondas longitudinales y el palpador YS 12 HB 1 para las transversales. Las muestras ensayadas fueron previamente preparadas para asegurar un buen contacto entre el palpador y la superficie de la probeta. Una vez preparadas, se miden los espesores correspondientes mediante un micrómetro de RS components con una sensibilidad de 0,001mm y se calculan su valor doble y triple para poder realizar el ensayo. Los ensayos se realizan sobre una de las mitades obtenidas del ensayo de flexión, siguiendo el esquema de la figura 1.7.



Figura 1.7. Esquema de la etapa de estudio del comportamiento a flexión.

### 1. 2. 3. Estudio de la dureza

La dureza se ha determinado mediante un durómetro de Centaur, Modelo HD9-45, con la aplicación de una carga de 15N para las muestras de aleado elemental y 45N para las de aleado mecánico, utilizando una punta de diamante y manteniendo la carga aplicada unos 10 segundos. Se realizan 4 indentaciones para cada muestra. Se puede ver un esquema de esta etapa en la figura 1.8.

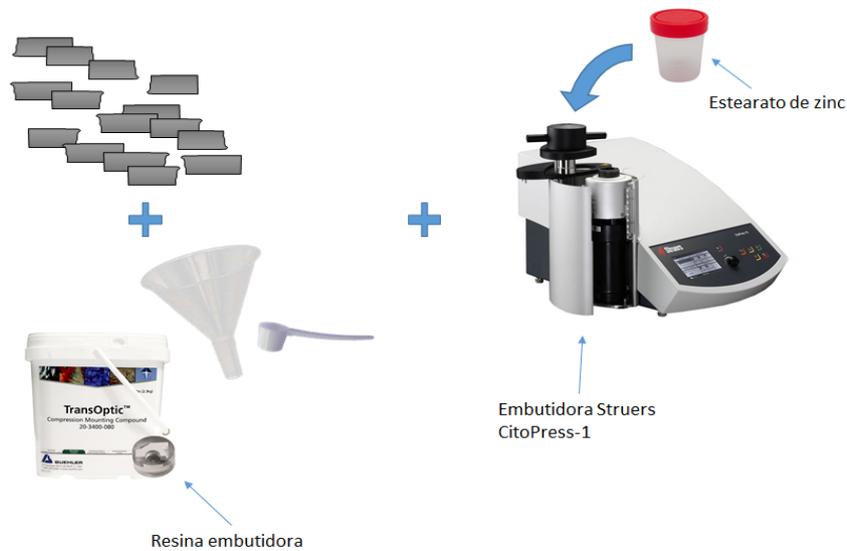


**Figura 1.8.** Esquema de la etapa de estudio de la dureza de las muestras.

### 1. 3. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

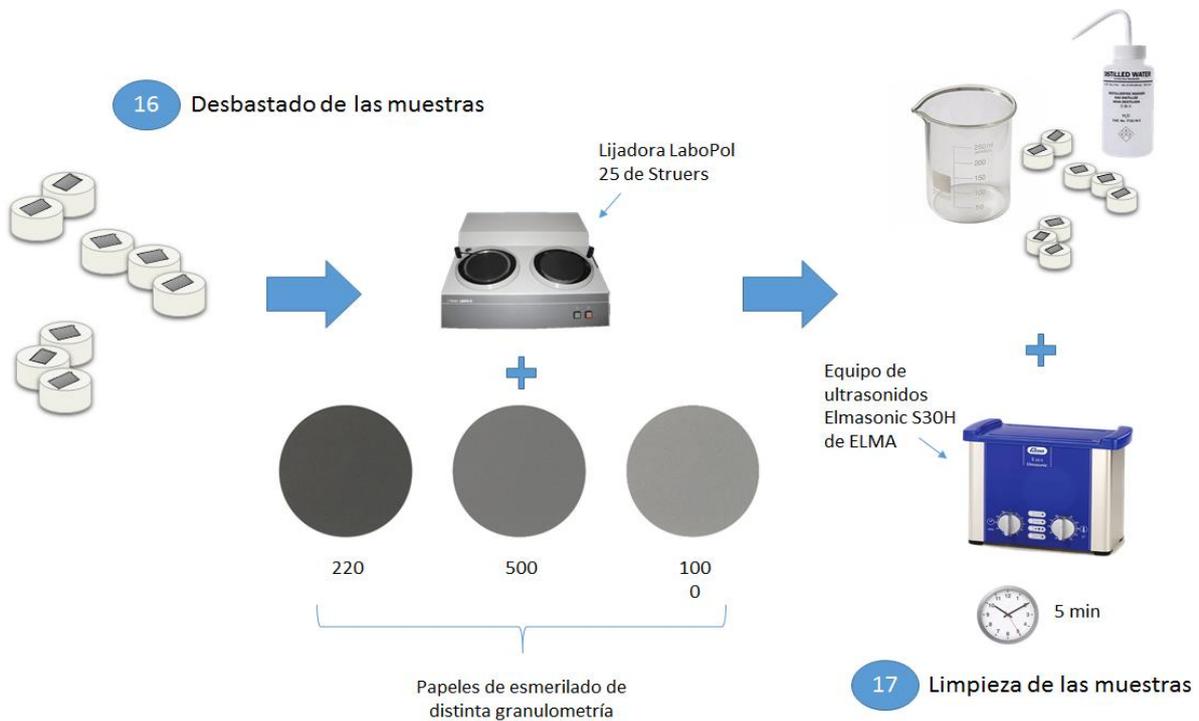
La preparación metalográfica se ha realizado de forma convencional, consistiendo en la embutición de las muestras, desbaste y pulido final. En la figura 1.9, se muestran los pasos seguidos para embutir las piezas en resina transparente, facilitando su posterior manipulación en la preparación metalográfica.

Tras el embutido, las muestras pasan por la lijadora LaboPol 25 de Struers con distintos papeles de esmerilado de granulometrías 220, 500 y 1000 tal como se indica en la figura 1.10. La limpieza entre los distintos pasos seguidos es muy importante, por lo que se utiliza el equipo de ultrasonidos Elmasonic S30H de ELMA durante 5 minutos antes del pulido para limpiar las muestras en agua destilada.



15 Embutición de las muestras

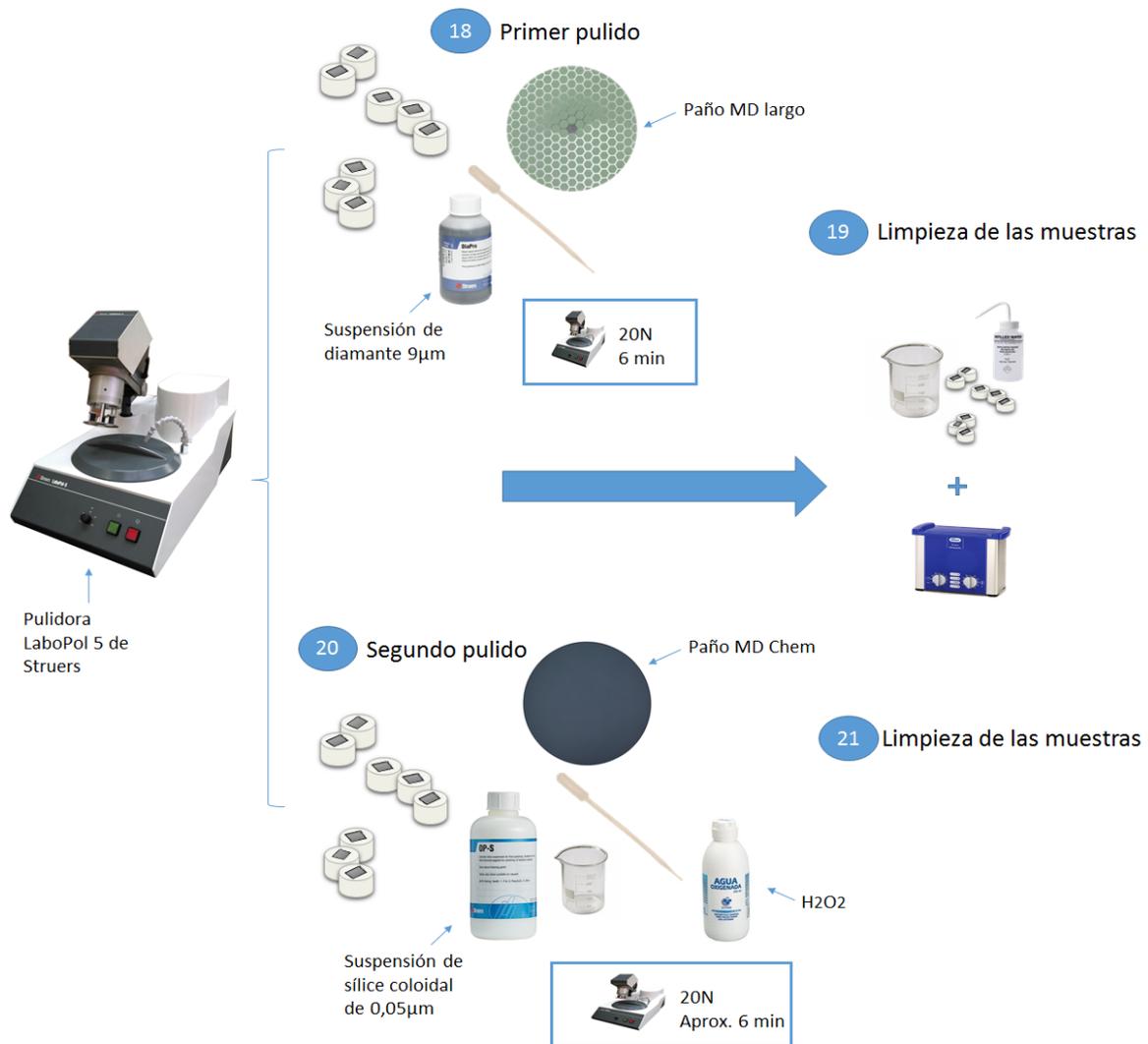
Figura 1.9. Esquema de la embutición de las muestras para su preparación metalográfica.



17 Limpieza de las muestras

Figura 1.10. Esquema del desbaste de las muestras para su preparación metalográfica.

Por último, siguiendo el esquema de la figura 1.11, las muestras pasan por la pulidora LaboPol 5 de Struers. Se realiza un primer pulido utilizando un paño MD Largo y una suspensión de diamante de  $9\mu\text{m}$ , ejerciendo una fuerza de 20N durante 6 minutos a 150rpm. El segundo pulido se realiza con un paño MD Chem y una suspensión de sílice coloidal de  $0,05\mu\text{m}$  con un 10% en volumen de agua oxigenada, ejerciendo una fuerza de 20N a 150rpm hasta que se acaba la suspensión (aproximadamente 6 minutos). Las muestras se limpiaron con agua destilada mediante ultrasonidos durante 5 minutos y 20 minutos después del primer y el segundo pulido respectivamente.



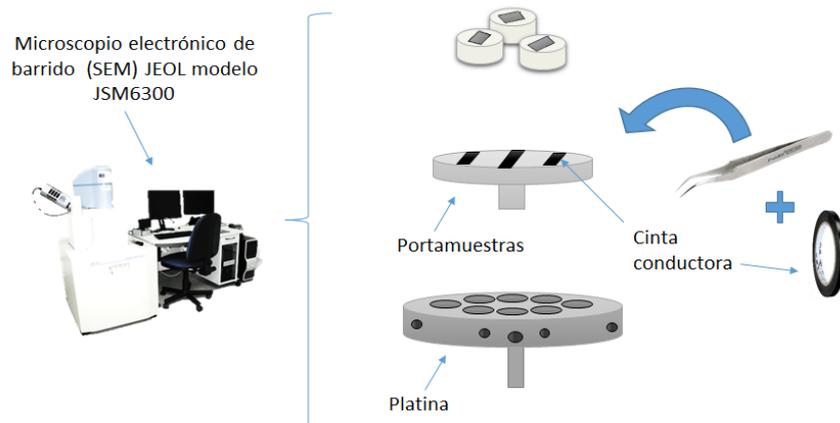
**Figura 1.11.** Esquema del pulido de las muestras para su preparación metalográfica.

### 1. 3. 1. Estudio de las fases presentes en la microestructuras de las muestras

Los difractogramas de las distintas muestras se obtienen mediante un equipo D2 PHASER de Bruker trabajando con la radiación  $\text{Cu-K}\alpha$ , operando a una tensión de 30kV y una velocidad de paso de  $0,05^\circ/\text{s}$ . Las fases se identifican mediante la comparación de los difractogramas obtenidos con las bases de datos de ICDS (*Inorganic Crystal Structure Database*).

### 1. 3. 2. Estudio microestructural

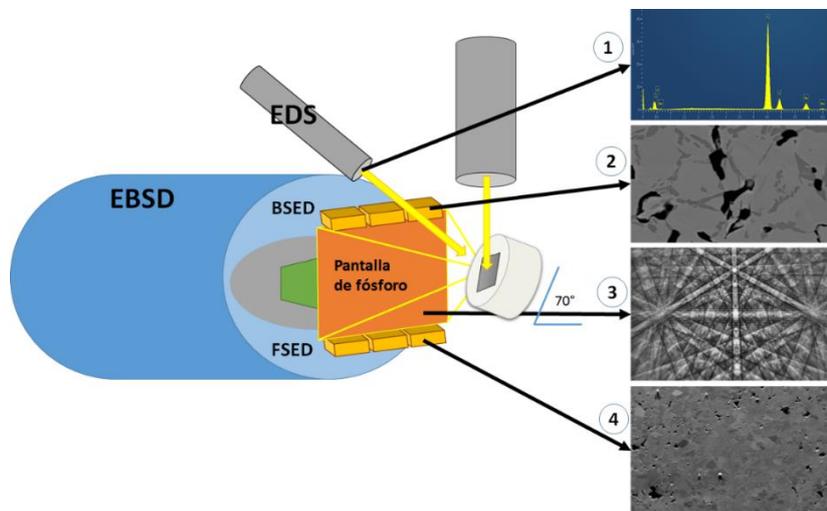
El estudio microestructural se realiza sobre la superficie metalográficamente preparada de una muestra por cada tipo de aleación mediante microscopía electrónica de barrido, consiguiendo una imagen producida por las variaciones en el número atómico de los elementos de la superficie. La información se obtiene siguiendo el esquema de la figura 1.12, por medio del microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL modelo JSM6300 y es tratada mediante el programa AZTEC, con el que se pueden realizar distintos análisis dentro de un área determinada.



**Figura 1.12.** Esquema de la etapa de estudio microestructural.

El equipo utilizado en esta fase del trabajo cuenta con los detectores necesarios para realizar tanto la etapa de estudio microestructural como la del estudio de las orientaciones cristalinas, tal como puede verse en la figura 1.13. De esta forma, se consigue, en primer lugar, el análisis composicional (figura 1.13 (1)) mediante el detector de rayos EDS y, en segundo lugar, una imagen en la que distinguimos distintos tonos de gris, en función de las fases existentes con distintos elementos (figura 1.13 (2)) mediante el detector de electrones retrodispersados.

### 1. 3. 3. Estudio de las orientaciones cristalinas



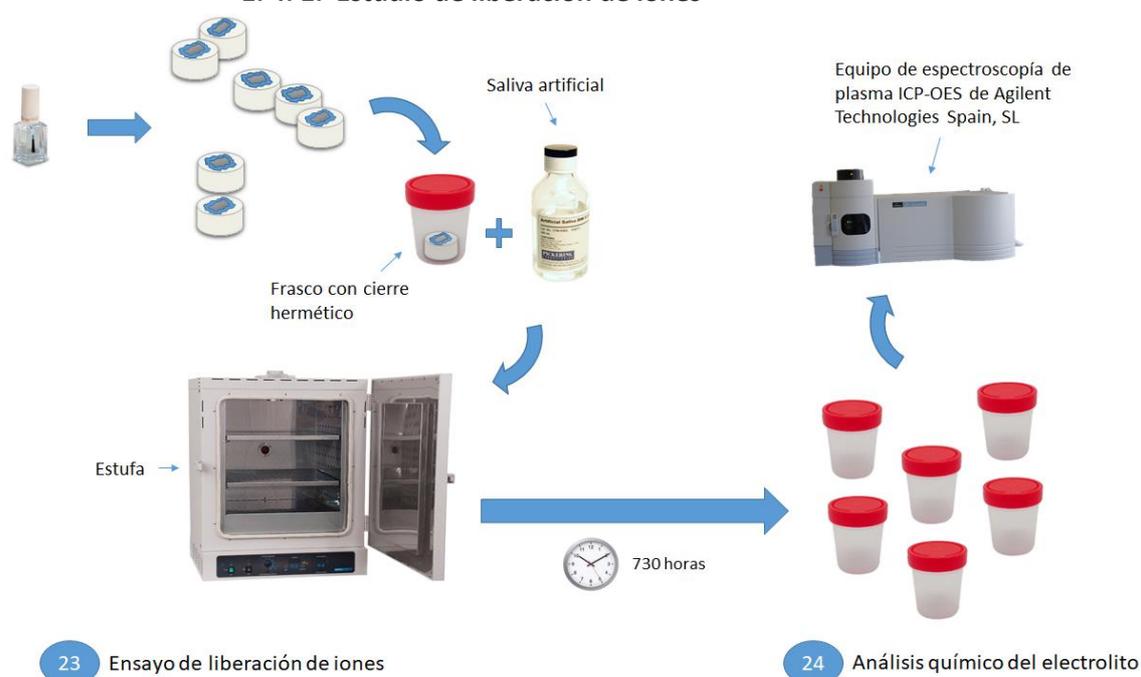
**Figura 1.13.** Esquema del funcionamiento del microscopio electrónico de barrido y sus imágenes obtenidas.

El mismo microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL modelo JSM6300, cuenta con un detector de electrones retrodispersados difractados (EBSD) de Oxford Instruments, como podemos ver en la figura 1.13. Esta técnica utilizada para el estudio de las estructuras cristalinas de las muestras se basa en la obtención e indexación de la difracción de electrones de ciertos planos atómicos, llamadas líneas de Kikuchi (figura 1.13 (3)). Las muestras se colocan con una inclinación de  $70^\circ$  para facilitar la difracción de los electrones retroproyectados y cumplir la ley de Bragg. La preparación metalográfica de esta

etapa se realizó de forma rigurosa el mismo día que se estudió la muestra, tratando de facilitar la indexación de las líneas de Kikuchi por el programa. Se obtienen también las imágenes FSED que ofrecen información sobre la topología superficial.

## 1. 4. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

### 1. 4. 1. Estudio de liberación de iones



**Figura 1.14.** Esquema de la etapa de estudio de liberación de iones.

El ensayo de liberación de iones se realiza tal como muestra el esquema de la figura 1.14. Tras la preparación metalográfica convencional de las muestras, los bordes entre la muestra y la resina se esmaltaron para evitar la penetración del electrolito. La muestra a ensayar se depositó en un frasco de cierre hermético de 50 mL de capacidad y se rellenó con 50mL de saliva artificial, asegurando la inmersión completa de la muestra. Finalmente, el frasco se cerró y se expuso a 37°C en estufa SELECTA modelo 2000207.

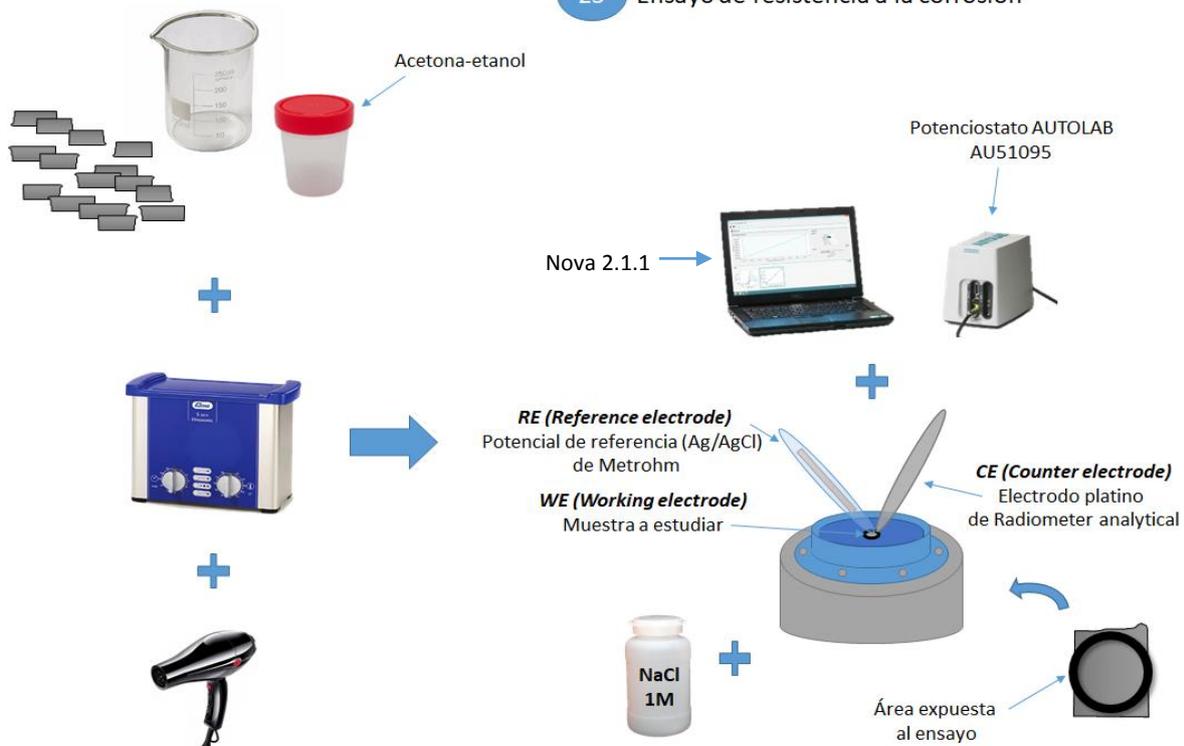
Las aleaciones permanecieron dentro de la estufa durante 730 horas, fueron sacadas y limpiadas con agua destilada. El electrolito se mantiene en los botes de exposición perfectamente cerrados hasta ser analizados por el equipo de espectroscopia de plasma ICP-OES.

### 1. 4. 2. Estudio de la resistencia frente a la corrosión

Las muestras destinadas a este ensayo fueron preparadas metalográficamente hasta el pulido espejo. El área expuesta al electrolito empleado (NaCl de una concentración 1M) de cada muestra fue de un diámetro de 1cm, es decir, 0,78cm<sup>2</sup>. Se utilizó un montaje de tres electrodos: electrodo de trabajo (muestra), electrodo de referencia (Ag/AgCl, 3MKCl) y contraelectrodo (platino). El uso del electrodo de referencia Ag/AgCl implica que todos los potenciales se registrarán respecto a dicho electrodo, que

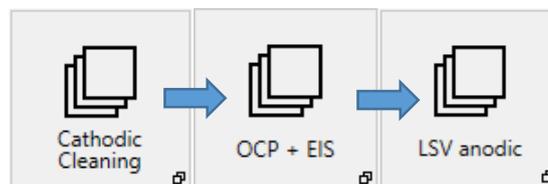
tiene un valor de  $-0,205V$  respecto al electrodo estándar de hidrógeno (SHE, Standard Hydrogen Electrode). Antes de realizar el ensayo, las muestras se limpiaron con ultrasonidos y acetona-etanol por 10 minutos, luego se enjuagaron con agua destilada y secaron con aire comprimido. Los electrodos también fueron limpiados cuidadosamente con agua destilada y secados con papel.

25 Ensayo de resistencia a la corrosión



**Figura 1.15.** Esquema de la etapa de estudio de la resistencia a la corrosión.

El ensayo de corrosión se realizó mediante el potencióstato AUTOLAB AU51095 junto al software el programa Nova 2.1.1 para registrar y tratar los datos del ensayo, como podemos ver en la figura 1.15. Para obtener el potencial de circuito abierto (OCP), se utilizaron los últimos 300 resultados adquiridos del ensayo. La figura 1.16 muestra la rutina seguida en el ensayo.



**Figura 1.16.** Rutina programada en el software Nova para realizar el ensayo de corrosión.

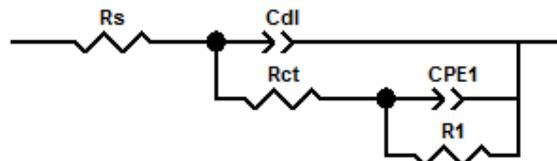
La realización de un ensayo exige la definición de distintos parámetros (potencial o corriente aplicada, voltametría, definición de la configuración del hardware...) que permitirán calcular distintos parámetros ( $E_{corr}$ ,  $I_{corr}$ ,...). En primer lugar, dentro del primer paso de Cathodic Cleaning se definió el modo de ensayo potencióstático, un rango de corriente de  $1mA$  y un potencial aplicado de  $-1,1V$ , junto con la orden de guardar la señal de salida durante 300s.

En segundo lugar, se determinó el potencial de circuito abierto (OCP), para lo que se registró durante 1800s el potencial espontáneo en ausencia de corriente externa, partiendo del potencial de  $-1,1V$  del

paso anterior. Se obtuvo una curva potencial vs. tiempo, utilizando el valor promedio de los últimos 300 resultados obtenidos como el valor del OCP.

En tercer lugar, se definen los parámetros del *Frequency Response Analyzer* (FRA) del software Nova 2.1.1 para el estudio de la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS). Se programó un rango de frecuencias de  $10^4$ -0,005Hz y una amplitud de 0,01V. Para poder interpretar la variación de la impedancia de la celda electroquímica con la frecuencia, es necesario considerar un circuito equivalente hipotético que simule el comportamiento del electrodo de corrosión. Un circuito muy utilizado es el propuesto por Randles (Randles, 1947). Sin embargo, para este trabajo fue necesaria la modificación de este circuito de partida ya que no terminaba de explicar el comportamiento electrolítico del material. Se reemplaza el condensador por un elemento de fase constante (CPE), teniendo en cuenta el comportamiento no ideal de los elementos capacitivos debido a distintos fenómenos físicos. Finalmente, se utiliza finalmente el modelo de la figura 1.17, consiguiendo un buen ajuste a las curvas obtenidas experimentalmente.

**Figura 1.17.** Circuito equivalente del comportamiento de una capa de óxido porosa en el cual:  $R_s$  es la resistencia de la disolución,  $C_{dl}$  y  $R_{ct}$  el elemento de fase constante y la resistencia a la



transferencia de carga y  $CPE1$  y  $R1$  el elemento de fase constante y la resistencia de la capa interna compacta.

Por último, los parámetros a definir para la obtención de las curvas potenciodinámicas (*LSV Anodic*) fueron un potencial inicial de -1V y una velocidad de barrido del potencial de 0,002V/s. De esta forma, las curvas obtenidas son trabajadas como potencial vs.  $\log(\text{densidad de corriente})$ , calculando el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) y la corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ) mediante las pendientes de Tafel a través del comando *Corrosion Rate Analysis* del software de Nova 2.1.1. Se obtiene también la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) mediante este software.

En último lugar, se obtiene la velocidad de corrosión,  $V_c$ , en  $\mu\text{m/año}$ , que es la pérdida de masa por unidad de tiempo, según la ecuación (1.1). Se procede tal como indica la tabla 1.4.

$$V_c = \frac{i \cdot M \cdot S}{n \cdot F \cdot \delta} \cdot 3,15 \cdot 10^{11} \quad (1.1)$$

**Tabla 1.4.** Plantilla para ilustrar el cálculo de la velocidad de corrosión.

OBTENCIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN, $V_c$ ( $\mu\text{m/año}$ )	
<b>i</b>	Densidad de corriente de corrosión obtenida por Tafel
<b>M</b>	Masa atómica (g/mol) calculada a través del %atómico y el peso atómico de cada elemento.
<b>S</b>	Área ( $\text{cm}^2$ ) expuesta
<b>n</b>	Numero de valencia del titanio (en nuestro caso es 4)
<b>F</b>	Constante de Faraday, 96500 A·s/mol
<b><math>\delta</math></b>	Densidad de la aleación ( $\text{g/cm}^3$ )

## 2. RESULTADOS

### 2.1. OBTENCIÓN DE LAS ALEACIONES

Las aleaciones de este estudio se han obtenido por mezcla elemental de polvo (ME) y aleado mecánico (AM), posteriormente compactadas a presión uniaxial y sinterizadas siguiendo los parámetros indicados en la planificación. Los datos de densidad y porosidad en verde recogen en la tabla 2.1, donde podemos ver las diferencias entre las distintas muestras en función de su concentración de Mn o de su método de fabricación. De forma general, la densidad y la porosidad en verde presentan resultados semejantes entre aleaciones fabricadas por el mismo proceso.

**Tabla 2.1.** Resultados de las muestras en verde obtenidos a partir de los resultados geométricos medidos.

	AM	ME	AM	ME
% Mn	Densidad relativa en verde %	Densidad relativa en verde %	Porosidad %	Porosidad %
5	78,91	81,09	0,221	0,189
10	78,45	81,70	0,215	0,18
17,5	78,12	78,64	0,219	0,214

Una vez sinterizados los compactos, se vuelven a determinar los resultados geométricos de las probetas con el objetivo de calcular las contracciones sufridas por las mismas. Mediante las plantillas propuestas en la planificación se obtuvieron las contracciones experimentadas por las muestras durante el proceso de sinterización (tabla 2.2).

**Tabla 2.2.** Valores promedio obtenidos para las contracciones en ancho, alto y espesor, y en volumen para cada aleación.

	% peso Mn	Contracción Volumétrica %	Contracción Longitudinal %	Contracción Ancho %	Contracción Espesor %
AM	5	9,74 ± 1,75	3,04 ± 0,21	2,75 ± 1,20	4,28 ± 0,97
	10	8,70 ± 1,86	2,96 ± 0,10	2,73 ± 0,82	3,28 ± 1,14
	17,5	11,40 ± 1,50	3,90 ± 0,06	2,52 ± 0,67	5,43 ± 0,93
ME	5	14,06 ± 1,65	4,89 ± 0,16	5,59 ± 0,72	4,29 ± 1,14
	10	13,35 ± 1,45	4,97 ± 0,17	4,66 ± 0,81	4,36 ± 0,96
	17,5	12,90 ± 0,88	4,67 ± 0,09	4,71 ± 0,55	4,12 ± 0,35

Al observar los resultados obtenidos, se aprecia una mayor contracción en las piezas realizadas mediante ME, por lo que esperamos una menor porosidad en las mismas. Dentro de las muestras de AM, se puede observar cierta tendencia al incremento en la contracción con el incremento del contenido de manganeso (Mn).

Mediante los datos de densidad relativa mostrados a continuación (tabla 2.3), obtenidos a partir la plantilla de la tabla 4.3 del documento 1, se concluye que los materiales con más densidad relativa serán aquellos fabricados mediante ME. Se observa un claro aumento de la porosidad de las muestras de AM con respecto a las piezas de ME. De forma mucho menos significativa, puede verse una ligera influencia del contenido en Mn en la densidad relativa en las muestras de AM, donde un incremento en %Mn produce una disminución de la porosidad, sucediendo lo contrario en las piezas de ME.

**Tabla 2.3.** Valores promedios de la densidad relativa, resultado del ensayo de Arquímedes.

	AM	ME
% Mn	Densidad relativa sinterizado %	Densidad relativa sinterizado %
5	88,40 ± 0,18	95,52 ± 0,47
10	87,32 ± 0,23	94,91 ± 0,41
17,5	89,93 ± 0,10	93,74 ± 0,21

## 2. 2. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS MUESTRAS

### 2. 2. 1. Estudio del comportamiento a flexión

De acuerdo a la planificación, los valores de fuerza y desplazamiento del ensayo de flexión a tres puntos se utilizan para calcular la tensión y la deformación mediante las ecuaciones de la planificación. Finalmente, se adquieren la resistencia máxima y deformación máxima de cada muestra (tabla 2.4).

**Tabla 2.4.** Promedios de la resistencia máxima y deformación máxima para cada probeta.

Mezcla Elemental		
% Mn	Resistencia máx. (MPa)	Deformación máx. (mm/mm)
5	981 ± 276	5,03 ± 1,17
10	858 ± 230	4,43 ± 2,37
17,5	651 ± 139	1,99 ± 0,01
Aleado Mecánico		
% Mn	Resistencia máx. (MPa)	Deformación máx. (mm/mm)
5	507 ± 14	2,93 ± 0,12
10	607 ± 24	3,46 ± 0,10
17,5	580 ± 22	2,92 ± 0,28

### 2. 2. 2. Estudio del módulo elástico

Una vez realizados los ensayos de flexión, se ha calculado el módulo elástico y el coeficiente de Poisson a partir del espesor, la densidad de Arquímedes y los valores medidos de velocidad longitudinal y transversal. Se utilizan las ecuaciones (37) y (38) propuestas en la tabla 4.5 del documento 1 para obtener los resultados de la tabla 2.5. Nuevamente observamos unas menores características mecánicas en las muestras de AM. Se comprueba también una posible influencia del contenido en Mn en el módulo elástico, pero no se aprecia de forma tan clara.

**Tabla 2.5.** Valores medios con su desviación típica del módulo elástico y el coeficiente de Poisson.

% Mn	AM		ME	
	Módulo elástico, E (GPa)	Coefficiente de Poisson, $\nu$	Módulo elástico, E (GPa)	Coefficiente de Poisson, $\nu$
5	85 ± 2	0,281 ± 0,010	95 ± 2	0,339 ± 0,004
10	80 ± 1	0,264 ± 0,012	88 ± 0	0,327 ± 0,000
17,5	87 ± 1	0,295 ± 0,015	87 ± 4	0,326 ± 0,020

### 2. 2. 3. Estudio de la dureza

La tabla 2.6 recoge el valor promedio de la dureza de las muestras. Las aleaciones presentan valores comparables dentro del mismo procesado de polvos, pero existen grandes diferencias entre ME y AM. Los valores de dureza obtenidos fueron transformados mediante una interpolación a escala Vickers.

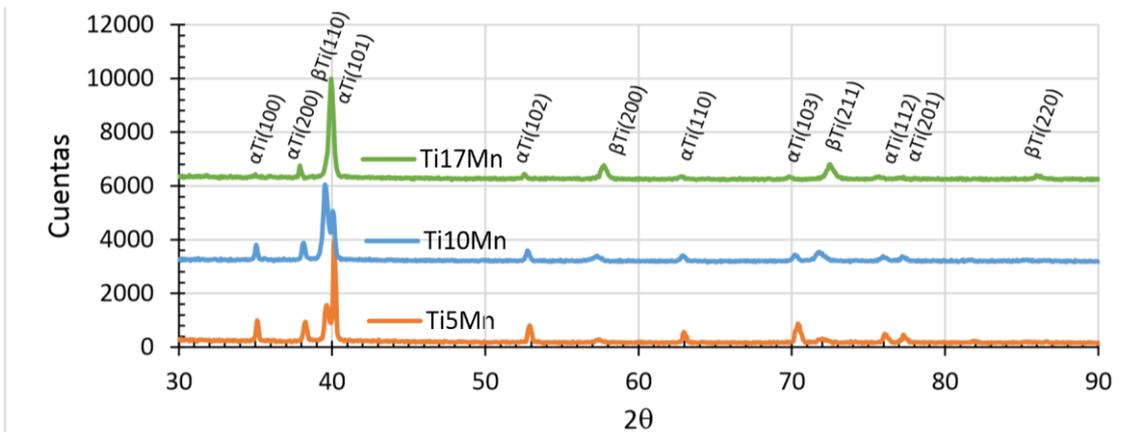
**Tabla 2.6.** Promedio de la dureza obtenida en la superficie de las muestras.

% Mn	AM		ME	
	HRC 45N	HV	HRC 15N	HV
5	34,17 ± 0,83	437,37 ± 5,07	67,18 ± 3,50	0,281 ± 0,010
10	35,44 ± 1,79	445,17 ± 10,95	70,18 ± 3,00	0,264 ± 0,012
17,5	37,08 ± 1,07	455,15 ± 6,53	68,20 ± 4,02	0,295 ± 0,015

## 2. 3. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

### 2. 3. 1. Identificación de las fases de las aleaciones

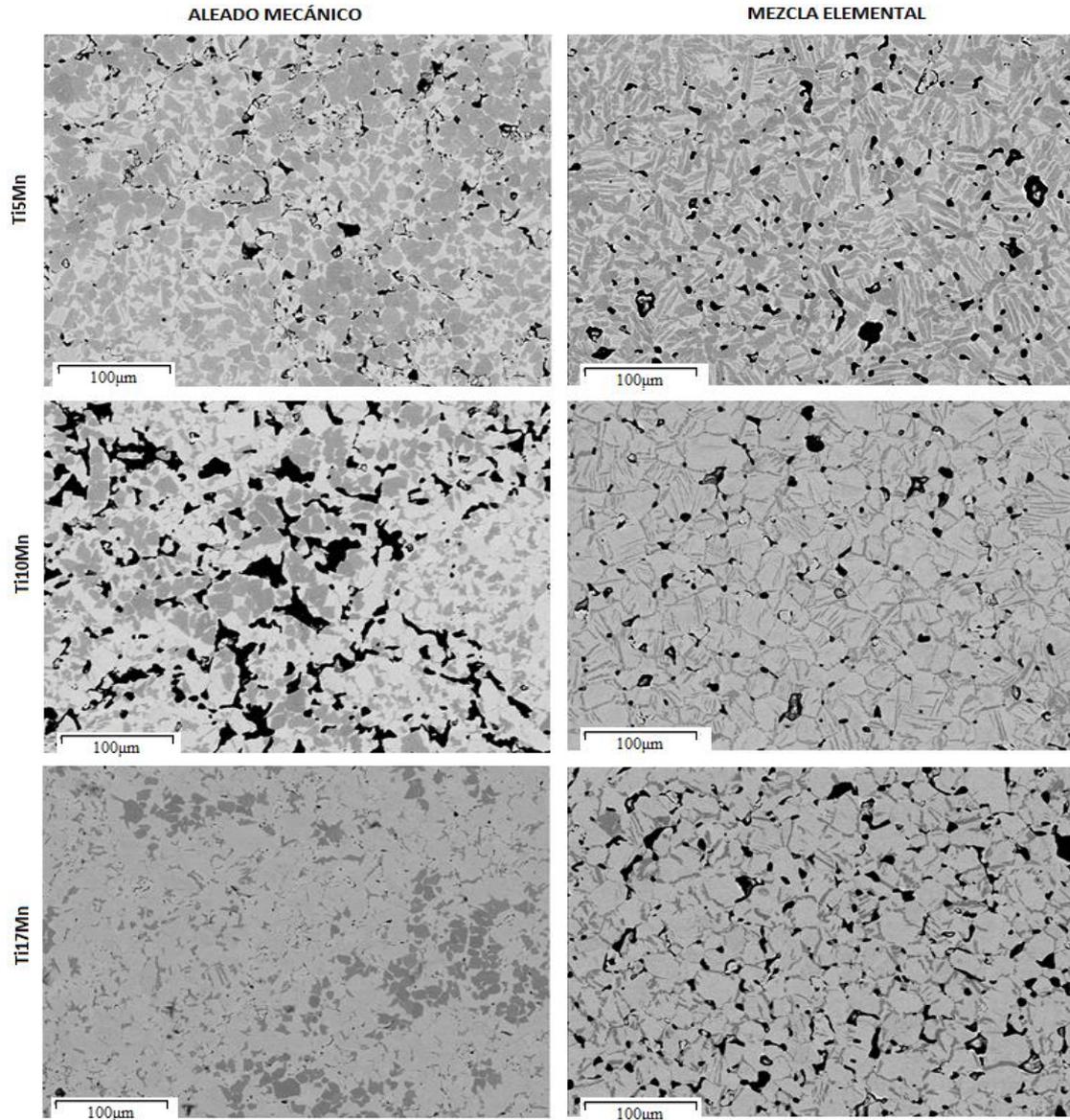
La difracción de rayos X nos muestra las distintas fases de las aleaciones. En los difractogramas obtenidos, se distinguen picos  $\alpha$  y  $\beta$  (figura 2.1), confirmando una estructura  $\alpha+\beta$ . Al aumentar el contenido en Mn de la aleación, se puede ver como aumenta la intensidad correspondiente a la fase  $\beta$  y disminuyen los picos de intensidad de la fase  $\alpha$ .



**Figura 2.1.** Difracción de rayos X para las muestras  $Ti_xMn$ .

### 2. 3. 2. Estudio microestructural

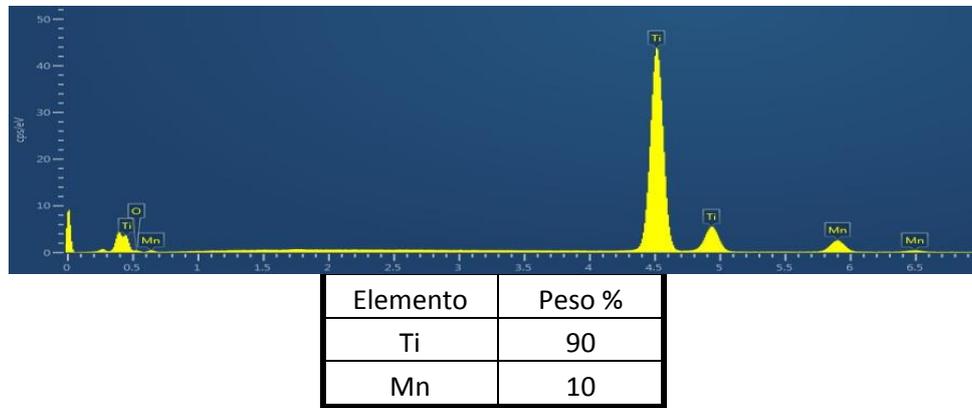
La microestructura de las diferentes composiciones de la aleación binaria de TiMn por AM y ME se presenta en la figura 2.2. La microestructura observada es  $\alpha+\beta$ , de forma que el incremento del contenido en Mn de la aleación mejora la estabilización de la fase  $\beta$ , reduciendo notablemente el contenido de fase  $\alpha$ .



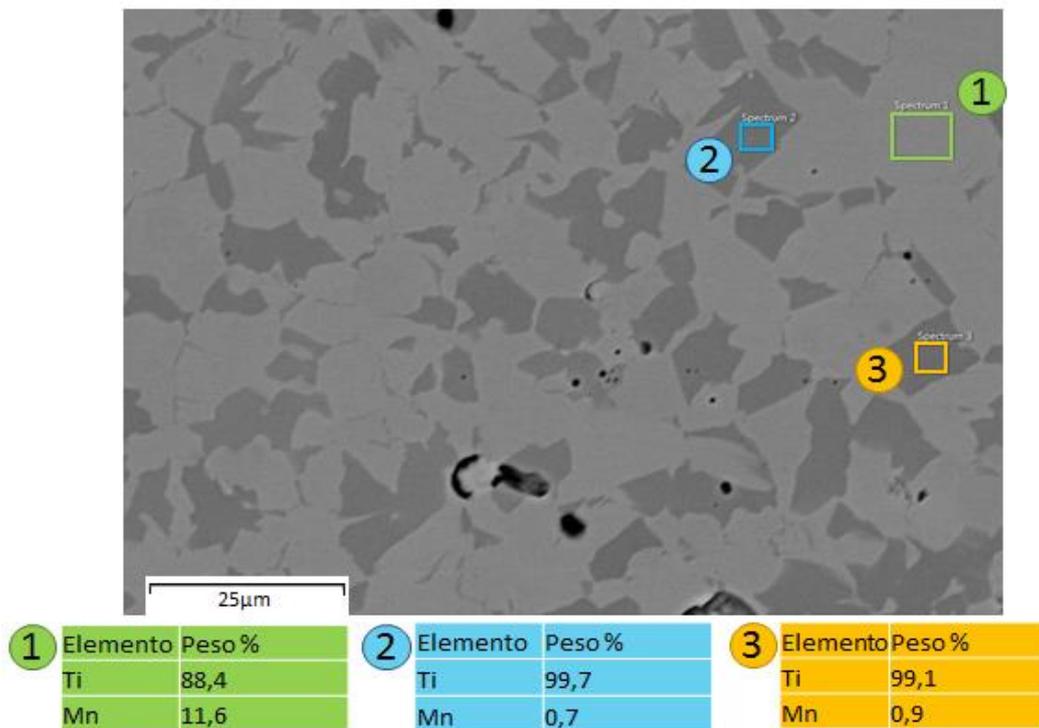
**Figura 2.2.** Imagen de microscopía electrónica de barrido de las aleaciones de aleado mecánico a la izquierda y las de mezcla elemental a la derecha.

Observando las distintas microestructuras obtenidas, se aprecian grandes diferencias entre los distintos procesos de fabricación, de la misma forma que podemos apreciar claras diferencias entre distintas concentraciones de manganeso. Al comparar las microestructuras de las piezas de AM y ME, podemos ver que en las muestras de ME existen dos regiones, una en la que se distinguen los granos  $\beta$ , rodeados por precipitado  $\alpha$  en el borde de grano y otra zona de láminas  $\alpha+\beta$ .

Por otra parte, también se ha cuantificado la composición de forma general para cada aleación, comprobando que las composiciones obtenidas eran cercanas a las teóricas. La figura 2.3 muestra un ejemplo de este análisis para la aleación Ti10Mn. El porcentaje de oxígeno observado en los análisis de las muestras no se tuvo en cuenta, ya que como muestra la figura 2.5, parece que se debe a la presencia del aire atmosférico.



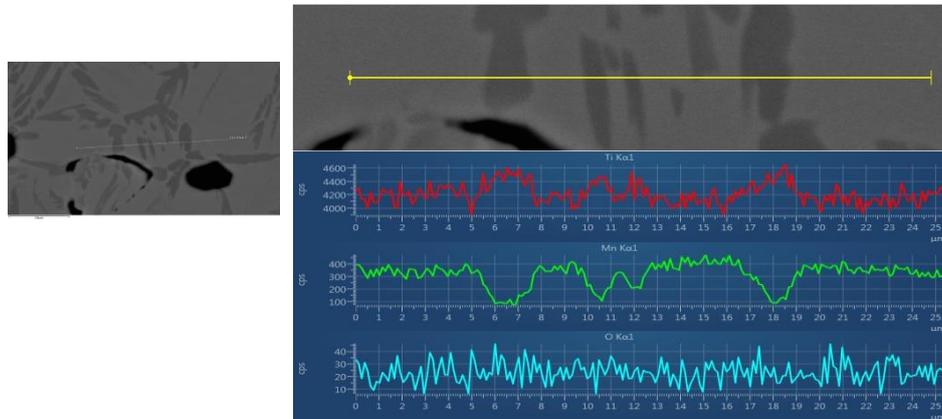
**Figura 2.3.** Análisis de la composición general de la aleación Ti10Mn de mezcla elemental.



**Figura 2.4.** Microestructura de composición Ti10Mn en la que se analiza la distribución de las distintas fases.

Al realizar un análisis más detenido mediante EDS, se determina que las zonas más oscuras de la microestructura se corresponden con titanio casi puro (%Mn muy bajo), véase en la figura 2.4. Esta fase se corresponde por lo general a la fase  $\alpha$ , ya que presenta un contenido menor del elemento betágeno. Por este motivo se observa una disminución de las zonas oscuras en las microestructuras de las aleaciones con mayor contenido en Mn (figura 2.2).

La distribución de los elementos en las dos fases puede analizarse de forma más precisa mediante el método de *line scan* que nos permite el software de AZTEC. Este análisis se presenta en la figura 2.5. Al cruzar sobre las franjas más oscuras, la cantidad de titanio detectada aumenta mientras que disminuye el contenido en Mn. A pesar de que se esperaba un aumento de la concentración de oxígeno en la fase  $\alpha$ , no se aprecia ningún cambio claro en el diagrama.



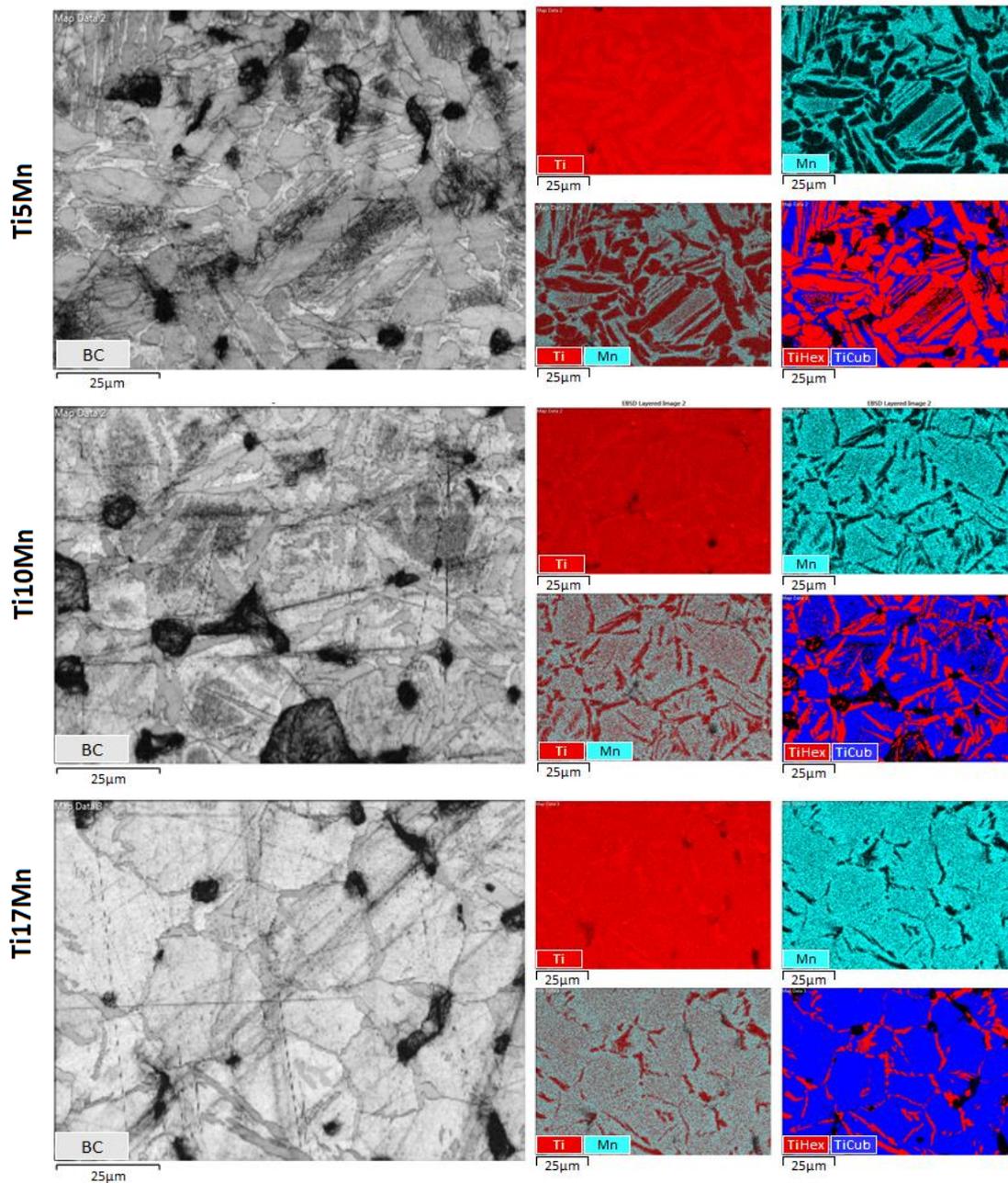
**Figura 2.5.** Microestructura de composición Ti10Mn de mezcla elemental en la que se realiza un análisis en línea de los precipitados  $\alpha$  dentro de un grano  $\beta$ .

El tamaño del grano en función de las diferentes concentraciones de Mn, se recoge en la tabla 2.7. Como podemos contrastar entre la tabla 2.7 y la figura 2.2, se produce un incremento del tamaño de grano con el contenido en Mn en las aleaciones de ME. Por otra parte, las muestras de AM muestran una disminución del tamaño de grano con el aumento del aleante.

**Tabla 2.7.** Tamaño de grano para las distintas aleaciones y procesos de fabricación

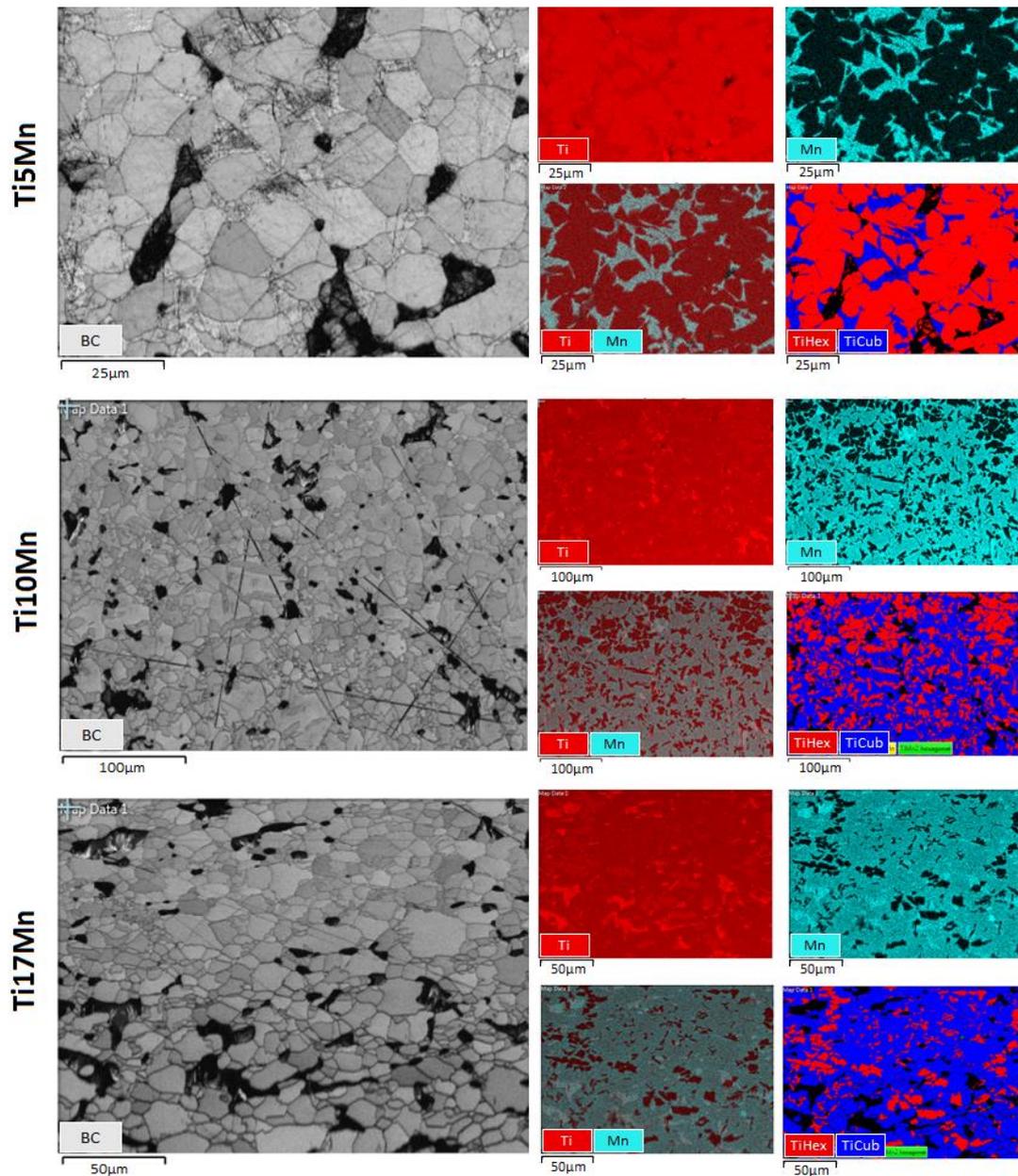
		Muestra	Tamaño de grano ( $\mu\text{m}$ )
AM		Ti5Mn	$9,39 \pm 3,82$
		Ti10Mn	$6,35 \pm 4,5$
		Ti17Mn	$5,21 \pm 3,46$
ME		Ti5Mn	$9,69 \pm 4,49$
		Ti10Mn	$10,73 \pm 6,05$
		Ti17Mn	$12,64 \pm 7,55$

Los resultados obtenidos en las siguientes etapas tienen el objetivo de completar la información sobre la microestructura de las muestras. En primer lugar, se presenta la imagen de contraste de bandas donde se aprecia claramente el tamaño y forma de los granos que conforman la microestructura de cada muestra (BC figura 2.6 y figura 2.7). Las figuras 2.6 y 2.7 muestran también el resultado del análisis por energías dispersivas de los diferentes elementos que componen el material (Ti, Mn) y por último, se muestra la imagen EBSD de la zona de estudio, encontrando dos redes cristalinas, la fase  $\alpha$  hexagonal y la fase  $\beta$  cúbica. Las imágenes obtenidas presentan algunas líneas negras como consecuencia de la deformación plástica provocada por la preparación metalográfica.



**Figura 2.6.** Fases obtenidas para las muestras de mezcla elemental: Ti5Mn, Ti10Mn, Ti17Mn, en orden. A la izquierda se muestra el contraste de bandas de la región analizada y a la derecha se presenta la distribución de titanio (rojo), manganeso (cián), la superposición de ambas concentraciones y la distribución de las fases presentes.

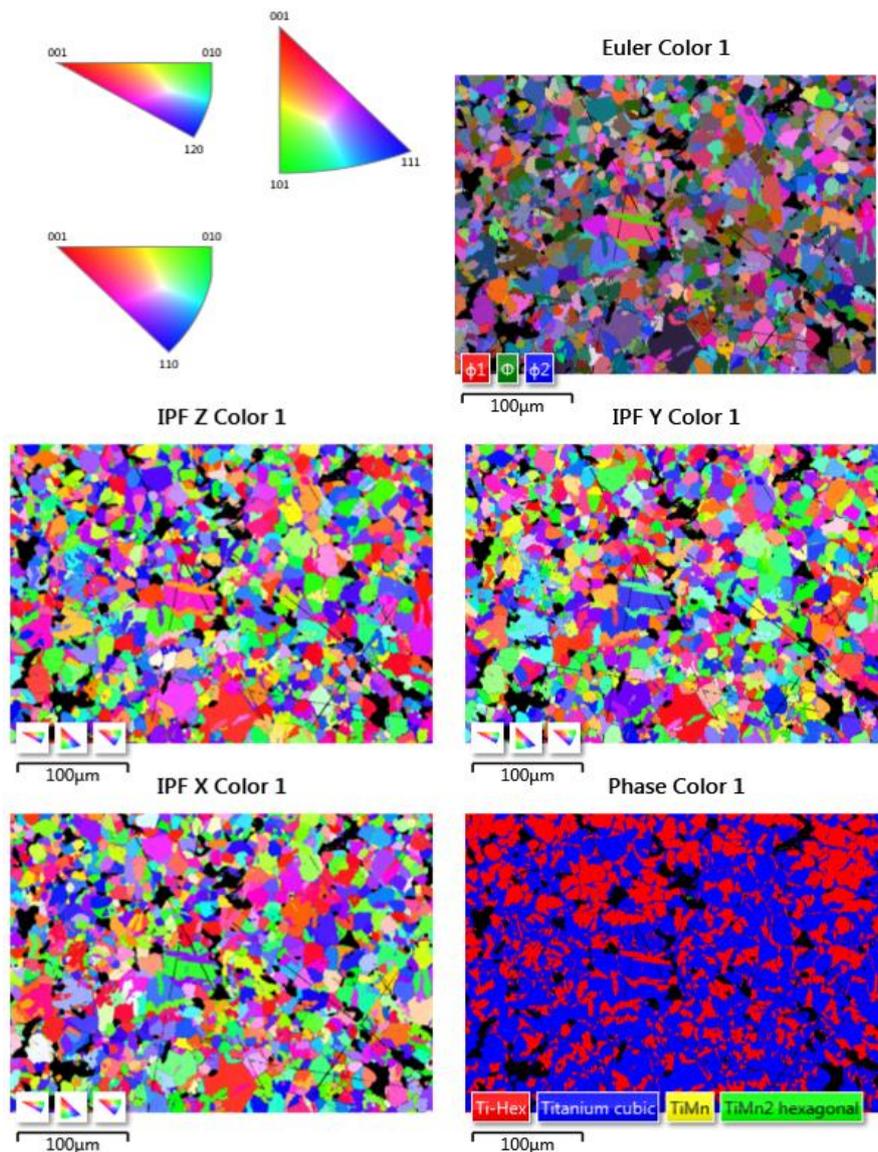
Las propiedades mecánicas y físicas dependen en gran medida de la morfología y distribución de las fases que podemos ver en las figuras 2.6 y 2.7, además de la proporción entre la fase  $\alpha$  y la fase  $\beta$ , por lo que resultará interesante tenerla en cuenta para analizar los resultados (tabla 2.8). Verificamos que la aleación binaria TiMn no forma intermetálico.



**Figura 2.7.** Fases obtenidas para las muestras de aleado mecánico. A la izquierda se muestra el contraste de bandas de la región analizada y a la derecha se presenta la distribución del Ti (rojo), Mn (cián), la superposición de ambos y la distribución de las fases presentes.

**Tabla 2.8.** Porcentaje de fases encontradas.

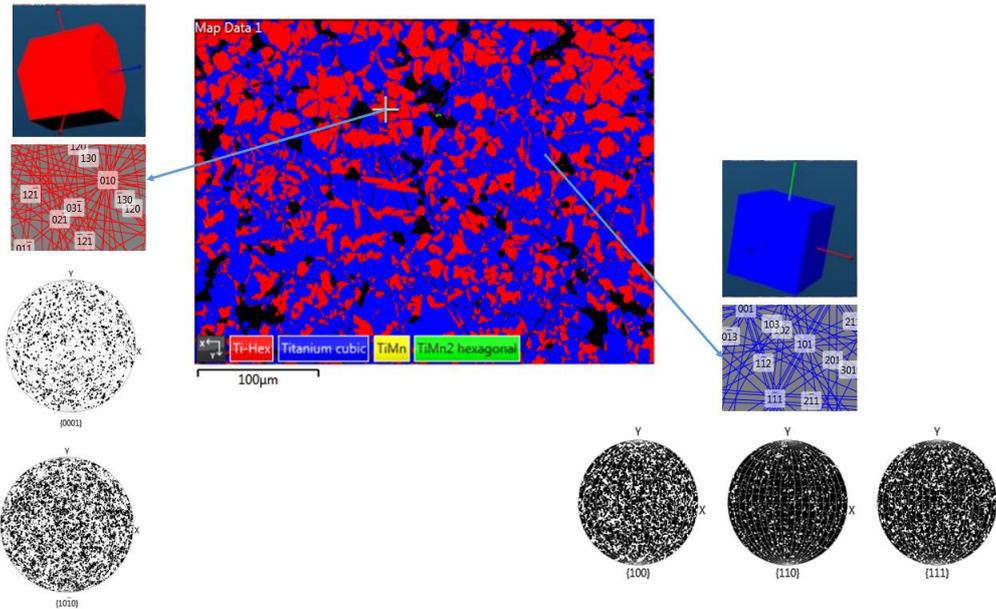
	Muestra	$\alpha$ (%)	$\beta$ (%)
<b>AM</b>	Ti5Mn	74,5	25,5
	Ti10Mn	39,1	60,9
	Ti17Mn	19,0	81,0
<b>ME</b>	Ti5Mn	65,3	34,7
	Ti10Mn	28,9	71,1
	Ti17Mn	16,4	83,6



**Figura 2.8.** Muestra Ti10Mn AM. Mapa de color de Euler junto con las figuras de polos inversa en las direcciones X, Y, Z y la imagen de las fases encontradas.

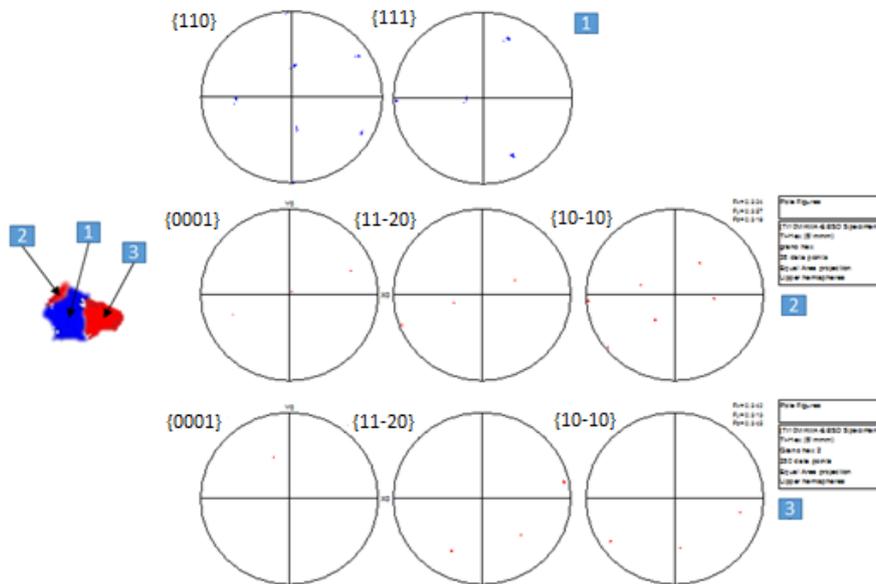
La orientación cristalina nos puede dar información sobre la presencia de formación de textura en las muestras estudiadas. De esta forma, mediante el mapa de color de los ángulos de Euler y los diagramas de color IPF, se comprobó que la orientación de las muestras es aleatoria. En la figura 2.8 se muestra la orientación aleatoria de una de las muestras.

Finalmente, en la figura 2.9, se observa la imagen EBSD de la zona de estudio en la cual se han marcado dos puntos ejemplo para la obtención de las líneas de Kikuchi y su correspondiente estructura cristalina. Se muestran también las imágenes correspondientes a las figuras polares al titanio hexagonal y titanio cúbico, en las cuales se pueden observar las orientaciones cristalográficas comunes, demostrando de nuevo que para ambas fases no existe ninguna textura ya que no se observan concentraciones de puntos en ninguna zona concreta de la figura de polos.



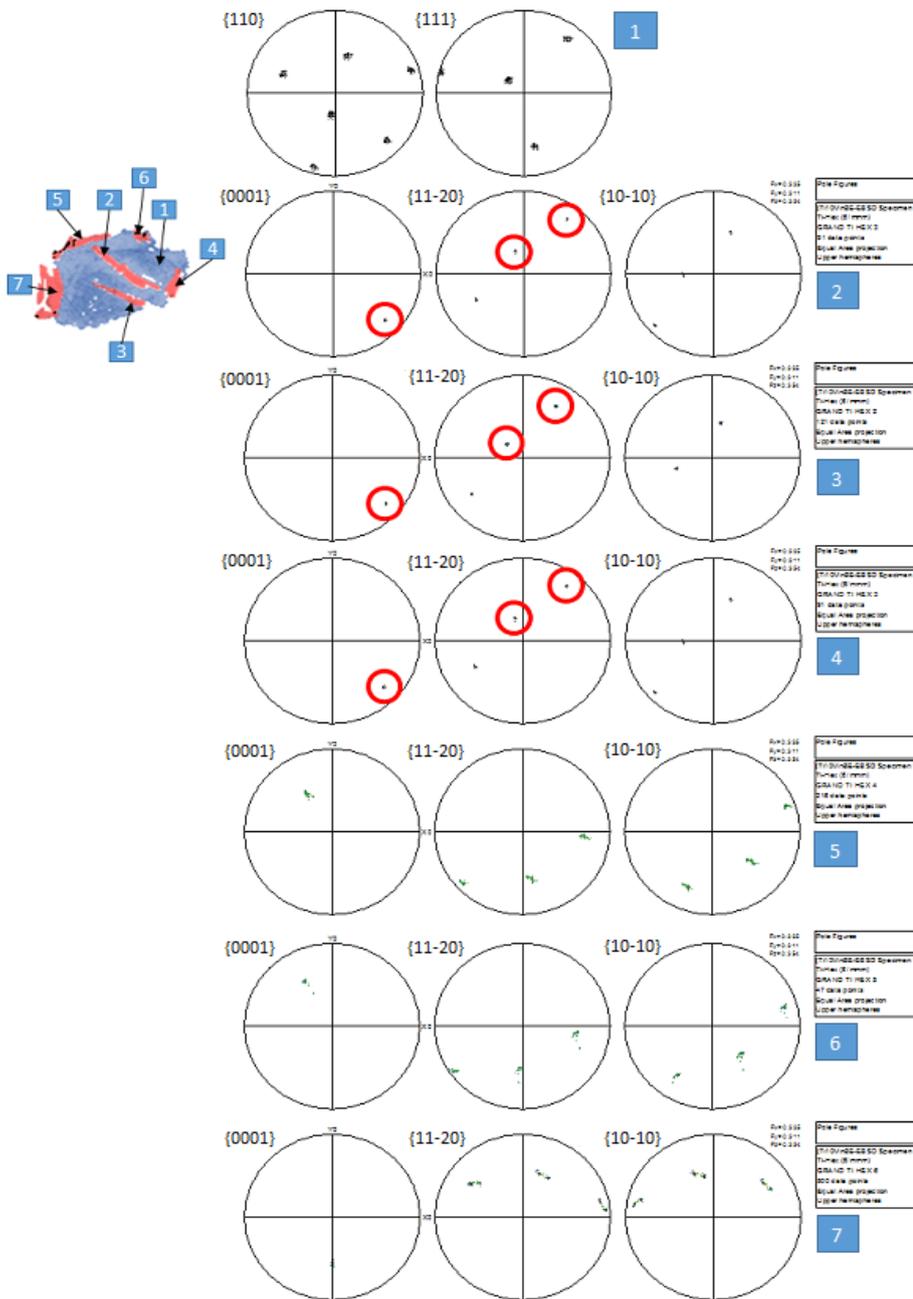
**Figura 2.9.** Imagen EBSD de la muestra Ti10Mn y análisis de las líneas de Kikuchi en algunos puntos, junto con las figuras polares para Ti-Hex y Ti-Cub

La relación de orientación cristalográfica entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$  del titanio fue estudiada por Burgers, en la cual los planos  $\{0001\}_\alpha/\{110\}_\beta$  y las direcciones  $\langle 1120 \rangle_\alpha/\langle 111 \rangle_\beta$  son paralelas. En las siguientes figuras de polos se estudian las relaciones de orientación entre las dos fases en una muestra de aleado mecánico (figura 2.10) y otra de mezcla elemental (figura 2.11).



**Figura 2.10.** Figura de polos para la fase cúbica y la fase hexagonal de la selección de un grano  $\beta$  y sus granos  $\alpha$  adyacentes, para la muestra Ti10Mn de AM.

Comprobamos que los granos  $\alpha$  que se han formado como láminas en el interior del grano  $\beta$  presentan una orientación preferente, más en concreto presentan la relación de Burgers como se puede ver por la coincidencia de polos en los planos  $\{0001\}_\alpha/\{110\}_\beta$  y las direcciones  $\langle 1120 \rangle_\alpha/\langle 111 \rangle_\beta$ . No parece haber relaciones de orientación entre la fase  $\alpha$  del borde de grano y la fase  $\beta$

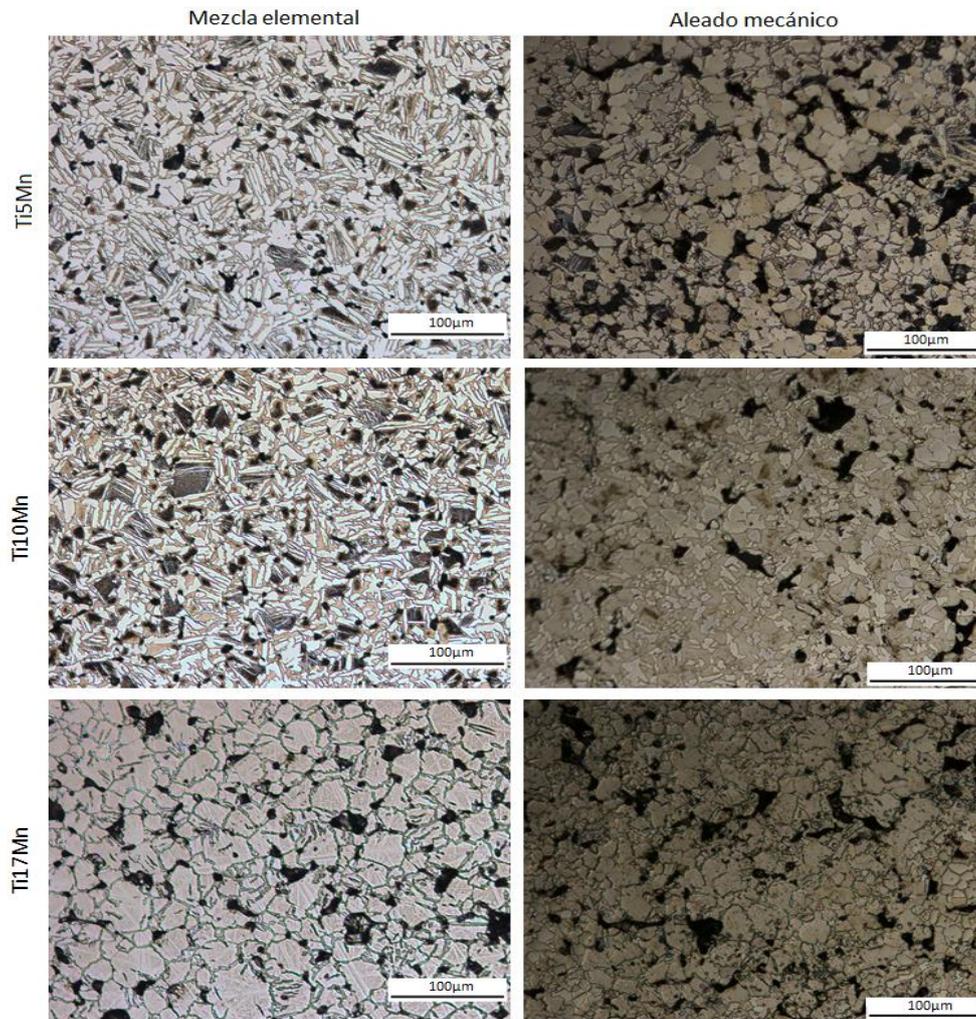


**Figura 2.11.** Figura de polos para la fase cúbica y la fase hexagonal de la selección de un grano  $\beta$  con fase  $\alpha$  intergranular y en el borde de grano, para la muestra Ti10Mn de ME.

## 2. 4. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

### 2. 4. 1. Estudio de liberación de iones

Tras haber permanecido sumergidas en saliva artificial durante 730 horas en una estufa a 37°C, las muestras se limpian con agua destilada y se guardan de nuevo en el desecador para su posterior análisis, mientras que la saliva artificial es analizada. Se presentan en la figura 2.12 la microestructura obtenida tras el ataque químico para cada aleación.



**Figura 2.12.** Micrografías de las aleaciones tras el ataque del ensayo de liberación de iones.

Las concentraciones de Ti y Mn encontradas en función del área expuesta de cada muestra y las horas de ensayo se presentan en la tabla 2.9 y la distribución de los elementos en la aleación antes y después del ataque se presenta en la tabla 2.10. Los valores obtenidos se incrementan al aumentar el contenido en Mn de la aleación. Las aleaciones de ME presentan un peor comportamiento en liberación de iones, se observan concentraciones más altas en comparación con las piezas de AM.

**Tabla 2.9.** Valores promedios de la concentración de iones Ti y Mn en la saliva artificial tras 730 horas de inmersión.

		% Mn	CONCENTRACIÓN ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{L}\cdot\text{h}$ )	
			Titanio	Manganeso
ME	5	5	3,53	0,63
	10	10	4,57	0,99
	17,5	17,5	6,45	3,09
AM	5	5	3,20	0,59
	10	10	3,64	0,79
	17,5	17,5	5,38	1,76

**Tabla 2.10.** Distribución de los elementos de la aleación antes y después del ataque.

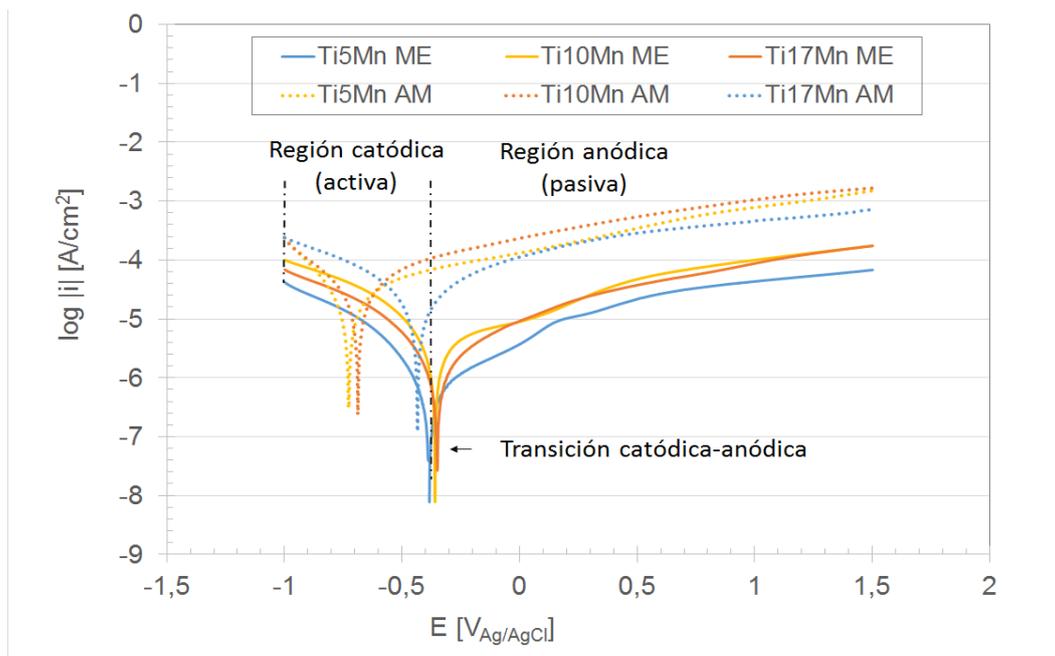
		Composición anterior al ataque		Composición posterior al ataque	
		Ti %	Mn %	Ti %	Mn %
ME	Ti5Mn	95	5	95,7	4,3
	Ti10Mn	90	10	91,2	8,8
	Ti17Mn	84	16	85,5	14,5
AM	Ti5Mn	95,7	4,3	95,6	4,4
	Ti10Mn	89,8	10,2	90,1	9,9
	Ti17Mn	83,5	16,5	84,2	15,8

#### 2. 4. 2. Estudio de la resistencia frente a la corrosión

Los valores promedios del potencial a circuito abierto (OCP) se presentan en la tabla 2.11. Las aleaciones que presentan el valor OCP más bajo, Ti5Mn y Ti10Mn de AM, indican un mal comportamiento a corrosión pudiendo sufrir una disolución activa.

**Tabla 2.11.** Valores promedio y desviación estándar del OCP.

		Muestra	OCP (V)
ME		Ti5Mn	-0,18 ± 0,03
		Ti10Mn	-0,17 ± 0,05
		Ti17Mn	-0,09 ± 0,05
AM		Ti5Mn	-0,55 ± 0,03
		Ti10Mn	-0,51 ± 0,05
		Ti17Mn	-0,05 ± 0,04



**Figura 2.13.** Curvas potenciodinámicas de las aleaciones estudiadas

Las curvas potenciodinámicas obtenidas se muestran en la figura 2.14, donde se distinguen tres diferentes dominios de potencial. El primero es la región catódica, en el que la densidad de corriente se debe a la reducción del agua y de oxígeno del electrolito. En segundo lugar, la zona en la que la densidad de corriente cambia de signo, es la transición catódica-anódica. Por último, el dominio pasivo, región en la que se formará una capa pasiva de óxido en la superficie de la muestra. Al comparar las curvas obtenidas, se observa la clara diferencia entre las curvas de AM y las de ME, presentando las últimas un comportamiento mucho más noble.

**Tabla 2.12.** Valores del potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ), resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y velocidad de corrosión ( $V_c$ ), obtenidos de las curvas potenciodinámicas y las ecuaciones propuestas en la planificación

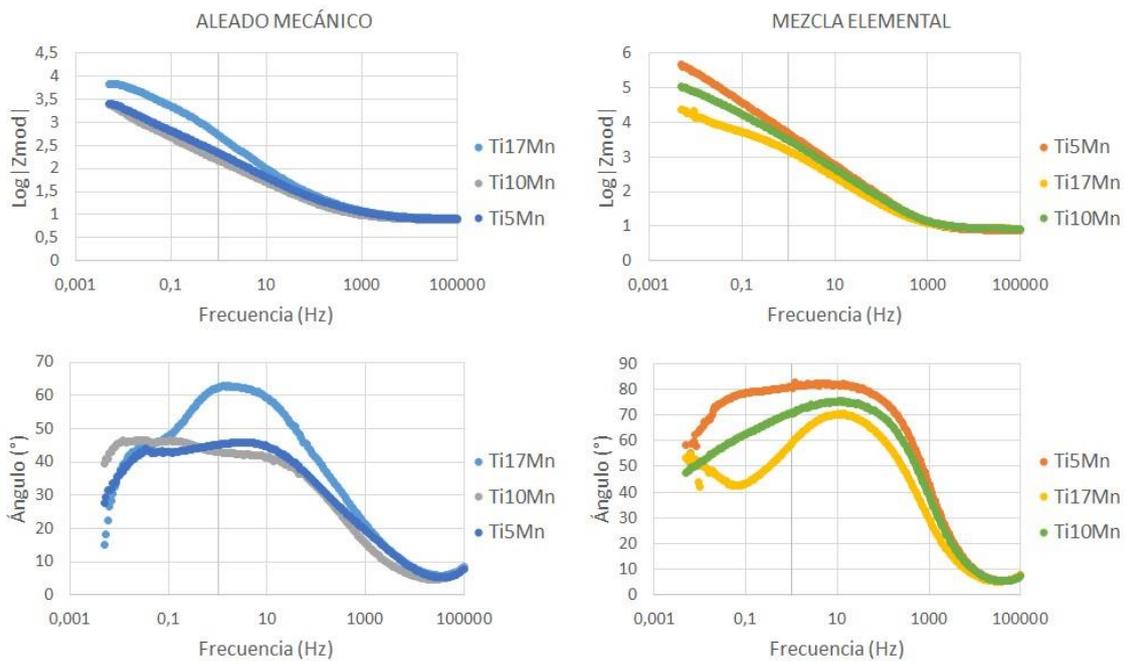
		$E_{corr}$ (V)	$I_{corr}$ (A)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$V_c$ ( $\mu\text{m/año}$ )
<b>ME</b>	Ti5Mn	-0,312	$3,47 \cdot 10^{-7}$	235650	3,10
	Ti10Mn	-0,296	$3,55 \cdot 10^{-7}$	218045	3,15
	Ti17Mn	-0,326	$4,43 \cdot 10^{-6}$	31671	39,85
<b>AM</b>	Ti5Mn	-0,690	$4,60 \cdot 10^{-5}$	3071,4	443,57
	Ti10Mn	-0,715	$3,97 \cdot 10^{-5}$	2998,7	383,19
	Ti17Mn	-0,462	$1,78 \cdot 10^{-5}$	6337,6	163,31

Los potenciales de corrosión obtenidos son muy semejantes entre las muestras de ME, de forma que el comportamiento electroquímico es muy similar. En cambio, los parámetros obtenidos para AM muestran claramente un peor comportamiento frente a la corrosión, tal como indica la tabla 2.12. La corriente de corrosión,  $I_{corr}$ , nos permite obtener la velocidad de corrosión,  $V_c$ , en  $\mu\text{m/año}$  con la ecuación 1.1. Los resultados de velocidad de corrosión obtenidos nos indican que la corrosión resultante en las aleaciones Ti5Mn y Ti10Mn de ME es muy lenta. Esto indica que una concentración mayor al 10% en piezas de mezcla elemental presenta un peor comportamiento a corrosión. Sin embargo, las propiedades de las muestras de aleado mecánico frente a la corrosión son mucho peores, presentando velocidades 100 veces mayores.

Los diagramas de Bode para (Figura 2.15) para las piezas de ME, muestran una región de comportamiento más o menos capacitivo con un ángulo de fase cercano a  $-75^\circ$  en un amplio rango de frecuencia, mientras que las muestras de AM presentan un ángulo de fase mucho más bajo.

Los parámetros utilizados para realizar el ajuste, con el circuito equivalente de la figura 2.18 del capítulo de materiales, se recogen en la tabla 2.14. Se han obtenido  $R_s$ ,  $R_{ct}$ , y  $R_1$  para las resistencias,  $CPE_{dl}$  y  $CPE_1$  para los elementos de fase constante y  $nd_1$  y  $n_1$  para los exponentes. Para asegurar un buen ajuste en todos los casos, el valor de chi-cuadrado ( $\chi^2$ ) es del orden de  $10^{-3}$ .

Se observan resistencias de la capa pasiva más altas para ME, al contrario que los elementos de fase constante que tienden a disminuir cuando aumenta la resistencia. Las tendencias mostradas por los valores de la tabla 2.13 son inversas para ambos procesos de fabricación. De esta forma, mientras que en las aleaciones de ME la tendencia en  $CPE_{dl}$  es de aumentar con el incremento del contenido en manganeso, para AM este valor disminuye al aumentar el contenido en aleante.



**Figura 2.14.** Diagramas de Bode de las muestras de aleado mecánico y mezcla elemental.

**Tabla 2.13.** Resultado del ajuste de los espectros de impedancia utilizando el circuito equivalente de la figura 1.18.

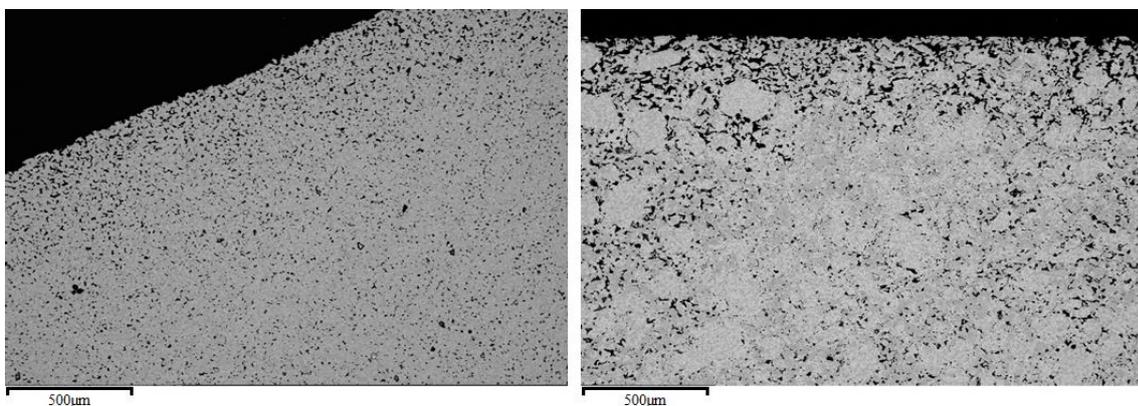
	Aleación	$R_s(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPEd}_1 (\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	ndl	$R_{ct}$	$\text{CPE1} (\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	n1	R1
ME	Ti5Mn	7,6	37,8	0,92	13830	2,0	0,97	375000
		8,2	51,6	0,88	20350	33,3	0,9	170000
		7,9	49,2	0,85	17770	58,6	0,85	110000
	Ti10Mn	8,4	65,4	0,85	25610	51,3	0,9	92000
		8,4	63,3	0,85	17000	38,4	0,85	100610
		7,2	27,4	0,94	1000	2,1	1	511570
	Ti17Mn	8,4	142,6	0,80	7500	632,8	0,95	15841
		7,8	152,3	0,71	8258	383,3	0,93	18000
		7,9	134,11	0,76	9414	168	0,92	36000
AM	Ti5Mn	7,9	1376,7	0,58	860	978,5	0,87	2001
		8,1	1716,7	0,56	1000	1011,6	0,9	3077
		8,3	2695,3	0,51	676,5	1480,2	0,87	1600
	Ti10Mn	7,6	1852,2	0,59	565,9	1628,6	0,9	2600
		8,1	2887,6	0,55	417,7	3277,2	0,93	8000
		7,8	2745,5	0,55	340	386,7	0,93	2200
	Ti17Mn	8,1	527,8	0,69	341	33,0	0,8	23000
		7,8	341,4	0,72	2417	85,1	0,79	6000
		8,6	333,4	0,70	1164	679,2	0,58	4500

### 3. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

La densidad de cada aleación es una característica muy importante a la que se recurre reiteradamente para poder explicar ciertos comportamientos que observamos en el desarrollo experimental del trabajo. La mayor parte de los investigadores relacionan las propiedades mecánicas de sus aleaciones con la densidad o la porosidad de las mismas, obteniendo distintas tendencias lineales que explican las características mecánicas de cada aleación (Oh *et al.*, 2003)(Niinomi, 2008b). Hay que tener en cuenta que la obtención de aleaciones por vía pulvimetalúrgica conlleva una determinada porosidad inherente al proceso. Esto significa que en función de las características del polvo utilizado, la presión de compactación y los parámetros de sinterización, se adquieren unas densidades finales que difieren en mayor o menor medida de las densidades teóricas inicialmente calculadas.

En general, puede verse cierta variación de la densidad de las piezas al aumentar el contenido en Mn en la aleación. Sin embargo, no es tan interesante la influencia del contenido en Mn, sino las diferencias obtenidas entre los distintos procesados del polvo. El contraste entre ambos procesos de fabricación es evidente en los resultados expuestos en la tabla 2.3: la densidad de las muestras de mezcla elemental se encuentra alrededor de un 7% por encima de la densidad de las muestras de aleado mecánico, aunque las muestras de mayor contenido en manganeso parecen tener una densidad final más similar en ambos procesos.

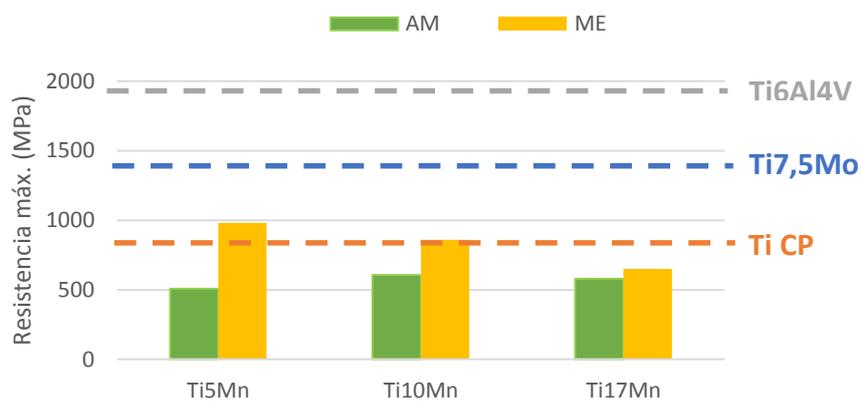
Los valores de contracción no difieren mucho entre ellos. Se observa una contracción mayor para las muestras de mezcla elemental, cuyos valores rondan un 13%, mientras que las contracciones de las muestras de aleado mecánico se encuentran alrededor del 10%. Este efecto de contracción y densificación de las muestras se refleja en las porosidades obtenidas, como se puede ver claramente en figura 3.1, donde se aprecian las diferencias entre las porosidades superficiales de ambos métodos de fabricación.



**Figura 3.1.** Imagen de microscopía electrónica de barrido de las aleaciones Ti5Mn por mezcla elemental (izquierda) y aleado mecánico (derecha).

Por tanto, podemos observar como a pesar de un menor tamaño de polvo, debido a la molienda, y una presión de compactación mayor, las muestras de aleado mecánico tienen una densidad menor a las muestras de mezcla elemental. Este hecho hace evidente la dificultad de compactación de los polvos de aleado mecánico. Las partículas de polvo de aleado mecánico sufren constantes fracturas y soldaduras durante su procesado, por lo que pueden producirse soldaduras entre las partículas que generan microporos en el polvo, dificultando la consolidación de la pieza (Chen, Jones and Miller, 2002).

Del mismo modo, la resistencia y deformación máxima a flexión presenta un claro aumento con el incremento de la densidad en las aleaciones de mezcla elemental, tal como podíamos predecir por otros estudios que indican un descenso de las propiedades mecánicas con el incremento de la porosidad (Li *et al.*, 2014). Observando los resultados obtenidos en los materiales fabricados mediante aleado mecánico, vemos que este proceso fragiliza en gran medida la aleación, dado que es el que mayores resultados de dureza ofrecerá, pero por el contrario presenta una resistencia a flexión más baja. Si estudiamos ahora la influencia del contenido en manganeso de las mismas, la tendencia lineal no es tan clara como en las muestras de mezcla elemental, sino que se han obtenido valores muy similares de los que no se pueden extraer conclusiones tan obvias.



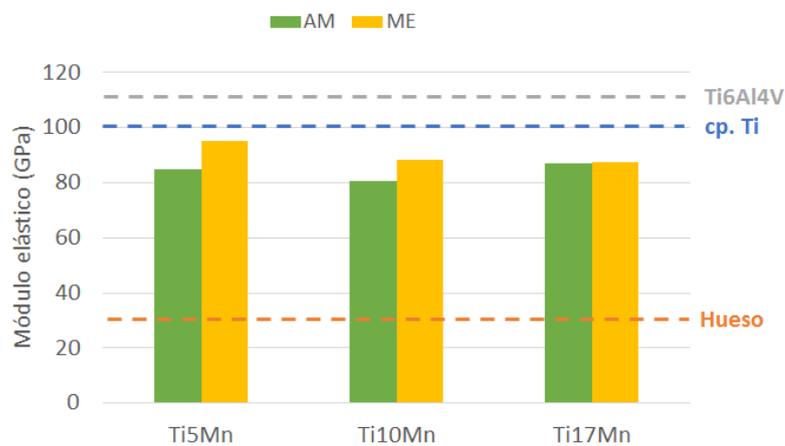
**Figura 3.2.** Representación gráfica de los valores de resistencia máxima obtenida comparados con resultados de cp. Ti, Ti7,5Mo y Ti6Al4V (Ho, Ju and Chern Lin, 1999).

Al comparar los resultados de resistencia máxima de nuestras muestras con respecto a resultados reportados por otros autores (figura 3.2) encontramos que los datos bibliográficos representados son mucho mayores que los obtenidos para las aleaciones pulvimetalúrgicas TiMn. Sin embargo, los valores de resistencia máxima obtenidos se encuentran por encima de la resistencia máxima del hueso (110-184 MPa) (Li *et al.*, 2014) y, en comparación con otras aleaciones médicas como Ti6Al4V de forja (903-1090 MPa) (Bolzoni *et al.*, 2012), aunque siguen su resistencia máxima siga siendo más alta que los valores de resistencia obtenidos, la diferencia es mucho menor que para aleaciones utilizadas en otros sectores.

Todos estos resultados analizados se han calculado a través de las gráficas obtenidas en el ensayo de flexión a tres puntos, en los que observamos una deformación máxima muy similar en todas las muestras, pero grandes variaciones en la energía de deformación almacenada, es decir, gran dispersión de las curvas. Esto es debido a la complejidad de combinar esfuerzos cortantes, de tracción y de compresión en materiales porosos. Por este motivo, aunque podrían obtenerse los módulos de elasticidad a flexión, la gran dispersión que presentarían los resultados impediría que pudieran ser

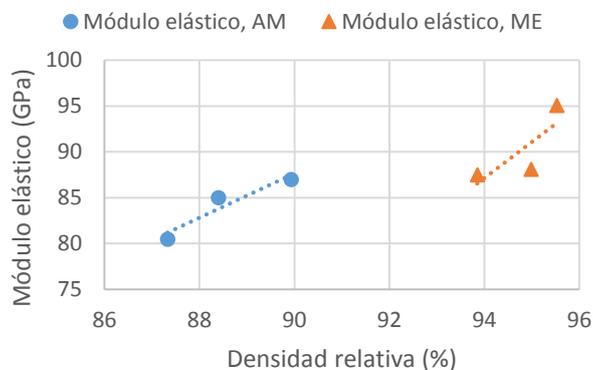
considerados representativos. No obstante, los valores del módulo elástico calculados mediante el ensayo de ultrasonidos presentan una dispersión mucho menor.

La influencia de la adición de manganeso sobre el módulo de Young es más evidente en las muestras de mezcla elemental: puede apreciarse una disminución del módulo elástico al aumentar el contenido en manganeso. Esta reducción ya se predecía en bibliografía por el efecto endurecedor de los elementos betágenos (Guillemot, 2005). Por otra parte, el valor del módulo elástico de las muestras de aleado mecánico, más bajo en comparación con los obtenidos en las muestras de mezcla elemental, vuelve a dar idea del efecto endurecedor de este procesado de los polvos. Evaluando los resultados adquiridos para los diferentes procesos de fabricación, podemos ver como el comportamiento parece cambiar al acercarse a la concentración de la transformación eutéctica, 17,5%.



**Figura 3.3.** Representación gráfica de los valores de resistencia máxima obtenida comparados con resultados de cp. Ti, Ti6Al4V y hueso (Geetha *et al.*, 2009b).

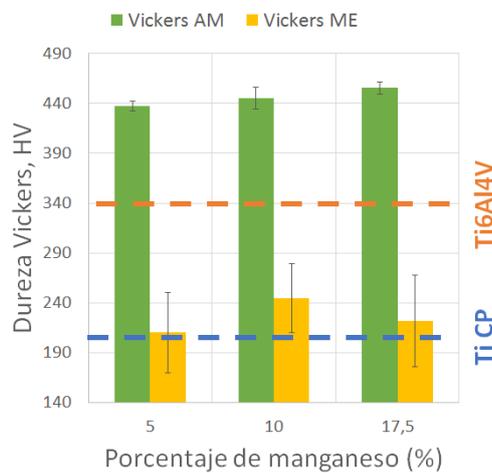
Al comparar el módulo elástico de nuestras muestras con el de otras aleaciones de titanio utilizadas en aplicaciones biomédicas, como cp. Ti o la aleación Ti6Al4V, podemos comprobar que hemos obtenido valores menores. Sin embargo, el módulo elástico obtenido es mayor que el de otras aleaciones  $\beta$ -Ti ya que éstas son, en general, de bajo módulo elástico. A pesar de ello, tal como muestra la figura 3.3, el módulo del hueso se encuentra muy por debajo del conseguido para las aleaciones TiMn e incluso del valor de las aleaciones de bibliografía.



**Figura 3.4.** Representación gráfica de los módulos de elasticidad obtenidos en función de la densidad relativa

Al representar el modulo elástico de las aleaciones frente a su densidad relativa (figura 3.4.) se aprecia el incremento conjunto de ambos valores. A pesar de que tanto las aleaciones de aleado mecánico como las de mezcla elemental parecen aumentar de la misma manera en función a la densidad relativa (son más o menos paralelas), se observa un ligero desplazamiento entre ambos procesos de fabricación debido a la microestructura obtenida en ambos, el tamaño de grano y la forma del grano.

En cuanto a la dureza de las aleaciones, se sabe que el manganeso es un elemento de aleación con una alta capacidad de fortalecimiento de la solución sólida (Nutting, 1977). Por lo tanto, un contenido creciente de Mn conduce a una mayor dureza de Vickers. Por otro lado, sabemos que el tamaño y la forma de grano son variables directamente relacionadas con la dureza del material, por lo que volviendo a la figura 3.4 observamos la influencia de una microestructura más equiaxial en el aleado mecánico frente a una microestructura más acicular en la mezcla elemental. Tal como se predecía por los resultados comentados anteriormente, se comprueba que las muestras de aleado mecánico presentan el valor más alto de dureza.



**Figura 3.5.** Representación de los valores de dureza obtenidos con respecto a la dureza de Ti CP y la aleación Ti6Al4V (Rocha *et al.*, 2006).

Evaluando los resultados obtenidos para las diferentes aleaciones de mezcla elemental, puede verse en la figura 3.5 como los valores para aleado mecánico de TiMn y para la aleación Ti6Al4V quedan muy por encima. Sin embargo, L. Bolzoni et al. en su estudio evalúa las características mecánicas de las aleaciones pulvimetalúrgicas Ti6Al4V y Ti3Al2,5V en función de distintas temperaturas de sinterización, en el cual podemos ver que los resultados tanto de dureza como de resistencia a flexión obtenidos para una temperatura de sinterización de 1000°C son equiparables a los obtenidos para nuestras aleaciones TiMn (Bolzoni *et al.*, 2012).

Se concluye pues, que a pesar de que el manganeso presenta cierto efecto endurecedor en las aleaciones, las principales diferencias de las características mecánicas vienen dadas por las diferencias microestructurales producidas por ambos procesos de fabricación. Al tener el manganeso una temperatura de fusión de 1240°C, las muestras tuvieron que ser sinterizadas a una temperatura menor para evitar problemas de difusión. Es posible que la sinterización a 1000°C, cuando normalmente la sinterización de las aleaciones de titanio se realiza a temperaturas en torno a 1200°C, produzca una reducción de las propiedades mecánicas con respecto a las aleaciones de la bibliografía.

Por lo que respecta a la microestructura, podemos observar, en primer lugar, las diferentes distribuciones obtenidas en la figura 2.4. Los granos de las muestras de aleado mecánico presentan formas tendentes a equiaxiales y un tamaño medio que parece descender al aumentar la concentración en manganeso. Por otro lado, en las aleaciones de mezcla elemental se aprecia un aumento del tamaño de grano a mayores concentraciones de manganeso, apreciándose distribuciones de granos más afinadas y aciculares para las concentraciones más bajas y granos más equiaxiales al acercarse a la composición eutéctica.

De alguna forma la adición de manganeso presenta una tendencia a aumentar el tamaño de grano de las aleaciones de mezcla elemental, como puede verse en la tabla 2.7. Esto puede ser debido a que los precipitados  $\alpha$  en el borde de los granos  $\beta$  bloquean el crecimiento de grano, y por tanto un porcentaje de fase  $\alpha$  menor conllevará un tamaño de grano mayor, confirmando la tendencia a crecer el grano con la estabilización de la fase  $\beta$  (Lütjering and James C Williams, 2007).

Resulta evidente la diferencia entre la forma de los granos de cada microestructura obtenida, pero además se observa fácilmente otra diferencia fundamental: la existencia de precipitación intragranular en las aleaciones de mezcla elemental. Estas agujas de fase  $\alpha$  que crecen en el interior de los granos  $\beta$  se nuclean a partir de la fase  $\omega$  (Motyka *et al.*, 2014), para las cuales se han encontrado las relaciones de orientación  $(110)_\alpha // (0001)_\alpha$  y  $[111]_\beta // [11-20]_\beta$  (Furuhara *et al.*, 1996), como se demostraba en la figura 2.10. Sin embargo, esta relación no se cumple entre los granos de las aleaciones de aleado mecánico, tal como se muestra en la figura 2.11, ya que el precipitado de borde de grano nuclea de forma distinta y con una relación de orientación diferente.

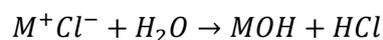
Como podemos conocer por la bibliografía, el titanio se oxida espontáneamente creando una capa pasiva cuyas propiedades físicas y químicas son determinantes en la liberación de iones y la velocidad de corrosión (Landolt, 2007). La interacción de los fluidos corporales con esta capa de óxido puede provocar una liberación de iones que alteraría localmente el pH, la presión parcial de oxígeno y, como consecuencia, acabaría alterando el metabolismo celular (Elagli, Traisnel and Hildebrand, 1993)(Liu, Chu and Ding, 2005). El objetivo de esta fase de caracterización química ha sido investigar el efecto de los cambios en la microestructura producidos por los distintos procesos de fabricación y las distintas concentraciones de manganeso. La comparación con los resultados bibliográficos es muy complicada debido a la gran variabilidad en las condiciones experimentales que afectan a los resultados de cada ensayo, por lo que los valores obtenidos sirven principalmente para comparar las distintas muestras entre sí.

La liberación de iones metálicos produce reacciones alérgicas que pueden convertirse en graves problemas para el cuerpo humano, desde problemas renales hasta cáncer. Sin embargo, la bibliografía sobre la toxicidad del titanio es más bien escasa, y casi todas las conclusiones reportadas se reducen a posible toxicidad hematológica y metabólica. Dentro de este limitado grupo de artículos, podemos encontrar algunos autores que mencionan posibles efectos negativos en el organismo debidos a la concentración de iones titanio que podrían inducir al fallo del implante (Lalor *et al.*, 1991)(Kwon *et al.*, 2000)(Mine *et al.*, 2010). Aunque los posibles efectos citotóxicos del titanio no estén demostrados y su efecto se considere no citotóxico, en comparación con otros iones metálicos como el  $\text{Co}^{+2}$  o  $\text{Cr}^{+3}$  (Sun, Wataha and Hanks, 1997), es importante conocer el comportamiento en liberación de iones del biomaterial y si es posible, estudiar de qué forma se podría mejorar.

En cuanto al manganeso, el límite de concentración relacionado con la aparición de enfermedades como el Parkinson, es de 20µg/L en sangre (Pallas and Camacho, 2017). Las concentraciones encontradas en el electrolito para nuestras muestras, son superiores a este límite. Sin embargo, estas concentraciones se producen tras 730 horas de ensayo, que se equivalen a 20 años de implantación, por lo que las concentraciones de manganeso en sangre serían menores gracias a los mecanismos de excreción de manganeso. La presencia de manganeso en el cuerpo suele desaparecer rápidamente, motivo por el cual aunque el VLB del manganeso sea de 20µg/L en sangre, la ingesta diaria estimada de manganeso es de 2-5mg (Schroeder, Balassa and Tipton, 1966).

Fernandes et al. reportan que la superficie de sus aleaciones de TiMn antes y después de la inmersión en el electrolito se encuentran en estado de oxidación Ti(IV), que forma TiO<sub>2</sub> (Fernandes *et al.*, 2015). Esta capa de óxido interactúa con el electrolito, alterándose la composición y características de la misma. En el caso del ensayo de liberación de iones, el medio utilizado fue saliva artificial Fusayama modificada, que presenta una composición y un pH desfavorable para la capa pasiva protectora. Compuestos de la saliva artificial Fusayama como el fosfato, serán adsorbidos por la capa de óxido TiO<sub>2</sub> e incorporados a la misma (Connor and McQuillan, 1999), modificando y dañando sus propiedades protectoras. Así mismo, la bibliografía también confirma la influencia negativa de los iones flúor en el comportamiento químico del titanio puro y de la aleación Ti6Al4V (Toumelin-Chemla, Rouelle and Burdairon, 1996)(Schiff *et al.*, 2002).

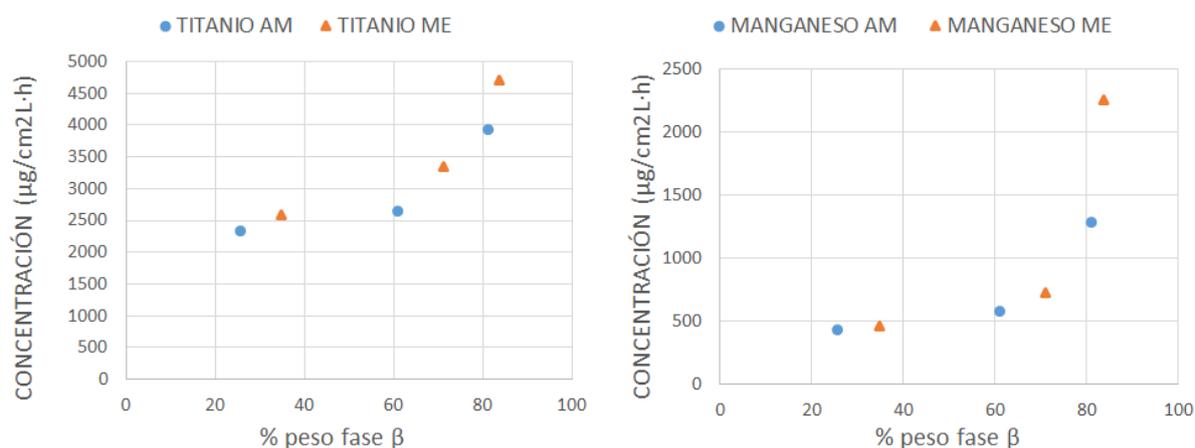
Por otro lado, el comportamiento del ensayo de resistencia a la corrosión depende en gran medida del electrolito NaCl 1M. Cuando la capa pasiva se daña, si por ejemplo existe una zona de corrosión preferente, tarda un tiempo en reconstruirse. Mientras, el metal se disuelve generando iones metálicos (M<sup>+</sup>), en nuestro caso:



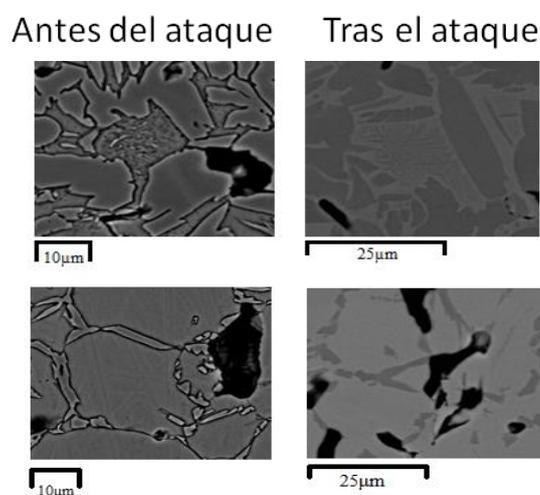
El medio se acidifica simultáneamente debido a la adherencia del oxígeno en estas zonas de corrosión preferente. Esta situación genera un quebrantamiento progresivo de la película pasiva, que conduce posteriormente a una rápida aceleración del proceso de corrosión local (Elagli, Traisnel and Hildebrand, 1993).

El comportamiento de las muestras en el ensayo de liberación de iones se debe analizar tras la consideración de varios factores. En primer lugar, el área específica. El área expuesta es indiscutiblemente proporcional a la concentración de los iones liberados. Este primer factor engloba tanto la porosidad del material como la superficie específica atacada. De esta forma, los resultados obtenidos en el ensayo (tabla 2.9) dependen del área de la muestra expuesta al electrolito, por lo que es necesario dividir la concentración correspondiente entre el área ensayada de cada muestra. El estado de la superficie de la muestra también será un factor condicionante del ensayo, o lo que es lo mismo: la capa de óxido superficial y el tipo de procesado de las aleaciones (en nuestro caso, aleado mecánico o mezcla elemental). Dos características que dependen íntimamente del procesado de las aleaciones son el tamaño de grano y la distribución de las fases microestructurales. Por este motivo, se observa claramente una diferencia entre los valores de las concentraciones de iones liberados por las aleaciones de mezcla elemental y las de aleado mecánico, con diferencias de entre 0,2-0,8 mg.

La preparación metalográfica previa al ensayo, permite la reproducibilidad del mismo y, además, trata de evitar la presencia de defectos y rugosidades que pudieran actuar de forma preferente en la liberación de iones. Sin embargo, a pesar de la preparación previa de la superficie de las muestras, la fase  $\beta$  ha sido atacada preferentemente. Esto significa, que al ser el manganeso un elemento betágeno, un aumento de concentración de manganeso produce un aumento de la liberación de iones. Se aprecia una relación prácticamente exponencial al representar la concentración de iones liberados y el porcentaje de fase beta presente en la aleación (figura 3.6).



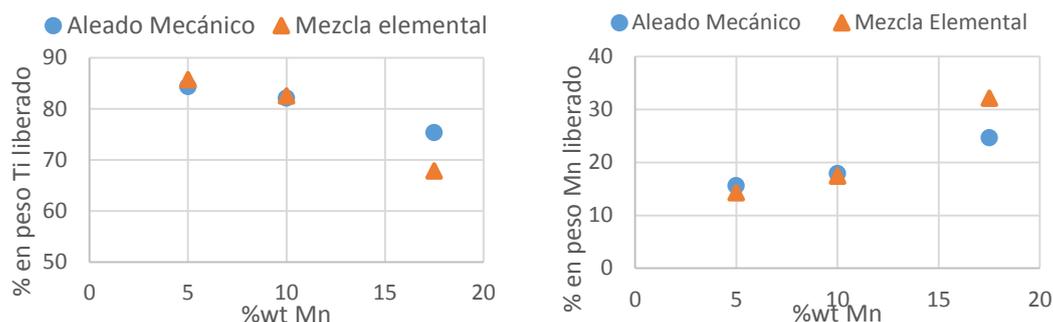
**Figura 3.6.** Porcentaje en peso de los iones liberados por las aleaciones de los distintos procesos de fabricación.



**Figura 3.7.** Comparativa mediante SEM de las microestructuras obtenidas antes y después de la liberación de iones.

Los análisis de EDS realizados en microscopía electrónica, como podemos ver en la tabla 2.10, pueden darnos una idea de la acción del ataque químico en las muestras al comparar la distribución de las fases antes y después del ensayo. Sin embargo, son las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido las que nos muestran, de forma mucho más clara, la reducción en masa sufrida por las zonas  $\beta$ . Se observa la aparición de una especie de relieve entre ambas fases presentes, como muestra la figura 3.7.

Al comparar el porcentaje en peso de los elementos de cada aleación con el porcentaje de los iones liberados, tal como se muestra en la tabla 3.1, podemos observar que la cantidad de iones liberados difiere entre un 10% y un 6% de la concentración de la aleación en sí. Además tal como muestra la figura 3.8, la proporción de iones liberados de cada elemento aumenta, en el caso del manganeso, y disminuye, en el caso del titanio, de forma lineal. Los valores del porcentaje en peso de los iones liberados de cada compuesto nos muestran la relación entre cantidad de iones Mn y Ti liberados para cada aleación. Esta sinergia producida por el manganeso puede ser la causante de que la fase  $\beta$  sea una zona de liberación de iones preferencial.

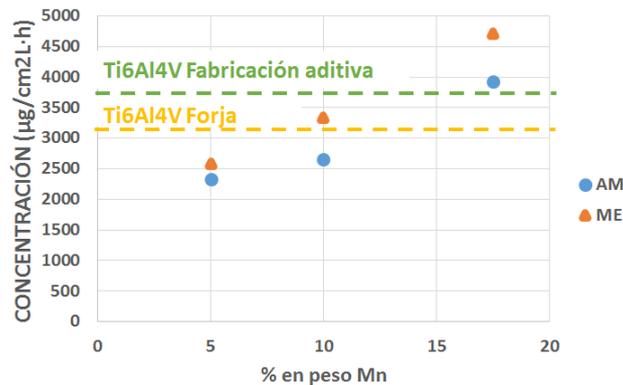


**Figura 3.8.** Porcentaje en peso de los iones liberados por las aleaciones de los distintos procesos de fabricación.

**Tabla 3.1.** Porcentaje en peso de los iones liberados de cada componente de cada aleación.

		% en peso de iones liberados	
		Ti %	Mn %
ME	Aleación		
	Ti5Mn	85,7	14,2
	Ti10Mn	82,5	17,5
AM	Ti17Mn	67,9	32,1
	Ti5Mn	84,4	15,6
	Ti10Mn	82,1	17,9
	Ti17Mn	75,4	24,6

Finalmente, se tienen en cuenta algunos resultados para la aleación modelo Ti6Al4V en las mismas condiciones de ensayo (Ariadna, 2018). Podemos ver en la figura 3.9 como los valores de la concentración de iones liberados son similares para todos los casos, excepto Ti17Mn de mezcla elemental, e incluso mayores para las de menor contenido en manganeso. Se concluye pues, que las concentraciones resultantes de los iones metálicos no superan los valores límites perjudiciales y además, son equiparables a las concentraciones obtenidas por la aleación Ti6Al4V. Por este motivo, aunque se requieran posteriores análisis y estudios más detallados (in vitro e in vivo) con distintos tratamientos de las aleaciones o distintos recubrimientos superficiales, queda demostrado el potencial de esta aleación para su posible uso biomédico.



**Figura 3.9.** Representación de los valores de liberación de iones de titanio obtenidos con respecto a los de la aleación Ti6Al4V.

Los ensayos de corrosión realizados completan la caracterización del comportamiento químico de nuestras aleaciones. La aplicación de técnicas potenciodinámicas y potencioestáticas son muy comunes a la hora de evaluar el comportamiento frente a la corrosión de distintos materiales (Vasilescu *et al.*, 2009)(Kim *et al.*, 2016). En primer lugar, las curvas de OCP (Figura 2.13) nos dan una idea sobre la resistencia a la corrosión y el comportamiento de las aleaciones probadas. De esta manera, se observa que las aleaciones con mayor contenido en Mn presentan un comportamiento más noble que el resto. En cambio, los resultados a circuito abierto de las piezas de aleado mecánico con una baja concentración de Mn muestran un mal comportamiento frente a la corrosión, con valores de OCP cercanos a -0,5V. El potencial de circuito abierto se usa como un criterio para el comportamiento de corrosión. Este enfoque es cualitativo y sigue siendo insuficiente para un análisis completo, ya que depende de las condiciones experimentales, particularmente la composición del electrolito, la temperatura y el estado de la superficie del metal (Wagner and Traud, 2006).

La resistencia a la corrosión de las muestras se evalúa mediante las curvas de polarización obtenidas. De esta forma, se obtuvieron los valores de  $E_{corr}$ ,  $I_{corr}$  y  $R_p$ , los cuales nos muestran las diferencias entre los distintos métodos de fabricación y la concentración de Mn de cada aleación. Evaluando los resultados obtenidos para las aleaciones de mezcla elemental, se observa que las diferencias entre los valores de Ti5Mn y Ti10Mn son mínimas, presentando cierta disminución de las propiedades para la aleación Ti17Mn. Sin embargo, encontramos una tendencia más lineal del comportamiento a corrosión unido al aumento del contenido en Mn para aleado mecánico. Comparando con otras publicaciones de estudios electroquímicos, encontramos que en el comportamiento frente a corrosión para aleaciones con una microestructura  $\alpha+\beta$ , la fase  $\beta$  permanece prácticamente intacta mientras la fase  $\alpha$  se corroe de forma preferente (Nishimura, 2016)(Tomashov *et al.*, 1974).

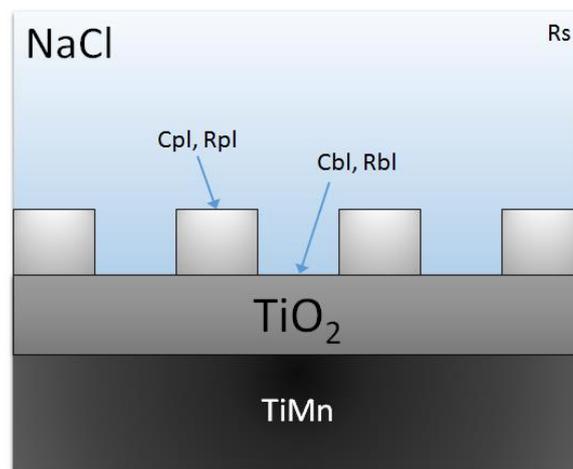
La resistencia a la polarización ( $R_p$ ) representa el grado de protección de la capa pasiva superficial de las aleaciones. Cuanto mayor sea el valor de  $R_p$ , mayor será la resistencia a la corrosión. Para materiales altamente resistentes a la corrosión, se alcanzan valores del orden de  $10^6 \Omega$  (Mareci *et al.*, 2007). Los resultados obtenidos para  $R_p$  (tabla 2.12) nos muestran que las únicas aleaciones que tienen un valor comparable a  $10^6 \Omega$  son Ti5Mn y Ti10Mn de mezcla elemental. Cuando se incrementa el contenido de manganeso en las aleaciones de ambos procesos de fabricación, se produce un aumento de la resistencia de la capa pasiva, excepto para la aleación de Ti17Mn de mezcla elemental cuyas propiedades frente a la corrosión disminuyen en gran medida. Aunque los comportamientos de las

aleaciones Ti17Mn de ambos procesos de fabricación parecen acercarse, existe una diferencia del 20% entre los valores de ambas resistencias a la disolución pasiva.

Respecto a la microestructura de las muestras, se ha observado que el proceso de fabricación puede variar la distribución de fases, la porosidad, el tamaño y la forma de los granos. Dalmau et. al estudian el comportamiento electroquímico de las aleaciones Ti6Al4V de forja y pulvimetalúrgicas (Dalmau *et al.*, 2013), en el cual obtiene una mayor resistencia a la corrosión electroquímica para el material de origen pulvimetalúrgico. Esto demuestra que la porosidad inherente a este proceso de fabricación no significa una reducción de las propiedades frente a corrosión. Sin embargo, cuando la porosidad presenta valores más elevados, como nuestras muestras aleado mecánico que poseen alrededor de un 10% de porosidad, el comportamiento a corrosión puede empeorar (Fojt, Joska and Málek, 2013), explicando los resultados obtenidos.

Como cabía esperar, las aleaciones de mezcla elemental obtienen una menor densidad de corriente de corrosión con respecto a las de aleado mecánico. Comparando los resultados obtenidos por Ji-Woo Kim et. al para muestras de TiMn de fundición (Kim *et al.*, 2016), y aunque los valores que se presentan en este artículo sean difícilmente comparables a los nuestros debido a las diferentes condiciones de los ensayos, vemos que los valores de  $E_{corr}$  obtenidos para nuestras muestras de TiMn son menores que los que obtiene para el Ti CP, demostrando un mejor comportamiento al añadir Mn a la aleación.

Al calcular la velocidad de disolución pasiva, vuelven a observarse las grandes diferencias entre aleado mecánico y mezcla elemental. La mayor velocidad de corrosión se presenta para la aleación de Ti5Mn de AM, con un valor medio de 267,43  $\mu\text{g/año}$ , mientras que para las aleaciones Ti5Mn y Ti10Mn de mezcla elemental se contemplan valores mucho más interesantes para su uso biomédico, 3,10  $\mu\text{g/año}$  y 3,15  $\mu\text{g/año}$  respectivamente.



**Figura 3.10.** Esquema de la capa de óxido modelizada con el circuito equivalente.

La capa de óxido formada por el titanio sumergido en una solución acuosa presenta una estructura de dos capas compuesta por una capa interior compacta y una capa exterior porosa, tal como han indicado anteriormente otros autores (Lavos-Valereto *et al.*, 2004). Para modelizar el comportamiento de esta capa porosa mediante circuitos eléctricos equivalentes muchos autores utilizan un circuito simple, normalmente por la simplicidad de interpretación (González and Mirza-Rosca, 1999)(Cheng and Roscoe, 2005). Otra opción también recurrente, es la de usar un circuito equivalente en paralelo

con las constantes de tiempo, como el propuesto en esta investigación, para modelar los efectos que se presentan en el carácter doble de la capa de óxido (Lavos-Valereto *et al.*, 2004), tal como se muestra en la figura 3.10. Aunque este ensayo se haya realizado a temperatura ambiente, el comportamiento de esta doble capa pasiva será el mismo a 37°C, como se demuestra en otros estudios sobre la aleación Ti6Al7Nb (Costa and Wolynec, 2002).

Los resultados del EIS de las muestras de ME exhiben un comportamiento capacitivo (lo que indica una alta resistencia a la corrosión) con ángulos de fase alrededor a  $-85^\circ$  en un amplio rango de frecuencias y una alta impedancia a bajas frecuencias. En cambio, los valores para AM muestran unos ángulos de fase alrededor de  $-40^\circ$ , característico de un proceso de difusión (Vasilescu *et al.*, 2009).

De acuerdo con el circuito equivalente propuesto, la capa interna compacta muestra valores de resistencia (R1) significativamente mayores que los asociados a la capa pasiva porosa (Rdl) como puede verse en la tabla 2.13. Esto quiere decir que la protección superficial de la capa pasiva se debe principalmente a la capa interna compacta. Por otro lado, el valor del ajuste “n” corresponde al grado de dispersión y se atribuye a la falta de homogeneidad de la superficie. Los valores del exponente n1 en las muestras de mezcla elemental son aproximadamente 1, por lo que se puede decir que CPE1 se comporta de manera similar a un condensador puro. En cambio, los valores de n1 son menores que los de ndl, mostrando un comportamiento menos capacitivo por una mayor heterogeneidad o rugosidad de la capa externa. Para las muestras de aleado mecánico, los valores de los exponentes son, en general, más bajos de 0,75. Estos valores de n junto con la disminución de la resistencia R1, indican un proceso de difusión de la capa pasiva.

El grosor de la película pasiva viene dado por la ecuación (3.1) (Greene, 2005) Donde d es el espesor de la película,  $\epsilon$  la constante dieléctrica de la película pasiva,  $\epsilon_0$ , la permitividad del espacio libre y C es la capacitancia de la película pasiva. Para simplificar cálculos, consideraremos  $1/C$  como parámetro para comparar los distintos espesores obtenidos ya que es directamente proporcional al grosor de la película pasiva.

$$d = \frac{\epsilon\epsilon_0}{C} \quad (3.1)$$

Consecuentemente, podemos comparar el grosor de las capas pasivas formadas. Evaluando los resultados de  $1/CPEdl$  y  $1/CPE1$  para las diferentes aleaciones procesadas, se concluye que las aleaciones Ti5Mn y Ti10Mn de mezcla elemental presentan un grosor mucho mayor de la doble capa pasiva, de forma que podría decirse que ofrecen unos resultados prometedores en cuanto al comportamiento frente a la corrosión. Merece la pena señalar que CPE1 y Cdl, exceptuando alguna muestra ya sea por peor ajuste o peor comportamiento durante el ensayo, tienen valores más o menos cercanos.

Teniendo en cuenta el modelo de comportamiento de la capa pasiva, puede atribuirse una buena capacidad de osteointegración a la presencia de esa capa porosa externa. Se considera la posibilidad de que al implantar una aleación de titanio las células óseas puedan ocupar los poros de la película pasiva, facilitando la adhesión entre el implante y el hueso. Esta suposición se debe a que la adhesión de la aleación dentro del cuerpo, llamada anclaje del implante, ha resultado ser más eficaz debido a una superficie de contacto aumentada y no uniforme (Li *et al.*, 2004).

## 4. CONCLUSIONES

El objetivo general de este trabajo ha sido la obtención pulvimetalúrgica mediante aleado mecánico y mezcla elemental de la aleación Ti-Mn para evaluar sus posibilidades dentro del campo de la biomedicina. El análisis y discusión de los resultados adquiridos sobre este objetivo principal nos permiten presentar las siguientes conclusiones:

En primer lugar, se concluye que la vía pulvimetalúrgica de mezcla elemental y aleado mecánico, compactación y sinterización de polvos ha permitido la obtención de las aleaciones Ti<sub>x</sub>Mn para su posterior caracterización. Los distintos métodos de procesado de los polvos han resultado adecuados para la obtención de los materiales investigados y la comparación de sus propiedades.

El diferente contenido en manganeso no presenta diferencias apreciables en las propiedades de las aleaciones, sino más bien estas dependen derivadas del método de fabricación empleado. Tanto las muestras de mezcla elemental como las de aleado mecánico confirman el gran efecto betágeno del manganeso, presentando microestructuras con menor porcentaje de fase  $\alpha$  al aumentar el contenido en aleante.

La densidad de los materiales obtenidos ha resultado fundamental para la caracterización de la aleación. La densidad de las piezas de aleado mecánico ha resultado ser en torno a un 7% menor a la densidad de las piezas de mezcla elemental. Esto implica que es necesario optimizar este procesado para piezas con aplicación médica, ya que aunque las muestras de aleado mecánico han presentado una menor liberación de iones, su baja resistencia a la corrosión deja en evidencia su posible uso médico.

Los ensayos de caracterización realizados nos han permitido realizar un estudio comparativo con las aleaciones convencionales T6Al4V y Ti CP. Para las aleaciones Ti5Mn y Ti10Mn de mezcla elemental, la resistencia a flexión (981-858 MPa) y la dureza (244- 210 HV) de las aleaciones fabricadas mediante son comparables al titanio comercialmente puro (Ti CP) y, además, presentan un módulo elástico de 95-88 GPa, algo más bajo que el de las aleaciones referentes. Se ha demostrado que estas aleaciones presentan una capa de óxido porosa que podría tener grandes beneficios para la osteointegración y biocompatibilidad del material. Con estos medios se ha demostrado además que un alto contenido en Mn empeora el comportamiento químico de la aleación.

La utilización del manganeso como elemento aleante del titanio ha mostrado capacidades posibles, pero aunque los ensayos realizados presenten la posible aplicación biomédica de las aleaciones aleaciones con un 5% y 10 % de masa Mn en las muestras de mezcla elemental, se deben realizar posteriores estudios más en profundidad sobre su capacidad osteointegradora y biocompatibilidad con cultivos in vitro.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

Bolzoni, L. *et al.* (2012) 'Mechanical behaviour of pressed and sintered titanium alloys obtained from master alloy addition powders', *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 15, pp. 33–45. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.05.019>.

Chen, Y. L., Jones, A. R. and Miller, U. (2002) 'Origin of porosity in oxide-dispersion-strengthened alloys produced by mechanical alloying', *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33(8), pp. 2713–2718. doi: 10.1007/s11661-002-0393-x.

Cheng, X. and Roscoe, S. G. (2005) 'Corrosion behavior of titanium in the presence of calcium phosphate and serum proteins', *Biomaterials*, 26(35), pp. 7350–7356. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.05.047>.

Connor, P. A. and McQuillan, A. J. (1999) 'Phosphate Adsorption onto TiO<sub>2</sub> from Aqueous Solutions: An in Situ Internal Reflection Infrared Spectroscopic Study', *Langmuir*, 15(7), pp. 2916–2921. doi: 10.1021/LA980894P.

Costa, I. and Wolyneć, S. (2002) 'The Electrochemical Behavior of Ti-6Al-7Nb Alloy with and without Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coating in Hank ' s Solution', pp. 664–670. doi: 10.1002/jbm.10351.

Dalmau, A. *et al.* (2013) *Influence of fabrication process on electrochemical and surface properties of Ti-6Al-4V alloy for medical applications*, *Electrochimica Acta*. doi: 10.1016/j.electacta.2013.01.155.

Elagli, K., Traisnel, M. and Hildebrand, H. F. (1993) 'Electrochemical behaviour of titanium and dental alloys in artificial saliva', *Electrochimica Acta*, 38(13), pp. 1769–1774. doi: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(93\)85075-A](https://doi.org/10.1016/0013-4686(93)85075-A).

Fernandes, P. *et al.* (2015) 'Acta Biomaterialia Microstructures , mechanical properties and cytotoxicity of low cost beta Ti – Mn alloys for biomedical applications', 26, pp. 366–376.

Fojt, J., Joska, L. and Málek, J. (2013) 'Corrosion behaviour of porous Ti-39Nb alloy for biomedical applications', *Corrosion Science*, 71, pp. 78–83. doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.03.007>.

Furuhara, T. *et al.* (1996) 'Crystallography of grain boundary  $\alpha$  precipitates in a  $\beta$  titanium alloy', *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27(6), pp. 1635–1646. doi: 10.1007/BF02649821.

Geetha, M. *et al.* (2009) 'Ti based biomaterials , the ultimate choice for orthopaedic implants – A review', 54, pp. 397–425. doi: 10.1016/j.pmatsci.2008.06.004.

González, J. E. G. and Mirza-Rosca, J. C. (1999) *Study of the corrosion behavior of titanium of its alloys for biomedical and dental implant applications*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. doi: 10.1016/S0022-0728(99)00260-0.

Greene, N. R. (2005) 'Energy flow for a variable-gap capacitor', *The Physics Teacher*, 43, pp. 340–343.

Guillemot, F. (2005) 'Recent advances in the design of titanium alloys for orthopedic applications', pp. 741–748.

- Ho, W. F., Ju, C. P. and Chern Lin, J. H. (1999) 'Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys', *Biomaterials*, 20(22), pp. 2115–2122. doi: 10.1016/S0142-9612(99)00114-3.
- Kim, J. *et al.* (2016) 'Effect of manganese on the microstructure , mechanical properties and corrosion behavior of titanium alloys', 180, pp. 341–348.
- Kwon, S. Y. *et al.* (2000) 'Titanium Particles Inhibit Osteoblast Adhesion to Fibronectin-coated Substrates'.
- Lalor, P. A. *et al.* (1991) 'Sensitivity to titanium. A cause of implant failure?', *The Journal of bone and joint surgery. British volume*. England, 73(1), pp. 25–28.
- Landolt, D. (2007) *Corrosion and surface chemistry of metals, Materials Today*. doi: 10.1016/S1369-7021(07)70081-0.
- Lavos-Valereto, I. C. *et al.* (2004) 'Electrochemical impedance spectroscopy characterization of passive film formed on implant Ti–6Al–7Nb alloy in Hank's solution', *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 15(1), pp. 55–59. doi: 10.1023/B:JMSM.0000010097.86245.74.
- Li, L. *et al.* (2004) 'Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation', *Biomaterials*, 25(14), pp. 2867–2875. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.09.048>.
- Li, Y. *et al.* (2014) 'New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications', *Materials*, 7(3), pp. 1709–1800. doi: 10.3390/ma7031709.
- Liu, X., Chu, P. K. and Ding, C. (2005) 'Surface modification of titanium , titanium alloys , and related materials for biomedical applications', 47(2004), pp. 49–121. doi: 10.1016/j.mser.2004.11.001.
- Lütjering, G. and Williams, J. C. (eds) (2007) 'Beta Alloys BT - Titanium', in. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, pp. 283–336. doi: 10.1007/978-3-540-73036-1\_7.
- Mareci, D. *et al.* (2007) 'Electrochemical characteristics of titanium based biomaterials in artificial saliva', *Materials and Corrosion*, 58(11), pp. 848–856. doi: doi:10.1002/maco.200704065.
- Mine, Y. *et al.* (2010) 'Impact of titanium ions on osteoblast- , osteoclast- and gingival', 54, pp. 1–6. doi: 10.1016/j.jpor.2009.07.003.
- Motyka, M. *et al.* (2014) *Phase Transformations and Characterization of  $\alpha + \beta$  Titanium Alloys, Comprehensive Materials Processing*. Elsevier. doi: 10.1016/B978-0-08-096532-1.00202-8.
- Niinomi, M. (2008) 'Review article Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications', 1, pp. 30–42. doi: 10.1016/j.jmbbm.2007.07.001.
- Nishimura, T. (2016) 'Effect of Microstructure on the Electrochemical Behavior of Ti-10 Mass % Mn Alloys in High Chloride Solution', *Journal of Materials Engineering and Performance*. Springer US, 25(2), pp. 443–450. doi: 10.1007/s11665-015-1867-5.
- Nutting, J. (1977) 'The physical metallurgy of superalloys and titanium alloys', (January), pp. 474–490.
- Oh, I. H. *et al.* (2003) 'Microstructures and mechanical properties of porosity-graded pure titanium compacts', *Materials Transactions*, 44(4), pp. 657–660. doi: <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.44.657>.

- Pallas, E. and Camacho, T. (2017) 'Uso racional de los biomarcadores en toxicología laboral'.
- Randles, J. E. B. (1947) 'KINETICS OF RAPID ELECTRODE REACTIONS'. doi: 10.1039/DF9470100011.
- Rocha, S. S. da *et al.* (2006) 'Vickers hardness of cast commercially pure titanium and Ti-6Al-4V alloy submitted to heat treatments', *Brazilian Dental Journal*. scielo, 17, pp. 126–129. Available at: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0103-64402006000200008&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-64402006000200008&nrm=iso).
- Schiff, N. *et al.* (2002) 'Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys', 23, pp. 1995–2002.
- Schroeder, H. A., Balassa, J. J. and Tipton, I. H. (1966) 'Essential trace metals in man: Manganese: A study in homeostasis', *Journal of Chronic Diseases*, 19(5), pp. 545–571. doi: [https://doi.org/10.1016/0021-9681\(66\)90094-4](https://doi.org/10.1016/0021-9681(66)90094-4).
- Sun, Z. L., Wataha, J. C. and Hanks, C. T. (1997) 'Effects of metal ions on osteoblast-like cell metabolism and differentiation', 34, pp. 29–37.
- Tomashov, N. D. *et al.* (1974) 'The passivation of alloys on titanium bases', *Electrochimica Acta*, 19(4), pp. 159–172. doi: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(74\)85012-7](https://doi.org/10.1016/0013-4686(74)85012-7).
- Toumelin-Chemla, F., Rouelle, F. and Burdairon, G. (1996) 'Corrosive properties of fluoride-containing odontologic gels against titanium', *Journal of Dentistry*, 24(1), pp. 109–115. doi: [https://doi.org/10.1016/0300-5712\(95\)00033-X](https://doi.org/10.1016/0300-5712(95)00033-X).
- Vasilescu, E. *et al.* (2009) 'Effect of thermo-mechanical processing on the corrosion resistance of Ti6Al4V alloys in biofluids', 51, pp. 2885–2896. doi: 10.1016/j.corsci.2009.08.014.
- Wagner, C. and Traud, W. (2006) "On the Interpretation of Corrosion Processes through the Superposition of Electrochemical Partial Processes and on the Potential of Mixed Electrodes," with a Perspective by F. Mansfeld, *Corrosion*. doi: 10.5006/1.3279894.