



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA BIOMÉDICA

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO
QUÍMICO DE ALEACIONES
PULVIMETALÚRGICAS TI-NB-SI
PARA SU POSIBLE APLICACIÓN
BIOMÉDICA**

AUTOR: ADRIÁN ÁLVAREZ CASTAÑO

TUTOR: VICENTE AMIGÓ BORRÁS

Curso Académico 2018-2019

AGRADECIMIENTOS

Quisiera dar las gracias en primer lugar a mi familia, por haberme soportado durante estos intensos cuatro años, y dicho sea de paso, por no haberme tirado a la calle y haberme dejado parasitarles durante esta segunda carrera.

También se lo agradezco a mis amigos, que a pesar de no haberme visto mucho el pelo durante estos años tampoco me lo han reprochado mucho.

A las amistades que he forjado durante esta carrera de fondo y gracias a las cuales puedo decir que no he perdido la cordura.

A Jenny, Eber y el profesor Paco Segovia por la ayuda desinteresada que me han ofrecido para poder realizar algunas partes de este proyecto.

Por último y no por ello menos importante, a mi tutor Vicente por haberme hecho sentir libre y cómodo durante la realización de este proyecto, por la paciencia que ha tenido conmigo a pesar de los posibles errores de novato que he cometido y por todo lo que me ha enseñado.

RESUMEN

La aleación de Ti6Al4V es la más empleada en la elaboración de prótesis e implantes, sin embargo, el Al y V son elementos citotóxicos. Por ello, diferentes estudios proponen aleaciones ternarias de TiNb como alternativas más inocuas y con mejores propiedades mecánicas y resistencia frente a corrosión. El objetivo de este estudio es desarrollar nuevas aleaciones de TiNbSi mediante pulvimetalurgia y determinar el efecto que tiene la adición del Si en las aleaciones de Ti35Nb. Para ello se caracterizaron microestructural, mecánica y electroquímicamente las aleaciones de Ti35Nb2Si, Ti35Nb4Si y Ti35Nb6Si mediante: difracción de Rayos X, microscopía electrónica, ensayo de dureza Vickers, ensayo de flexión a 3 puntos, medición del módulo elástico mediante Sonelastic, ensayo de corrosión en saliva artificial de Fusayama y ensayo de liberación de iones en saliva de Fusayama con NaF. Los resultados muestran que el Si produce una porosidad no controlada superior al 10% además de una distribución heterogénea e incremento de compuestos intermetálicos de $(Ti,Nb)_3Si$ en detrimento del $Ti\beta$ y $Ti\alpha$. La dureza disminuyó hasta un 50% con el incremento de Si. El módulo elástico mejoró entre un 4,5-7,7% y el de cizalladura entre un 2,5-17,9%. El E_{flex} y R_{max} alcanzaron un máximo con el Ti35Nb2Si para luego disminuir con el incremento de Si y la ϵ_{max} disminuyó entre un 36-50% por la fragilidad de los compuestos intermetálicos. La incorporación de Si empeoró la resistencia frente a la corrosión debido a que los poros actuaron como iniciadores de picaduras y los compuestos de $(Ti,Nb)_3Si$ se comportaron como microceldas galvánicas de sacrificio empeorando el E_{corr} , I_{corr} , V_{corr} y R_p . En la liberación de iones, la adición de un tercer aleante produjo la liberación de Ti y Nb por encima de límites considerados como citotóxicos.

RESUM

L'aleació de Ti6Al4V es la més empleada en l'elaboració de pròtesis e implants, no obstant l'Al i el V son elements citotòxics. Per això, diferents estudis proposen aleacions ternaries de TiNb com alternatives més inoqües i amb millors propietats mecàniques i resistència a la corrosió. L'objectiu d'aquest estudi es desenvolupar noves aleacions de TiNbSi mitjançant pulvimetalurgia i determinar l'efecte que l'adició de Si té en les aleacions de Ti35Nb. Per fer-ho, s'han caracteritzat microestructural, mecànica i electroquímicament les aleacions de Ti35Nb2Si, Ti35Nb4Si y Ti35Nb6Si mitjançant: difracció de Raigs X, microscopia electrònica, assaig de duresa Vicker, assaig de flexió a 3 punts, medició del mòdul elàstic amb Sonelastic, assaig de corrosió en saliva artificial de Fusayama i assaig de liberació d'ions en saliva de Fusayama amb NaF. Els resultats mostren que el Si produeix una porositat no controlada superior al 10% a més d'una distribució heterogènea i increment dels compostos intermetàl·lics de $(Ti,Nb)_3Si$ en detriment del $Ti\beta$ y $Ti\alpha$. La duresa va disminuir fins un 50% amb l'increment de Si. El mòdul elàstic va millorar entre un 4,5-7,7% y el de cizalladura entre un 2,5-17,9%. El E_{flex} i la R_{max} van aconseguir un màxim amb el Ti35Nb2Si per a després disminuir amb l'increment de Si, y la ϵ_{max} va disminuir entre un 36-50% per la fragilitat dels compostos intermetàl·lics. L'incorporació de Si va empeorar la resistència front a la corrosió a causa dels porus que varen actuar com iniciadors de picadures i els compostos de $(Ti,Nb)_3Si$ es varen comportar com microcel·les galvàniques de sacrifici empijorant el E_{corr} , I_{corr} , V_{corr} i R_p . En la lliberació d'ions, l'adició d'un tercer aleant va produir la lliberació de Ti i Nb per damunt des límits establits com citotòxics.

ABSTRACT

Ti6Al4V is the most used alloy in the manufacturing of prothesis and implants, however, Al and V are cytotoxic elements. Thus, different studies propose ternary alloys of TiNb as a harmless alternative with better mechanical properties and corrosion behaviour. The aim of this study is the development of new alloys of TiNbSi with powder metallurgy and establish the effect of the Si on Ti35Nb alloys. For that purpose, microstructure, mechanical properties and corrosion behaviour of Ti35Nb2Si, Ti35Nb4Si and Ti35Nb6Si were characterised through: X-Ray Diffraction, electron microscopy, Vickers hardness test, three-point flexural test, measurement of elastic modulus with Sonelastic, corrosion test in Fusayama's saliva and ion release test in Fusayama's saliva with NaF. The results show an uncontrolled increment of the porosity with values higher than 10% apart from a heterogeneous distribution and growth of the intermetallics compounds of $(\text{Ti,Nb})_3\text{Si}$ at the expense of $\text{Ti}\beta$ and $\text{Ti}\alpha$. Hardness was reduced until 50% with the increasing of Si. The elastic modulus improved between 4,5-7,7% and shear modulus among 2,5-17,9%. E_{flex} and R_{max} achieved a maximum on Ti35Nb2Si but with the increase of Si they decreased, and ϵ_{max} were reduced between 36-50% due to the intermetallic's brittleness. The addition of Si deteriorates their corrosion behaviour because pores acted as pitting corrosion starters and $(\text{Ti,Nb})_3\text{Si}$ behaved as galvanic microcells getting worse the E_{corr} , I_{corr} , V_{corr} y R_p . In relation with ion release test, the addition of a third alloying element made a release of Ti and Nb above cytotoxic thresholds.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	8
1.1. Objetivos	13
2. PLANIFICACIÓN.....	14
2.1. Elaboración de las muestras	14
2.2. Análisis microestructural.....	16
2.2.1. <i>Difracción de Rayos X (XRD)</i>	16
2.2.2. <i>Preparación de las muestras</i>	17
2.2.3. <i>Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)</i>	17
2.3. Caracterización Mecánica	17
2.3.1. <i>Medición de la porosidad</i>	18
2.3.2. <i>Ensayo de dureza</i>	18
2.3.3. <i>Ensayo mediante Sonelastic</i>	19
2.3.4. <i>Ensayo de flexión a tres puntos</i>	19
2.4. Caracterización Electroquímica.....	20
2.4.1. <i>Ensayo de corrosión</i>	20
2.4.2. Liberación de iones	22
3. MATERIAL Y MÉTODOS	23
3.1. Elaboración de las muestras	23
3.2. Análisis microestructural.....	24
3.2.1. <i>Difracción de Rayos X (XRD)</i>	24
3.2.2. <i>Preparación de las muestras</i>	24
3.2.3. <i>Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)</i>	26
3.3. Caracterización Mecánica	26
3.3.1. <i>Medición de la porosidad</i>	26
3.3.2. <i>Ensayo de dureza</i>	27
3.3.3. <i>Ensayo mediante Sonelastic</i>	27
3.3.4. <i>Ensayo de flexión a tres puntos</i>	28
3.4. Caracterización Electroquímica.....	28
3.4.1. <i>Ensayo de corrosión</i>	28
3.4.2. <i>Ensayo de liberación de iones</i>	29

4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	31
4.1.	Análisis de parámetros geométricos.....	31
4.2.	Análisis Microestructural	34
4.2.1.	<i>Difracción de Rayos X (XRD)</i>	34
4.2.2.	<i>Análisis microscópico</i>	36
4.3.	Caracterización Mecánica	39
4.3.1.	<i>Ensayo de dureza</i>	40
4.3.2.	<i>Medición del módulo elástico mediante Sonelastic</i>	41
4.3.3.	<i>Ensayo de flexión a 3 puntos</i>	42
4.4.	Caracterización Electroquímica.....	45
4.4.1.	<i>Ensayo de corrosión</i>	46
4.4.2.	<i>Liberación de iones</i>	55
4.4.3.	<i>Análisis mediante FESEM de las muestras</i>	58
5.	CONCLUSIONES	62
6.	PRESUPUESTO	64
6.1.	Cuadro de precios	64
6.1.1.	<i>Cuadro de precios: Mano de obra</i>	64
6.1.2.	<i>Cuadro de precios: Materiales</i>	65
6.1.3.	<i>Cuadro de precios: Maquinaria</i>	66
6.2.	Cuadro de precios descompuestos	67
6.3.	Mediciones.....	72
6.4.	Presupuesto de ejecución por contrata.....	73
7.	BIBLIOGRAFÍA.....	74

1. INTRODUCCIÓN

La *European Society for Biomaterials* definió en 1991 a los biomateriales como aquellos materiales creados para interactuar con los sistemas biológicos con el objetivo de evaluar, tratar y reemplazar algún tejido o función corporal.

Los procesos degenerativos asociados con el envejecimiento, como por ejemplo la artrosis o el deterioro dental, han impulsado el desarrollo de aleaciones metálicas empleadas en el diseño de prótesis e implantes con el objetivo de sustituir total o parcialmente las articulaciones o piezas dentales dañadas (Geetha et al., 2009).

Por ello, los biometales adquieren especial relevancia en problemas de carácter traumatológico y ortopédico debido a sus excelentes propiedades mecánicas como pueden ser la resiliencia, dureza y resistencia.

Las principales aleaciones empleadas como biomateriales hasta la actualidad han sido los aceros inoxidables, aleaciones base cobalto y aleaciones base titanio, siendo estas últimas las que se estudiarán en este trabajo.

Las aleaciones de base Ti son conocidas especialmente por ser las que mayor resistencia específica presentan y por poseer una excelente resistencia a la corrosión gracias a la formación de una capa pasiva protectora de óxido. (Gil & Planell, 1993). El Ti presenta una transformación alotrópica a 883 °C, donde pasa de una estructura cristalina hexagonal compacta (HCP), o comúnmente conocida como tipo β , a una estructura tipo α donde la estructura cristalina es cúbica centrada en el cuerpo (BCC). La estabilidad de estas dos estructuras a temperatura ambiente dependerá de la cantidad de aleantes tipo α y β que se añada a la aleación, determinando en última instancia su microestructura y propiedades mecánicas y electroquímicas. Una prueba de la influencia de la microestructura en las propiedades mecánicas se encuentra en el mayor módulo elástico que presentan las estructuras cristalinas más compactas como en el caso del Ti α (HCP) respecto a aquellas que están menos compactadas, como el Ti β (BCC) (Kherrouba et al., 2016) (Kolli, 2018).

La creación de aleaciones de Ti permite el control de estas fases y con ello sus propiedades mecánicas y electroquímicas gracias a la combinación de diferentes porcentajes en peso de los aleantes. En el Ti existen dos tipos principales de aleantes, por una parte, están los α -estabilizantes como el Al, el Si el Zr o el Sn, que como su nombre indica se encargan de estabilizar la fase de Ti α mientras que, por otra parte, se encuentra los β -estabilizantes como el Nb, el Mo o el V, encargados de estabilizar la fase de Ti β . La combinación de ambos tipos ofrece un amplio abanico de posibilidades a la hora de obtener aleaciones con diferentes propiedades, siendo de especial interés a nivel biológico las que presentan en su estructura fase β , ya que presentan módulos elásticos más cercanos a los valores del hueso, logrando de este modo una mejor compatibilidad mecánica y evitando el fenómeno de resorción ósea que conduce al fracaso de la prótesis o implante. (Gil & Planell, 1993)

En la industria biomédica, las aleaciones de Ti más empleadas en la elaboración de prótesis e implantes debido a su baja densidad, excelentes propiedades mecánicas, elevada resistencia a la corrosión y biocompatibilidad son las de Ti6Al4V (tipo $\alpha+\beta$). (Geetha et al., 2009)

Sin embargo, la liberación de Al ha sido señalada en diferentes estudios como un factor predisponente a la hora de desarrollar Alzheimer y neuropatías, mientras que el V, además de su baja biocompatibilidad, es tóxico tanto en su estado oxidado como metálico, provocando el desarrollo de osteomalacia. (Geetha et al., 2009) (Shaw & Tomljenovic, 2013)(Suay Llopis & Ballester Díez, 2002)

Elo ha promovido el desarrollo y estudio de nuevas aleaciones con elementos a priori más biocompatibles, menos citotóxicos y que darían lugar a una aleación con menor módulo elástico, como pueden ser las aleaciones de TiNb, donde el Nb sustituye al V como β -estabilizante.

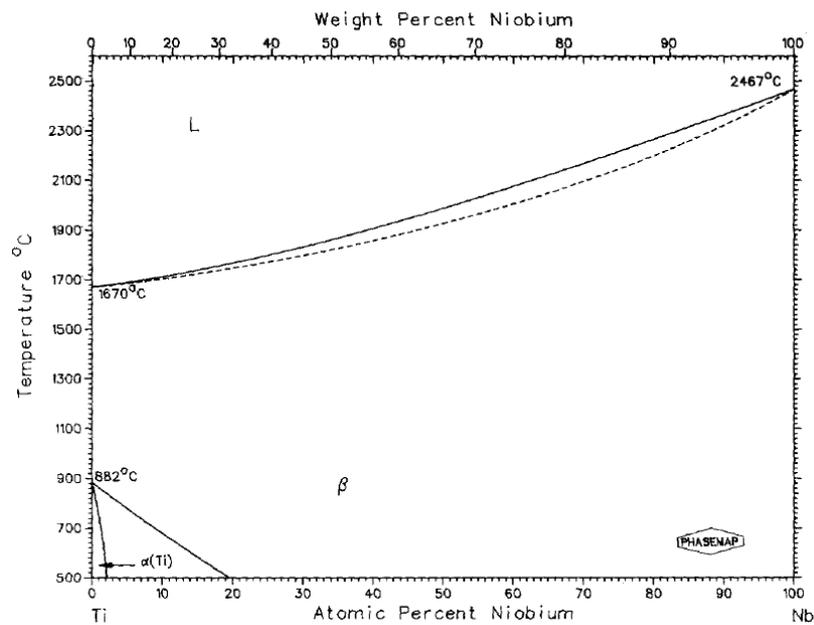


Figura 1.1. Diagrama de fases de la aleación de Ti-Nb. (Murray, 1981)

En este tipo de aleaciones, si se observa la figura 1, contenidos en peso de Nb superiores al 30% aseguran la estabilidad de la fase β a temperatura ambiente facilitando la obtención de un módulo elástico más bajo y por tanto más cercano al del hueso cortical humano favoreciendo de este modo la compatibilidad mecánica de los implantes y prótesis. Asimismo, estas aleaciones presentan una tensión de rotura, tensión de fluencia y microdureza mayores que el Ti CP o el Ti6Al4V en relación a su módulo elástico (Bai et al., 2016)(Guo et al., 2015).

La adición de Nb también supone una mejora en la resistencia a la corrosión del Ti, especialmente en un entorno bucal, pues en el rango de voltajes que se pueden dar en la boca (de -500 mV a 450 mV) la aleación se encuentra protegida por una capa pasiva de óxidos de TiO_2 y Nb_2O_5 . Además, presenta mayor resistencia a la corrosión que el Ti CP en diferentes medios e incluso en medio ricos en flúor (Bai et al., 2016)(Fojt et al., 2015).

La sustitución del V por Nb, el cual es menos citotóxico, disminuye la probabilidad de desarrollar enfermedades por la exposición a iones y óxidos liberados al medio intersticial. Este aspecto es importante pues la adición de aleantes al Ti produce un aumento en la liberación de iones, de modo que una aleación ternaria libera más iones que una aleación binaria, por lo que si estos iones liberados son más biocompatibles tal como se muestra en la figura 2, las complicaciones médicas derivadas de la exposición a los mismos serán menores.

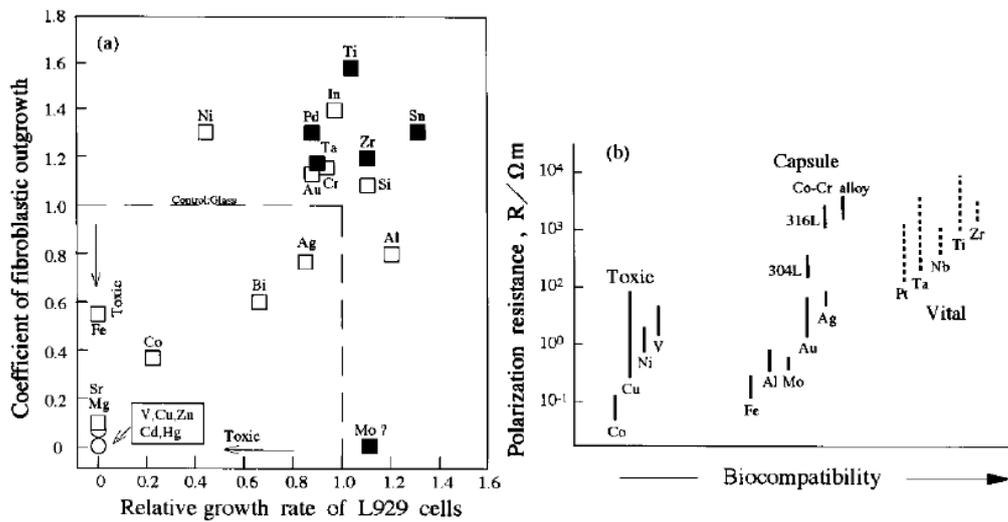


Figura 1.2. Biocompatibilidad de diferentes metales empleados en biomedicina. (Li et al., 2014)

Diferentes estudios destacan la elevada biocompatibilidad del Nb, siendo empleado como recubrimiento en aceros inoxidables para aumentar su interacción con el tejido circundante. Asimismo, la formación de la capa pasiva de óxido en las aleaciones de TiNb se ha mostrado como una inductora de la colonización y proliferación de osteoblastos en la interfaz material-hueso facilitando la osteointegración (Jirka et al., 2013)(Matsuno et al., 2001)(Olivares-Navarrete et al., 2011) (Ramírez et al., 2011).

Debido a todo esto, muchos autores están trabajando en la elaboración de aleaciones ternarias de TiNb similares a las aleaciones de Ti6Al4V, donde sustituyen al Al por otros elementos α -estabilizantes más biocompatibles como el Zr, el Sn, el Ta o el Si con tal de analizar el efecto que tiene en sus propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión o biocompatibilidad.

Por ejemplo, la adición de Zr mejora la dureza, el Sn disminuye su módulo elástico hasta 45 GPa, el Ta aumenta la resistencia a la corrosión 10 veces y presenta una excelente biocompatibilidad con una viabilidad celular del 95% y el Si, cuyo efecto se estudiará en este trabajo, disminuye el módulo elástico hasta 48GPa y mejorar la resistencia a la corrosión (Hussein et al., 2016)(Miura et al. 2011)(Málek et al., 2016)(Tavares et al., 2015a)(Tavares et al., 2014).

En este proyecto se trabajaron con porcentajes en peso de Si de 2, 4 y 6%, por lo que del análisis del diagrama de fases de la figura 3 se puede esperar la aparición de compuestos intermetálicos de Ti_3Si y Ti_5Si_3 junto a una proporción variable de fase α y β dependiente del Nb.

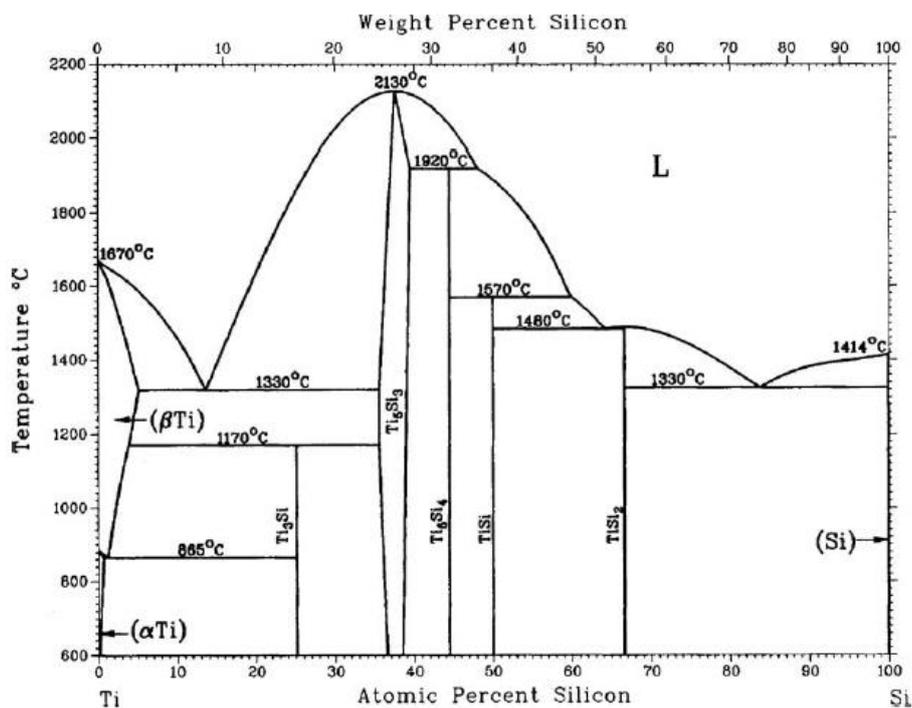


Figura 1.3. Diagrama de fases de la aleación de Ti-Si. (Ramos, Nunes, & Coelho, 2006)

Aunque se han realizado pocos estudios respecto a las aleaciones binarias de Ti-Si, los resultados indican que hay un aumento de la resistencia a fractura, de la dureza y del módulo elástico a flexión debido al efecto de refinamiento del grano que tienen estos compuestos intermetálicos además de mejorar la resistencia a la corrosión gracias a la formación de una capa pasiva de SiO₂ (Zhan et al., 2009) (Jiang, Dai, & Middleton, 2011).

Al igual que sucedía con el Nb, la sustitución del Al por el Si mejorará la biocompatibilidad del material pues presenta una excelente biocompatibilidad hasta el punto de que en forma de nitruro o carburo puede actuar como material bioinductor (Rodiño-Padín et al. 2014).

Atendiendo a todo esto, en este proyecto se estudiarán las aleaciones de Ti3Nb ya que los contenidos superiores a un 30% en peso de Nb son los que mejores propiedades ofrecen, junto a un contenido en Si del 2, 4 y 6%.

Si se observa el diagrama de fases terciario de la figura 4 cuyo análisis en profundidad excede los objetivos de este estudio, se observará que para los contenidos de Nb y Si marcados principalmente se espera obtener β (Ti,Nb) junto a (Ti,Nb)₃Si.

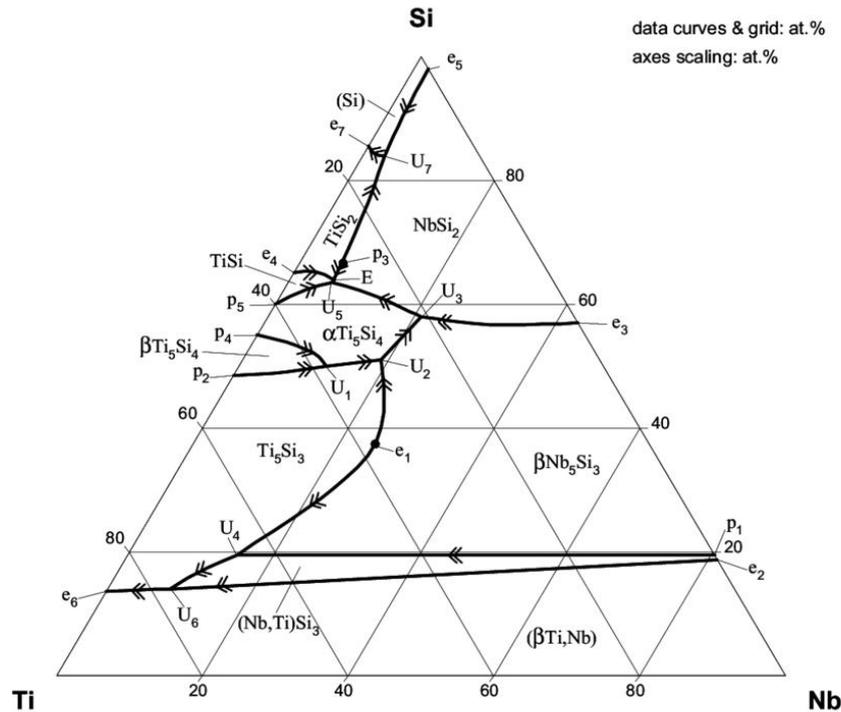


Figura 1.4. Diagrama de fases en porcentaje atómico de la aleación ternaria de TiNbSi.

Tal como se ha mencionado, de ella se esperan un bajo módulo elástico cercano a los valores del hueso, una mayor resistencia y dureza junto a una excelente resistencia a la corrosión (especialmente en ambiente fluorados) y biocompatibilidad.

La obtención de las aleaciones en este trabajo se ha llevado a cabo mediante pulvimetalurgia debido a su sencillez, replicabilidad, capacidad de obtener piezas con elevada tolerancia a bajo coste y al alto aprovechamiento de la materia prima. En él, se parte de una mezcla de polvos de los elementos que conforman la aleación y se compactan en una matriz con unas dimensiones determinadas para finalmente sinterizarse en el horno a una temperatura inferior al punto de fusión de los elementos, facilitando de este modo la difusión entre las partículas en contacto.

Los diferentes métodos existentes a la hora de obtener las aleaciones junto a los distintos tratamientos térmicos que se les puede dar durante su enfriamiento, permiten la aparición de un amplio abanico de posibilidades en las microestructuras que en última instancia acaban influyendo en las propiedades mecánicas, electroquímicas y biológicas de los materiales. Es por ello que junto a la creación de una nueva aleación mediante un determinado método es obligatorio caracterizar la microestructura, propiedades mecánicas y propiedades electroquímicas con el objetivo de evaluar su idoneidad o no a la hora de emplearla en la fabricación de implantes y prótesis quirúrgicas.

La evaluación de la microestructura mediante técnicas de difracción de rayos X o microscopía permite conocer las fases presentes, así como su distribución en las muestras facilitando la posterior comprensión de las propiedades mecánicas y electroquímicas que muestren esas aleaciones.

Asimismo, debido a las tensiones generadas durante la masticación o durante el movimiento de las articulaciones es necesario evaluar el módulo elástico, dureza y ductilidad entre otros parámetros con tal de determinar sus cualidades mecánicas y concluir si podrán soportar las sollicitaciones a las que se verán expuestas.

Finalmente, la corrosión implica la liberación de micropartículas e iones metálicos que acaban dañando el tejido óseo que rodea el implante, produciendo una pérdida del mismo además de un deterioro en el estado del dispositivo. Debido a esto, la caracterización electroquímica de los materiales es otro de los requisitos indispensables para emplear un material como implante o prótesis.

1.1. Objetivos

Por todo lo comentado, el objetivo general de este estudio es:

1. Desarrollar nuevas aleaciones de TiNbSi mediante pulvimetalurgia y determinar el efecto que tiene la adición del Si en las aleaciones de Ti₃₅Nb.

Para alcanzar este objetivo general, se han generado los siguientes objetivos específicos:

- 1.1. Generar las probetas para ensayar a partir de la mezcla de los polvos elementales.
- 1.2. Analizar las diferencias en la microestructura debido a la adición de diferentes porcentajes en peso de Si.
- 1.3. Conocer las diferencias en las propiedades mecánicas causadas por el incremento en la proporción del Si.
- 1.4. Determinar la diferencia en la resistencia a la corrosión electroquímica y la liberación de iones en saliva artificial debido a la incorporación de diferentes concentraciones de Si.

2. PLANIFICACIÓN

En este apartado se muestra la planificación llevada a cabo para sinterizar las muestras y realizarles las diferentes pruebas con tal de caracterizarlas mecánicamente y electroquímicamente.

2.1. Elaboración de las muestras

La sinterización de las muestras mediante pulvimetalurgia es el primer paso que se ha de realizar para posteriormente poder llevar a cabo las diferentes pruebas de caracterización de las mismas.

Para ello se empleará una matriz rectangular con las siguientes dimensiones:

- Altura: 5 mm
- Anchura: 12 mm
- Longitud: 30 mm
- Volumen: 1,8 cm³

Las aleaciones que se van a sinterizar son: Ti35Nb2Si, Ti35Nb4Si y Ti35Nb6Si. En ellas el porcentaje en peso de Nb permanece constante mientras que el de Ti disminuye en detrimento del Si. Teniendo esto en cuenta junto al volumen del molde y la densidad de los elementos, la masa necesaria de cada uno de ellos para elaborar 5 probetas de cada aleación es la mostrada en la tabla 2.1.1.

En primer lugar, se ha de pesar la masa de cada elemento necesaria para la elaboración de las tres aleaciones deseadas. Este proceso de medición de la masa de los distintos elementos y la introducción de los mismos en un bote de plástico (un bote por aleación) se llevará a cabo en una caja de guantes de vacío con atmósfera inerte de argón para evitar la reacción del Ti con el O₂, con el que es altamente reactivo. Asimismo, antes de extraer los botes de plástico con las masas mezcladas de la caja de guantes, se introducirán en los mismos cuatro bolas de acero inoxidable para el proceso de mezclado y se sellarán mediante Parafilm.

Anotar la masa finalmente utilizada de cada elemento en las tres aleaciones con tal de calcular el porcentaje en peso final de los elementos y las densidades teóricas finales de cada aleación de la siguiente manera:

$$\text{Porcentaje } peso_{final} (\%) = \frac{\text{masa utilizada del elemento } X}{\sum \text{masas utilizadas de los elementos}} \cdot 100 \quad (1)$$

Donde $X = Ti, Nb$ y Si .

$$\text{Densidad teórica}_{final} = \frac{100}{(\%peso_{final_Ti} / \rho_{Ti} + \%peso_{final_Nb} / \rho_{Nb} + \%peso_{final_Si} / \rho_{Si})} \quad (2)$$

TABLA 2.1.1. Parámetros para elaborar las aleaciones de Ti35NbXSi (X=2,4 y 6).

Aleación	Elementos	Densidad (g/cm ³)	% peso	Masa de mezcla (g)	Masa de elemento (g)
Ti35Nb2Si	Ti	4,507	63,00	42,810	26,970
	Nb	8,57	35,00		14,983
	Si	2,329	2,00		0,856
Ti35Nb4Si	Ti	4,507	61,00	41,891	25,553
	Nb	8,57	35,00		14,662
	Si	2,329	4,00		1,676
Ti35Nb6Si	Ti	4,507	59,00	41,011	24,196
	Nb	8,57	35,00		14,354
	Si	2,329	6,00		2,461

El cálculo de estas variables permitirá posteriormente controlar la densidad relativa y porosidad de las probetas a lo largo del proceso de compactación y sinterización.

En segundo lugar, se realizará la mezcla de los polvos elementales. El objetivo de este paso es asegurar una distribución de los elementos lo más homogénea posible reduciendo de este modo los problemas que puede ocasionar en las propiedades mecánicas y electroquímicas la anisotropía de las muestras. Para ello introducir los tres botes de plástico en la túbula mezcladora de sólidos durante 2 horas a 60 revoluciones por minuto.

En tercer lugar, se compactarán las muestras. La compactación consiste en la aplicación de altas presiones a los polvos elementales introducidos en una matriz con la finalidad de unirlos mecánicamente obteniendo las dimensiones deseadas.

Como se desean obtener 5 muestras por aleación, se dividirá entre 5 la masa finalmente utilizada de cada aleación para obtener la masa que se tiene que añadir en el molde por probeta.

A continuación, anotar la masa realmente utilizada en cada probeta antes de la compactación y compactar las muestras a 700MPa en la prensa hidráulica.

Después de la compactación pesar de nuevo todas las muestras y medir sus dimensiones.

Con estos datos se calcularán el volumen, densidad y porosidad en verde de cada probeta, donde el adjetivo verde hace referencia a las muestras después de la compactación que aún no han sido sometidas a ningún tratamiento térmico para la difusión de sus elementos.

$$Volumen_{verde} (cm^3) = \frac{longitud \cdot anchura \cdot altura}{1000} \quad (3)$$

$$Densidad_{verde} \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \frac{masa_{post-compactación}}{volumen_{verde}} \quad (4)$$

$$Porosidad_{verde} (\%) = \left(1 - \frac{densidad_{verde}}{densidad_{teórica_{final_{aleación}}} } \right) \cdot 100 \quad (5)$$

El volumen en verde servirá para posteriormente mediante comparación con el volumen post-sinterización obtener el grado de contracción de las muestras y aleaciones durante el proceso de calentamiento en horno (sinterización), mientras que la porosidad en verde se comparará con la porosidad post-sinterizado para determinar la densificación de las muestras.

En cuarto y último lugar se aplicará el tratamiento térmico de sinterización a las piezas. El propósito de este proceso es consolidar y unir las partículas de polvos elementales aplicando una temperatura inferior a la temperatura de fusión de los elementos empleados en la aleación.

Para ello se introducirán las probetas en un horno de vacío durante 3 horas a 1250°C y se dejarán enfriar en el horno.

Una vez estén frías las muestras, medir las dimensiones de cada una para poder calcular el porcentaje de contracción y de volumen de las aleaciones mediante las siguientes fórmulas:

$$\Delta \text{longitud} (\%) = \frac{\text{longitud}_{\text{post-compactación}} - \text{longitud}_{\text{post-sinterizado}}}{\text{longitud}_{\text{post-compactación}}} \cdot 100 \quad (6)$$

$$\Delta \text{anchura} (\%) = \frac{\text{anchura}_{\text{post-compactación}} - \text{anchura}_{\text{post-sinterizado}}}{\text{anchura}_{\text{post-compactación}}} \cdot 100 \quad (7)$$

$$\Delta \text{altura} (\%) = \frac{\text{altura}_{\text{post-compactación}} - \text{altura}_{\text{post-sinterizado}}}{\text{altura}_{\text{post-compactación}}} \cdot 100 \quad (8)$$

$$\Delta \text{volumen} (\%) = \frac{\text{volumen}_{\text{post-compactación}} - \text{volumen}_{\text{post-sinterizado}}}{\text{volumen}_{\text{post-compactación}}} \cdot 100 \quad (9)$$

2.2. Análisis microestructural

El análisis de la microestructura de este proyecto estará basado en la interpretación de los datos obtenidos a partir de la difracción de rayos X (XRD) y de la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).

2.2.1. Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una prueba en la que a partir de la dispersión en determinadas direcciones e intensidad de los rayos X que entran en contacto con los electrones de los átomos que conforman el material, se puede obtener información respecto a la estructura cristalina y composición del mismo, a través de la ley de Bragg.

En este estudio se realizará una prueba de XRD a una muestra de cada aleación. Se utilizará las condiciones del equipo de 30kV de diferencia de potencial y una intensidad de 10 mA en una lámpara de Cu K α con una longitud de onda de 1.54 Å, desde 20 a 90° de ángulo 2 θ , con pasos de 0,02°.

El software ofrecerá entre otros archivos un archivo .txt con el nombre de la muestra que le introduzcamos. Para procesar estos datos se empleará el software Maud, en el que se importará el archivo txt y las fases de titanio alfa, titanio beta y Ti₃Si y Ti₅Si₃ para realizar un ajuste de mínimos

cuadrados de Marquardt y obtener de este modo el porcentaje de cada una de las fases presente en esa muestra junto a la identificación de los picos y su correspondiente plano cristalográfico. El ajuste se realizará tantas veces como sea necesario hasta que los valores de R_w permanezcan invariables. A partir de este ajuste se podrá relacionar cada pico de intensidad con su correspondiente fase y plano cristalográfico.

Para representar gráficamente estos datos se importará desde Excel el archivo .txt correspondiente y se representará gráficamente las cuentas/s vs el ángulo 2θ .

2.2.2. Preparación de las muestras

Antes de realizar la prueba de microscopía electrónica es necesario llevar a cabo una preparación de la superficie de las muestras para poder observarla en detalle.

Para ello, en primer lugar, se seleccionará una probeta de cada aleación y se cortará transversalmente en tantos trozos como se pueda de 2 mm de grosor.

A continuación, para poder lijar y pulir las piezas se embutirán estos fragmentos cortados con polvo de resina de metacrilato con una fuerza de 15kN, durante 7 min de calentamiento a 180°C y otros 7 min de enfriamiento por recirculación de agua.

Posteriormente, para igualar la superficie de las muestras se lijarán sus superficies con lijas de distinta granulometría en el siguiente orden: 220, 500 y 1000 mallas.

Después, para eliminar las imperfecciones y marcas del lijado se procederá a pulir las muestras. Primero con un paño grueso y una suspensión de diamante de 9 μm y luego con un paño fino y una suspensión de sílice coloidal y H_2O_2 .

2.2.3. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

El objetivo de emplear el FESEM radica en la capacidad de poder observar la superficie del material con detalle a grandes aumentos además de poder realizar análisis espectrales tanto de la imagen completa como de puntos determinados de la misma.

Para ello se seleccionará una muestra de cada aleación y se tomarán imágenes a 100, 250, 500 y 1000 aumentos.

Asimismo, se efectuará un análisis espectral completo de las imágenes tomadas a 100 aumentos, y un análisis espectral de línea y de punto en las imágenes a 1000 aumentos en el caso de que se observasen diferentes fases, poros y granos.

2.3. Caracterización Mecánica

La caracterización mecánica se realizará a partir de las pruebas de medición de porosidad, ensayo de dureza Vickers, ensayo de flexión y medición del módulo elástico (E) y de cizalladura (G) mediante ensayo de vibración por impacto.

2.3.1. Medición de la porosidad

La porosidad es la presencia de huecos vacíos en el seno y superficie del material. Es un parámetro cuya medición reviste especial interés debido a que los poros influyen negativamente en la resistencia mecánica de los materiales al actuar como concentradores de tensiones, e incluso también repercuten en la resistencia electroquímica al actuar como puntos donde se inicia la corrosión por picadura.

La determinación de la porosidad se llevará a cabo mediante el método de Arquímedes, que consiste en sumergir las muestras en agua destilada, introducirlas en un recipiente y aplicar vacío durante una hora para extraer el aire de los poros, dejar que se introduzca el agua y mediante la diferencia entre la masa de las probetas secas y saturadas de agua medidas con una balanza de precisión con un kit para medir la densidad, obtener diferentes parámetros relativos a la porosidad. Las fórmulas empleadas para calcularlos son:

$$V_{teórico} = \frac{peso_{seco}}{densidad\ teórica_{final}} \quad (9)$$

$$V_{exterior} = \frac{peso_{saturado_agua}}{peso_{sumergido_agua}} \quad (10)$$

$$V_{poro\ abierto} = peso_{saturado_agua} - peso_{seco} \quad (11)$$

$$V_{poro\ cerrado} = volumen_{teórico} - volumen_{exterior} - volumen_{poro\ abierto} \quad (12)$$

$$Densidad_{experimental} = \frac{peso_{seco}}{volumen_{exterior}} \quad (13)$$

$$Densidad_{relativa} = \frac{densidad_{experimental}}{densidad\ teórica_{final}} \quad (14)$$

$$Porosidad = 100 - densidad_{relativa} \quad (15)$$

2.3.2. Ensayo de dureza

El objetivo del ensayo de dureza es medir la oposición que ofrecen los materiales a ser penetrados por otros, por lo que el estudio de ésta puede ofrecer una idea de la resistencia que presentarán las aleaciones al desgaste físico, aunque existen otros ensayos como los tribológicos o de tribocorrosión que brindan información más precisa respecto a la resistencia al desgaste y que no se han realizado en este estudio.

Para medirla se realizará un ensayo de dureza Rockwell con una bola de acero de diámetro 1/16" y una carga de 15 kp correspondiente a la escala HR15T. La prueba se hará en cuatro puntos distintos de la superficie de cada muestra, se calculará su media y posteriormente se realizará una conversión a Vickers (HV) mediante una tabla de conversión.

2.3.3. Ensayo mediante Sonelastic

El Sonelastic es una herramienta que permite medir el módulo elástico (E) y de cizalladura (G) a partir del procesamiento de la señal acústica generada por el golpeteo de una varilla contra la muestra. Es un instrumento que ofrece información respecto al comportamiento de las aleaciones (si mejoran o empeoran sus propiedades) aunque de nuevo, existen ensayos como el de flexión, que se realizará a continuación, o el de cizalladura, que no se ha practicado, que ofrecen información con mayor exactitud respecto a ambos parámetros.

Para realizar el ensayo se realizarán tres mediciones por muestra y se calculará su media y desviación típica.

2.3.4. Ensayo de flexión a tres puntos

El ensayo de flexión a tres puntos es un ensayo que permite obtener el módulo de flexión (E_{flex}), resistencia máxima (R_{max}) y deformación plástica (ϵ_{max}) de cada probeta ensayada.

Para ello se aplicará una velocidad de desplazamiento de 0,5 mm/min de punto de apoyo superior mientras que los dos apoyos de la base permanecen inmóviles.

Los datos en bruto del ensayo de flexión a 3 puntos se dan en un Excel en el que se muestran en el siguiente orden el tiempo, la fuerza (N), el desplazamiento (mm) de la cruceta y el desplazamiento (mm) de un extensómetro óptico entre otros datos.

Para obtener las curvas de tensión-deformación se emplearán las siguientes ecuaciones sobre los datos en bruto:

$$\sigma = \frac{0,75 * F * L}{b * a^2} \quad (16)$$

$$\epsilon = \frac{4,36 * D * a}{L^2} \quad (17)$$

Donde

- σ = tensión (MPa)
- ϵ = deformación (mm/mm)
- F = fuerza (N)
- L = distancia entre los dos apoyos inferiores
- b = anchura de la probeta
- a = espesor de la probeta
- D = desplazamiento (mm)

El módulo elástico a flexión (E_{flex}) se obtiene a partir de la pendiente de la ecuación de la recta en la zona lineal, la tensión máxima de rotura (R_{max}) se obtiene como el máximo valor de la tensión y la máxima deformación plástica (ϵ_{max}) se obtiene como el máximo de la deformación. Estos parámetros se pueden obtener mediante Excel empleando un ajuste lineal en la zona lineal y la función max (variable).

2.4. Caracterización Electroquímica

En este estudio para caracterizar electroquímicamente las muestras se llevará a cabo un ensayo de corrosión y un ensayo de liberación de iones.

Asimismo, las muestras serán sometidas al mismo proceso de preparación que en el apartado 2.2.2 con la diferencia de que antes del ensayo de corrosión, las muestras se desembutirán para asegurar el contacto eléctrico en todo momento.

2.4.1. Ensayo de corrosión

El objetivo de este ensayo es obtener información respecto a la resistencia que presenta la aleación a la corrosión.

Para ello se aplicará la rutina que se muestra en la tabla 2.4.1.

TABLA 2.4.1. Parámetros de la rutina del ensayo de corrosión

Paso	Ensayo	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)	t(s)	Observaciones
1	Limpieza catódica	-1	-	300	
2	Voltametría cíclica	-1	1	-	5 ciclos/ 50 mV/s
3	OCP	-	-	1800	
4	EIS OCP	OCP	-	-	100 KHz-5 mHz/Sine wave A=0.01 V
5	LSV Cathodic	OCP	-1	-	Scan rate: 0.002 V/s
6	LSV Anodic	-1	2	-	Scan rate: 0.002 V/s

El medio empleado será saliva artificial simulada de Fusayama, la temperatura del ensayo será 36-38 °C y el área expuesta será 0,785 cm².

El software generará diferentes archivos, entre los cuales se encuentran dos archivos .txt que se llaman OCP_muestra.txt y anodic_muestra.txt y un archivo .cor que se llama EIS_muestra.cor.

A partir del archivo OCP_muestra.txt se obtendrá el potencial en circuito abierto (OCP). Para ello hay que importarlo desde Excel y realizar la media de los 300 últimos datos de cada muestra donde se supone que el valor ya se ha estabilizado.

Mediante el procesamiento del archivo anodic_muestra.txt se pueden obtener los parámetros de intensidad de corrosión (i_{corr}), potencial de corrosión (E_{corr}) y resistencia a la polarización (R_p) aplicando posteriormente el método de Tafel mediante el software Mathematica.

Para ello importar desde Excel el archivo y seleccionar las columnas de E (V) y corriente (A). A continuación, calcular el logaritmo de la corriente entre el área y representarlo respecto al potencial para obtener las gráficas catódico-anódicas.

Asimismo, a partir de la ecuación de Faraday se calculó la velocidad de corrosión:

$$V_{corr} = \frac{M \cdot i \cdot S}{n \cdot F \cdot \rho} \quad (18)$$

Donde:

- i = densidad de corriente obtenida mediante las pendientes de Tafel
- S = área de muestra expuesta al ensayo (círculo de 1 cm de diámetro)
- F = constante de Faraday (96500 A·s/mol)
- M = masa atómica de las muestras
- n = valencia del titanio
- ρ = densidad de la muestra

De igual modo, gracias a la rutina elaborada, en concreto en el paso 4, también se puede realizar el análisis de la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS).

En este método se emplean modulaciones sinusoidales de 10mV de amplitud en un rango de frecuencias entre 100 KHz y 5 mHz y se aplica una corriente alterna en el OCP midiendo la respuesta de las muestras.

Posteriormente los datos de esta respuesta se ajustarán en el software ZView 2 indicando un área de estudio de 0,785 cm², un modelo de circuito equivalente simple como el que se muestra en la figura H y un criterio de X² menor a 10⁻⁴. Los datos se ajustarán tantas veces como sea necesario hasta que el valor de X² no varíe. A partir de este ajuste se obtendrá información respecto al comportamiento en la interfase entre el electrolito, representado por la resistencia del electrolito (R_s), y la capa compacta pasiva representada por una constante de ángulo de fase (CPE_{dl}) y una resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) en paralelo (Dalmau et al., 2013).

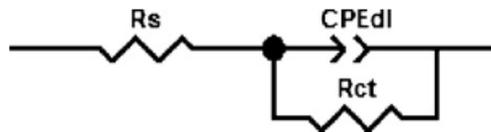


Figura 2.4.1. Modelo de circuito equivalente de capa simple.

La constante de ángulo de fase se emplea como sustituta de la capacitancia de doble capa (C_{dl}) ya que la capa pasiva presenta imperfecciones como poros, diferente tamaño de grano o rugosidad que provocan un comportamiento no ideal. El valor de esta capacidad se calcularía como se muestra a continuación: (Dalmau et al., 2013)

$$C_{dl} = \left(\frac{CPE_{dl}}{(R_s^{-1} + R_{ct}^{-1})^{1-n_{dl}}} \right)^{\frac{1}{n_{dl}}} \quad (19)$$

Donde el parámetro n_{dl} representa como de ideal se comporta esta capa pasiva.

Para representar gráficamente el diagrama Nyquist y Bode de este análisis se importarán los datos desde ZView2 hasta Excel. Aquí aparecerán las columnas en el siguiente orden: pt (muestra), frequency (Hz), Z' , Z'' , frequency (Hz), $|Z|$ y theta. Generar una nueva columna que se calculará como $-Z''$ y representar Z' vs $-Z''$ para el diagrama Nyquist y $|Z|$ vs frecuencia junto a theta vs frecuencia para el Bode.

2.4.2. Liberación de iones

La finalidad de este ensayo es estimar la cantidad de iones de la aleación que se liberan al medio intersticial.

Para ello se emplearán tres muestras por aleación y se sellarán los bordes de las muestras, embutidas en metacrilato con la superficie pulida mediante laca para uñas, para obtener así las superficies que finalmente quedarán expuestas al electrolito en el ensayo.

Se medirá el área expuesta al electrolito y se sumergirá cada una en 50cm³ de solución de saliva artificial de Fusayama con NaF.

Posteriormente se introducirán en una estufa a 36°C durante 730 horas (1 mes) y se analizará la concentración en mg/L de cada uno de los iones en los 50 ml de solución.

Finalmente, pasar los datos a $\frac{\mu g}{L \cdot h \cdot cm^2}$ multiplicando los resultados por 1000 y dividiéndolos por las horas y el área efectiva de cada muestra.

3. MATERIAL Y MÉTODOS

En este apartado se listarán los materiales y maquinaria y desarrollarán los métodos necesarios para llevar a cabo la ejecución de los diferentes subapartados expuestos en el apartado de planificación.

3.1. Elaboración de las muestras

La maquinaria necesaria para llevar a cabo esta fase fue:

- Caja de guantes de vacío JACOMEX
- Balanza de precisión Kern ABS-N/ABJ-NM
- Túrbula mezcladora Inversina de Bioengineering
- Prensa hidráulica + matriz
- Horno tubular de vacío Carbolite
- Pie de rey digital RS PRO

Los materiales requeridos fueron:

- Polvo elemental de Ti (pureza: 99,9 %)
- Polvo elemental de Nb (pureza: 99,9 %)
- Polvo elemental de Si (pureza: 99,9 %)
- Platos desechables de poliestireno
- Botes de plástico
- Bolas de acero inoxidable
- Parafilm
- Polvo de talco

Para llevar a cabo la elaboración de las muestras en primer lugar se introdujeron los platos desechables de poliestireno, los botes de plástico, el Parafilm, las bolas de acero inoxidable y los polvos elementales en la caja de guantes de vacío. A continuación, utilizando un plato desechable por cada elemento para evitar la contaminación entre los mismos, se pesaron en la balanza de precisión Kern las cantidades necesarias de cada uno de ellos para elaborar cada aleación, se anotaron las cantidades finalmente empleadas y se introdujeron en los botes de plástico (uno para cada aleación) junto con cuatro bolas de acero inoxidable. Después se cerraron, se sellaron con Parafilm, y se sacaron de la caja de guantes.

Para la mezcla de sólidos se colocaron los tres botes en la túrbula mezcladora Inversina y se indicaron las revoluciones en la máquina, dejándola actuar durante el tiempo indicados en el apartado de planificación (2.1.).

Posteriormente, para la compactación se montó en primer lugar la matriz que dio forma a las muestras. Después, se colocó la matriz en la prensa hidráulica y se introdujo la presión de compactación indicada en el apartado 2.1. de planificación en el software de la prensa. A continuación, se pesó en la balanza de precisión KERN la masa necesaria para generar una probeta y se anotó la finalmente utilizada. Luego, antes de la introducción de la mezcla de polvos elementales de la aleación en la matriz, se recubrió la superficie interior de la misma con polvos de talco para facilitar la expulsión del compacto. Acto seguido se depositó la mezcla de polvos

elementales, y con el mando de la prensa hidráulica se accionó manualmente la misma para que ejerciese presión sobre la matriz hasta que la pieza compacta fue expulsada de ella.

Entre compactaciones se limpió con un bastoncillo de algodón la superficie interna de la matriz y se volvió a recubrir de polvo de talco.

Una vez se compactaron todas las muestras, se midió sus dimensiones con el pie de rey digital RS PRO, se pesaron con la balanza de precisión KERN y se anotaron los datos.

Finalmente, para llevar a cabo el sinterizado de las muestras, se colocaron las probetas sobre una espátula por orden de aleación, se encendió el horno tubular de vacío Carbolite para calentar a la temperatura fijada durante 12 horas y se introdujeron las muestras otras 3 horas. Pasado este tiempo, se apagó el horno, y se dejaron enfriar las muestras lentamente en el mismo. Una vez se enfriaron, se midieron sus dimensiones con el pie de rey digital RS PRO y se anotaron los datos.

3.2. Análisis microestructural

En este apartado se exponen los materiales y métodos para realizar las pruebas de difracción de rayos X y FESEM así como la preparación necesaria de las mismas.

3.2.1. Difracción de Rayos X (XRD)

La maquinaria necesaria para llevar a cabo este ensayo fue:

- Difractómetro de Rayos X D2 Phaser de Bruker

Para realizar el ensayo de difracción se introdujo la muestra que se deseaba analizar en el difractómetro de Rayos X, se indicó en el software del ordenador los parámetros indicados en el subapartado 2.2.1. de planificación y se inició el ensayo.

3.2.2. Preparación de las muestras

En este apartado se incluyen los materiales y métodos para ejecutar el corte, embutición, lijado, pulido y desembutición de las muestras con tal de prepararlos para posteriores ensayos.

La maquinaria empleada fue:

- Máquina de corte Acuttom-5 de Struers
- Embutidora Labo-Press3 de Struers
- Lijadora Knoth-Rotor-3 de Struers
- Pulidora semiautomática Rotopol-11 de Struers
- Secador de pelo HT3393 de Clatronic
- Sierra de marquetería

Los materiales utilizados fueron:

- Polvo de embutición de resina de metacrilato ClaroFast de Struers
- Polvo de embutición de resina conductora PolyFast de Struers
- Suspensión de diamante de 9 μm DiaPro de Struers
- Suspensión de sílice coloidal OP-S Suspension de Struers
- Agua oxigenada
- Alcohol etílico (95°)
- Agua destilada

En primer lugar, para llevar a cabo el corte de las probetas en pequeños fragmentos mediante la máquina de corte Accutom-5, se fijó la probeta en su mordaza de forma que el eje de la probeta quedó perpendicular a la dirección de corte de la hoja de sierra. A continuación, se desplazó la hoja de sierra en dirección hacia la mordaza hasta que se situó en un punto en el que no había rebabado de la pieza, se realizó el corte de la sección y se desechó dicho fragmento. Posteriormente, se realizaron tantos cortes como se pudieron del grosor indicado en el apartado 2.2.2. de planificación.

En segundo lugar, para embutir las muestras se introdujo el fragmento en la embutidora Labro-Press3, se indicaron los parámetros del proceso en la máquina (expuestos en el apartado 2.2.2.) y se cubrió la muestra de polvo de resina de metacrilato o de resina conductora en función del ensayo final de esa muestra.

En tercer lugar, para el lijado, se abrió la llave del agua, se puso el disco de lija de 220, se encendió la lijadora Knoth-Roto-3, se colocó la muestra perpendicular a la superficie de la lija y se ejerció una presión homogénea sobre la misma manteniendo la muestra embutida siempre en la misma orientación. Una vez que el lijado de la superficie era homogéneo, se apagó la máquina, se lavó la superficie de la muestra con agua destilada, se sumergió en alcohol y se secó completamente con el secador. Para comprobar que se lijó correctamente la superficie de la muestra, se observó bajo microscopio óptico y se visualizaron las líneas de lijado de modo que estas se distribuyeran homogéneamente por toda su superficie y lo hicieran en la misma dirección.

En el caso de que no fuese así, se repitió todo el proceso hasta que el lijado fue homogéneo sobre toda la superficie. Cuando se ejecutó correctamente el lijado, se pasó a la siguiente lija de mayor granulometría cambiando el disco de lija de 220 por uno de 500 y repitiendo el proceso teniendo en cuenta que la colocación de la muestra sobre la lija tenía que ser perpendicular a como se hizo en el anterior lijado para así poder observar posteriormente en el microscopio óptico que se ha realizado correctamente el lijado de toda la superficie gracias a la dirección de las líneas.

Finalmente, una vez realizado correctamente el lijado de 500, se lavó de nuevo la muestra mediante agua destilada, inmersión en alcohol y posterior secado y se cambió la lija de 500 por una de 1000 y se repitió el proceso de nuevo.

En cuarto lugar, para el pulido en la pulidora semiautomática se realizó primero un pulido grueso y luego un pulido fino.

Para el pulido grueso se dispuso el paño grueso MD-Largo en la pulidora y se colocaron tres muestras embutidas en el portamuestras de la misma. A continuación, con una jeringuilla se tomaron 3 ml de suspensión de diamante de 9 μm DiaPro de Struers, se encendió la máquina y se vertió una gota cada 10 segundos en el centro del paño hasta que se acabó el contenido. Una vez acabado, se paró la máquina, se sacaron las muestras y se lavaron primero con agua del grifo para

eliminar fácilmente los restos de la suspensión de diamante, y a continuación con agua destilada, después se sumergieron en alcohol y finalmente se secaron con el secador.

Para el pulido fino se introdujo el paño fino MD-Chem en la pulidora semiautomática, se colocaron tres muestras en el portamuestras y en un vaso de precipitados se preparó una solución de 10 ml de sílice coloidal OP-S Suspension con 1 ml de agua oxigenada, se removió, y se cargó el volumen en la jeringuilla. A continuación, se vertió una gota por segundo con la pulidora en funcionamiento hasta que se acabó el contenido de la jeringuilla. Una vez finalizado el contenido, se limpiaron las muestras igual que en el pulido grueso.

Al finalizar de este proceso, la superficie de las muestras debía poseer un efecto espejado. Si no fue el caso, se repitió el proceso de pulido desde el principio e incluso si fue necesario también el de lijado para corregir los pequeños biseles que pudieron dificultar el correcto pulido de las muestras.

En quinto y último lugar, se desembutieron las muestras destinadas al ensayo de corrosión. Para ello, se colocaron las muestras embutidas en la mordaza protegiendo su superficie interponiendo algodón y papel. Con la sierra de marquetería se realizaron cuatro cortes en la resina en dirección a la muestra (evitando rayar la superficie pulida) y posteriormente se ejerció presión con la misma mordaza sobre los cortes para desembutir la muestra.

3.2.3. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).

Para realizar esta prueba la única maquinaria necesaria fue un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo, mientras que el único material requerido fue una cinta adhesiva conductora eléctrica de doble cara.

Para ello, se colocaron tres muestras sobre el portamuestras del microscopio electrónico y se conectaron eléctricamente mediante la cinta adhesiva de forma que un pequeño trozo de la superficie de la muestra quedó cubierto con la cinta que se extendía hasta el portamuestras.

Posteriormente, se llevó a cabo el análisis de la superficie realizando los diferentes tipos de análisis y tomando imágenes a los aumentos indicados en el apartado 2.2.3. de planificación.

3.3. Caracterización Mecánica

En este apartado se mostrarán los materiales y métodos necesarios para realizar la medición de la porosidad y los ensayos de dureza Vickers, ensayo de flexión y ensayo de vibración por impacto mediante Sonelastic.

3.3.1. Medición de la porosidad

Las maquinas que se emplearon para medir la porosidad fueron:

- Bomba de vacío
- Desecador para vacío
- Báscula de precisión Kern ABS-N/ABJ-NM

Mientras que los materiales usados fueron:

- Agua destilada
- Paño húmedo

Para poder medir la porosidad, en primer lugar, se llenaron tantos vasos de precipitados como fueron necesarios de agua destilada y se sumergieron en ellos las muestras en posición vertical y separadas entre sí, de modo que la mayor cantidad posible de superficie de las mismas se encontraba expuesta al agua.

A continuación, se introdujeron los vasos de precipitados en el desecador para vacío y se rellenó de agua hasta que quedaron igualados los niveles de agua de los vasos y el desecador.

Posteriormente, se cerró herméticamente el desecador, se conectó a la bomba de vacío y se puso en funcionamiento durante dos horas.

Mientras estaba en funcionamiento la bomba de vacío, se montó el kit para medición de densidad de la báscula de precisión Kern y se extendió un paño húmedo sobre el banco del laboratorio.

Pasadas las dos horas, se destapó el desecador para vacío y se sacaron los vasos de precipitado sin sacar las muestras de ellos. A continuación, para medir el peso el peso sumergido se cogió una a una las muestras con unas pinzas, se introdujeron en el líquido del kit de medición de densidad de la báscula y se anotó el peso. Después, para medir el peso saturado de agua, se sacó con unas pinzas la muestra, se depositó sobre el paño húmedo para eliminar el agua superficial y rápidamente se colocó sobre la báscula de precisión para anotar su peso antes de que se evaporara agua alojada en sus poros y perdiera peso.

3.3.2. Ensayo de dureza

La única maquinaria empleada ensayo fue el durómetro HD9-45 de Centaur.

En primer lugar, se montó el indentador, se seleccionó la carga y la escala indicados en el apartado 2.3.2. A continuación, se colocó la muestra en el durómetro, se giró la palanca hasta elevarla al indentador y se tiró de la palanca para aplicar la carga sobre su superficie.

Se repitió este proceso realizando la medición en cuatro zonas diferentes de la superficie de la muestra y se anotaron los resultados.

3.3.3. Ensayo mediante Sonelastic

La única maquinaria empleada en este ensayo fue:

- Sistema Sonelastic de ATCP Ingeniería Física
- Ordenador portátil modelo R510V de Asus

Para llevar a cabo el ensayo, se colocó la muestra sobre el soporte para muestras, se conectó el sistema al ordenador y en el software se introdujeron los datos relativos a la muestra para generar un archivo por cada una. A continuación, se realizó un golpeteo seco en la muestra con la varilla del sistema de medición. El proceso se repitió tres veces observando en todo momento que los datos registrados eran coherentes. En caso contrario, se repitió el proceso tantas veces como fue necesario hasta obtener tres mediciones.

3.3.4. *Ensayo de flexión a tres puntos*

En este ensayo solo se requirió el uso de la siguiente maquinaria:

- Ordenador de mesa 6300 PRO de HP
- Máquina de ensayos universal modelo Autograph AX100 plus de Shimadzu

Para realizar el ensayo introdujeron en el software del ordenador el número de identificación de la muestra, así como sus dimensiones y la velocidad de desplazamiento indicada en el apartado 2.3.4. A continuación, se acoplaron el soporte inferior y el punto de apoyo superior para realizar el ensayo de flexión a 3 puntos en la máquina de ensayos y sobre el soporte inferior se colocó la muestra. Acto seguido, con el mando de la máquina de ensayos se bajó el punto de apoyo superior hasta que prácticamente tocara la muestra, se cerraron las puertas de seguridad de la máquina y se procedió a iniciar el ensayo.

Una vez fragmentada la muestra, con el mando se subió el punto de apoyo superior, se retiraron los fragmentos, y se repitió el proceso con todas las muestras.

3.4. Caracterización Electroquímica

En este apartado se muestran los materiales y métodos empleados en el ensayo de corrosión y de liberación de iones.

3.4.1. *Ensayo de corrosión*

La maquinaria usada en este ensayo fue:

- Lámpara de infrarrojos de TOOGOO
- Multímetro digital E2373A de HP
- Controlador 124-1059 RS PRO
- Termopar
- Potenciostato AUT51095 de Autolab
- Electrodo de Pt y de Ag/AgCl
- Limpiador ultrasónico Elmasonic S 30H de Elma
- Ordenador portátil R510V de Asus
- Secador de pelo HT3393 de Clatronic

Los materiales utilizados fueron:

- Solución de saliva artificial de Fusayama
- Agua destilada
- Acetona
- Alcohol etílico (95°)
- Papel de aluminio
- Papel absorbente

En primer lugar, se conectaron al potencióstato los electrodos y el ordenador portátil y el termopar con el controlador. A continuación, se mezcló en un vaso de precipitados 50 ml de acetona y 50 ml de alcohol etílico, se sumergió la muestra en el mismo y se introdujo el vaso en el limpiador ultrasónico para que se limpiara durante 10 minutos a 40 °C. Mientras la muestra se limpiaba, se vertió 50 ml de saliva artificial en un crisol cerámico, se sumergió el termopar en el líquido y se colocó la lámpara de infrarrojos encendida encima del mismo para que la solución de saliva se calentara entre 36-37 °C.

Una vez estuvo limpia la muestra, se sacó y se secó con papel absorbente y el secador de pelo. Después, se limpiaron los electrodos con agua destilada, se secaron con papel y se colocó cada uno en un brazo del trípode de soporte.

En el ordenador portátil se creó una carpeta con el número de identificación y se introdujeron los archivos de la rutina que se empleó, cuyos parámetros se muestran en el apartado 2.4.1.

Para realizar el montaje de la celda de corrosión en primer lugar se verificó mediante el multímetro la corriente de continuidad entre el disco de cobre y el extremo del cable que va conectado al potencióstato. Después, se colocó la muestra en el centro, se atornilló la celda para fijarla, y se comprobó de nuevo la continuidad de corriente entre el cable, el disco de cobre, el papel de aluminio y la muestra midiéndola entre la superficie de la misma y el extremo del cable. A continuación, se vertió agua destilada en la celda, se observó que no hubiese ninguna fuga de la misma, se tiró el agua y se secó la celda. Luego, se vertió la solución de saliva a 36-37 °C en la celda, se colocó el electrodo de Ag/AgCl encima de la muestra y en el centro, y el electrodo de Pt cerca del extremo de la muestra, alejado de este y a 3 mm de la base.

Finalmente, se siguieron los pasos y se introdujeron los parámetros necesarios en el software NOVA 2.1. para iniciar el ensayo de corrosión.

Para analizar todas las muestras se repitió el proceso desde el principio una a una.

3.4.2. Ensayo de liberación de iones

La maquinaria utilizada fue:

- Estufa 2000207 de Selecta
- Limpiador ultrasónico Elmasonic S 30H de Elma
- Secador de pelo HT3393 de Clatronic
- Pie de rey digital RS PRO

Los materiales empleados fueron:

- Saliva artificial de Fusayama con NaF
- Laca para uñas
- Acetona
- Alcohol etílico (95°)
- Botes de plástico
- Parafilm

En primer lugar, se elaboró una solución de 50 ml de acetona con 50 ml de alcohol etílico en un vaso de precipitados y se sumergió la muestra en él para posteriormente introducirlo en el limpiador ultrasónico y realizar una limpieza durante 10 min a 40 °C. Una vez limpia, se sacó y secó con el secador de pelo y se repitió este proceso en todas las muestras.

A continuación, se sellaron los bordes de las muestras embutidas cubriéndolos con laca para uñas transparente y se dejaron secar completamente. Después, se midió el área efectiva expuesta al ensayo mediante el pie de rey digital realizando mediciones en 5 puntos diferentes horizontal y verticalmente y se anotaron los datos.

Luego, se etiquetaron los botes con el número de identificación de la muestra que iría en ellos, se vertieron 50 ml de solución de saliva artificial de Fusayama con NaF en cada uno de ellos y se sumergieron las muestras en los mismos de modo que su superficie quedó expuesta al electrolito.

Después, se introdujeron los botes de plástico cerrados y sellados con Parafilm dentro de la estufa a 36 °C y se dejaron durante 730 horas.

Finalmente, pasadas las 730 horas, se sacaron con cuidado las muestras de sus botes intentando perder la mínima cantidad posible de saliva ya que ésta fue enviada al Instituto Tecnológico de Química (ITQ) de la UPV para analizar la concentración de los elementos (Ti, Nb y Si) liberados.

Asimismo, se realizó una limpieza durante 20 min a 40 °C de las muestras en el limpiador ultrasónico y se secaron las muestras para su posterior análisis de microscopía electrónica.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se muestran y analizan los resultados obtenidos en los diferentes ensayos y se discuten los mismos con los hallazgos de otros autores.

Para facilitar la comprensión de los resultados, se han dividido las mediciones y ensayos realizados sobre las distintas aleaciones en cuatro grupos: un primer grupo de análisis de parámetros geométricos (4.1.), un segundo grupo de análisis microestructural (4.2.), un tercer grupo de análisis de las propiedades mecánicas (4.3.) y en cuarto y último lugar un grupo de análisis de las propiedades electroquímicas (4.4.).

Asimismo, los datos referentes a la aleación de Ti35Nb han sido proporcionados y extraídos del trabajo final de máster “Desarrollo de aleaciones Ti-Nb y Ti-Nb-Ag mediante pulvimetalurgia para su aplicación como biomateriales antibacterianos” de Daniel Padilla Alfaro, también alumno tutorizado por Vicente Amigó Borrás, tutor de este trabajo.

4.1. Análisis de parámetros geométricos

A continuación, en la tabla 4.1.1. se muestran diferentes datos referentes al análisis de los parámetros geométricos realizado a todas las piezas (N=20) a lo largo del proceso de fabricación.

TABLA 4.1.1. Densidad teórica final y porosidad, densidad y densidad relativa en verde de las aleaciones antes del tratamiento térmico.

Aleación	% Si	Densidad teórica final (g/cm ³)	Densidad en verde (g/cm ³)	Densidad relativa en verde (%)	Porosidad en verde (%)
Ti-35Nb	0	5,403	4,421 ± 0,038	78,471 ± 0,685	21,529 ± 0,685
Ti-35Nb-2Si	2,01	5,286	4,185 ± 0,005	79,17 ± 0,099	20,830 ± 0,099
Ti-35Nb-4Si	4,00	5,172	4,072 ± 0,028	78,72 ± 0,544	21,275 ± 0,544
Ti-35Nb-6Si	6,01	5,062	3,929 ± 0,057	77,61 ± 1,120	22,388 ± 1,120

La densidad teórica final es la densidad que le correspondería a cada aleación teniendo en cuenta la masa empleada de cada uno de los elementos y suponiendo una compactación total de las muestras, mientras que la densidad en verde es la densidad medida en las probetas después de la compactación.

Por otra parte, la densidad relativa en verde es el porcentaje de densidad teórica final alcanzado por las aleaciones durante el proceso de compactación, es decir, la diferencia en términos porcentuales entre la densidad teórica final y la densidad en verde. Finalmente, la porosidad se determinó como el porcentaje restante hasta alcanzar el 100% de densificación.

TABLA 4.1.2. Densidades de los aleantes.

Elementos	Densidad (g/cm ³)
Ti	4,507
Nb	8,57
Si	2,329

Como se puede observar en la tabla 4.1.1. la densidad teórica final disminuye a medida que aumenta su cantidad en Si ya que disminuye el contenido de Ti, que es prácticamente el doble de denso que el Si, tal como se muestra en la tabla 4.1.2. Lo mismo sucede con la densidad en verde que disminuye un 5,3%, un 7,9% % y un 11,13%, cuando se añade un 2, 4 y 6% de Si en peso respectivamente.

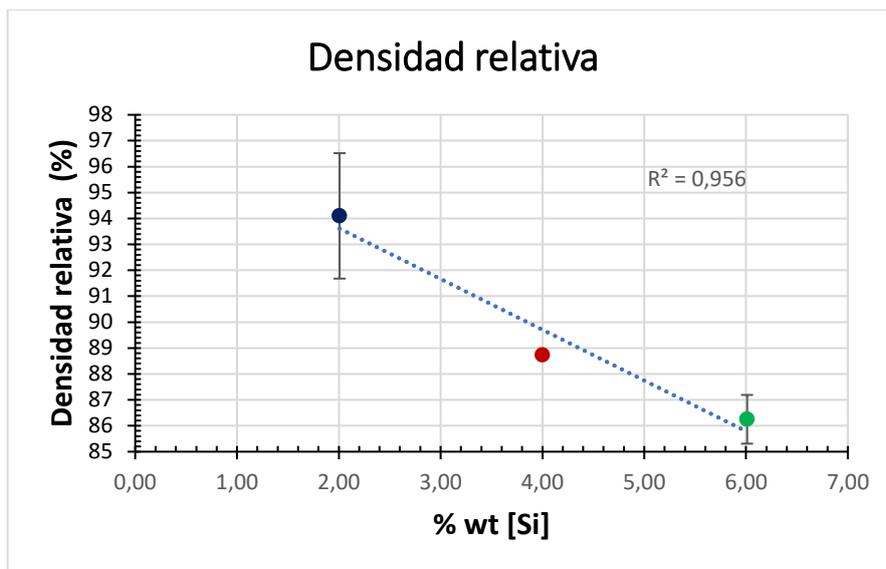
No sucede lo mismo con la densidad relativa en verde, que aumenta ligeramente al añadir un 2% de peso en Si para luego menguar respecto a este un 0,5% y un 2,7 % al pasar a un 4% y 6% de Si debido al aumento de la porosidad en las muestras. Este aumento al añadir un 2% de Si pudo ser debido a que durante el proceso de mezclado y compactación aumentó la porosidad un 0,7%. A pesar de ello, lo que sí que queda patente es el aumento de la porosidad a medida que se añade una mayor cantidad de Si.

Asimismo, teniendo en cuenta la tendencia negativa de la densidad relativa en verde en función del Si, es lógico observar que la porosidad en verde aumente a medida que lo hace el contenido en Si, no obstante, los datos respecto a porosidad realmente importantes y que determinarán el comportamiento mecánico e incluso electroquímico de las aleaciones son los relativos a las muestras después del proceso de sinterización, mostrados en la tabla 4.1.3. donde se exponen la densidad experimental y relativa junto a la porosidad y variación de volumen de cada una de las aleaciones después de la sinterización.

TABLA 4.1.3. Densidad experimental, densidad relativa, porosidad y variación de volumen de las aleaciones después de la sinterización

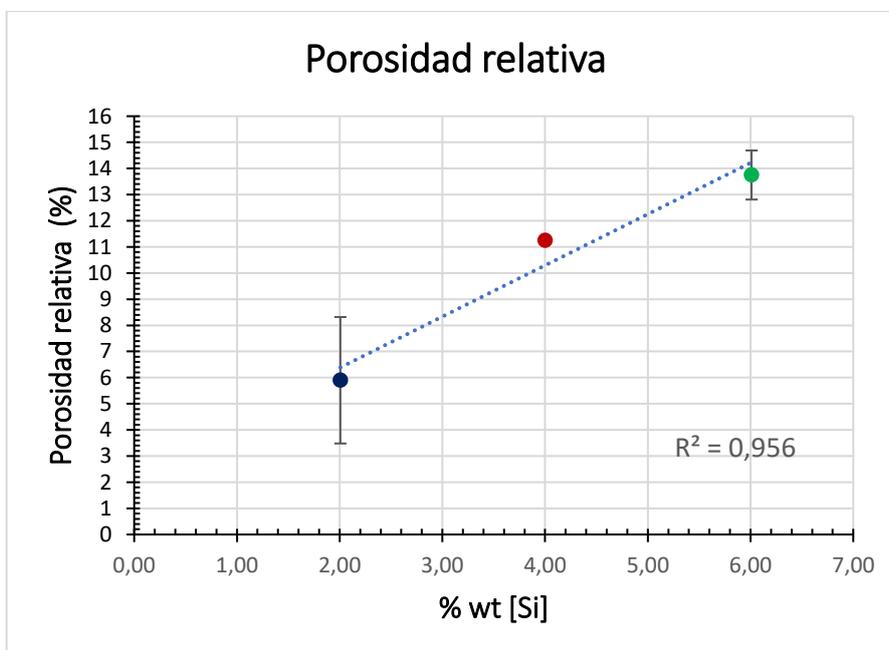
Aleación	Densidad experimental (g/cm ³)	Densidad relativa (%)	Porosidad (%)	Variación de volumen (%)
Ti-35Nb	5,122 ± 0,001	90,89 ± 0,17	9,11 ± 0,17	12,60 ± 1,44
Ti-35Nb-2Si	4,974 ± 0,128	94,10 ± 2,42	5,90 ± 2,41	12,73 ± 0,75
Ti-35Nb-4Si	4,59 ± 0,004	88,74 ± 0,08	11,26 ± 0,07	9,47 ± 0,41
Ti-35Nb-6Si	4,366 ± 0,048	86,25 ± 0,94	13,75 ± 0,93	7,77 ± 0,19

En la tabla 4.1.3., en referencia a las muestras con Si se advierte un aumento de la densidad experimental y relativa respecto a los mismos valores antes de la sinterización, algo lógico debido a que el proceso de sinterización aumenta la densificación de las muestras y por ende disminuye su porosidad. Asimismo, la adición de Si explica muy bien la disminución de la densidad relativa ($R^2=0,956$) tal como se observa en la gráfica 4.1.1. En relación al Ti35Nb se puede observar una menor densidad relativa debido a la presencia de un mayor porcentaje de poros, tal como sucedía antes del sinterizado.



Gráfica 4.1.1. Densidad relativa en función del porcentaje en peso de Si.

En relación a la porosidad, en la gráfica 4.1.2. se puede ver que existe al igual que antes de la sinterización un aumento de la porosidad en función de la cantidad de Si ($R^2=0,956$). Ello encaja con los resultados obtenidos en la variación de volumen, donde a medida que aumenta el Si las probetas se densifican menos y también coincide con los resultados de otros estudios, donde la adición de Si al TiCP aumentaba su porosidad (Al-hassani, Dawood & Al-Sabe'a, 2019).



Gráfica 4.1.2. Porosidad relativa después de la sinterización.

En resumen, la adición de Si supone una disminución en la densidad relativa de las muestras acercándose más a los valores de densidad que presenta el hueso compacto ($1,9 \text{ g/cm}^3$) amentando de este modo su compatibilidad mecánica (Yeni, Brown, & Norman, 1998). No obstante, esta disminución se debe principalmente al aumento de la porosidad asociado al Si, el cual alcanza valores superiores al 10% en las aleaciones de Ti35Nb4Si y Ti35Nb6Si. La causa de este comportamiento se debe la mayor difusión que presenta el Si en el Ti, lo que provoca que allá donde haya Si en contacto con Ti este difunda hacia el Ti dejando huecos porosos

Si este aumento de la porosidad fuese controlado y se asegurara la interconectividad de los poros, supondría una ventaja, ya que se conseguiría disminuir su módulo elástico a valores cercanos a los del hueso y se facilitaría la osteointegración del implante, sin embargo, en este caso el aumento e interconectividad no están controlados, por lo que el único efecto que puede tener es el de empeorar sus propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión tal como se observará en siguientes apartados (de Oliveira et al., 2015).

4.2. Análisis Microestructural

En este apartado se muestran los resultados correspondientes a la difracción de rayos X junto a la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) de una muestra de cada aleación sinterizada.

4.2.1. Difracción de Rayos X (XRD)

Los resultados de la prueba de XRD se muestran en la figura 4.2.1. En los espectros de las cuatro aleaciones analizadas se puede observar un pico de mayor intensidad en $2\theta=38,5^\circ$. Comparando los espectros de las aleaciones de Ti35NbXSi (X=2,4 y 6), que son aleaciones tipo $\alpha+\beta$ cercanas a β , con el espectro del Ti35Nb, que es una aleación tipo β , y cotejando estos hallazgos con los datos aportados por otros estudios, se pudo determinar que este pico corresponde al Ti β y al Nb (Tavares et al., 2015b).

De igual modo, se pudo contrastar con otros estudios la presencia en menor medida de la esperada fase de Ti α en todas las aleaciones. En lo que respecta al Si sólo se encontró un pico de intensidad coincidente en $2\theta=33^\circ$ y presente únicamente como era de esperar en las aleaciones con Si. Los picos restantes se asignaron a los compuestos intermetálicos de Ti-Si, que incluyen al Ti₃Si y Ti₅Si₃, teniendo en cuenta que estos no se encuentran en el Ti35Nb, que la intensidad de los mismos aumenta a medida que se incrementa el contenido en Si, y que coincide con otros estudios en los que se han analizado estos compuestos (Zhan et al., 2009)(Cao et al., 2015)(Hsu et al., 2014).

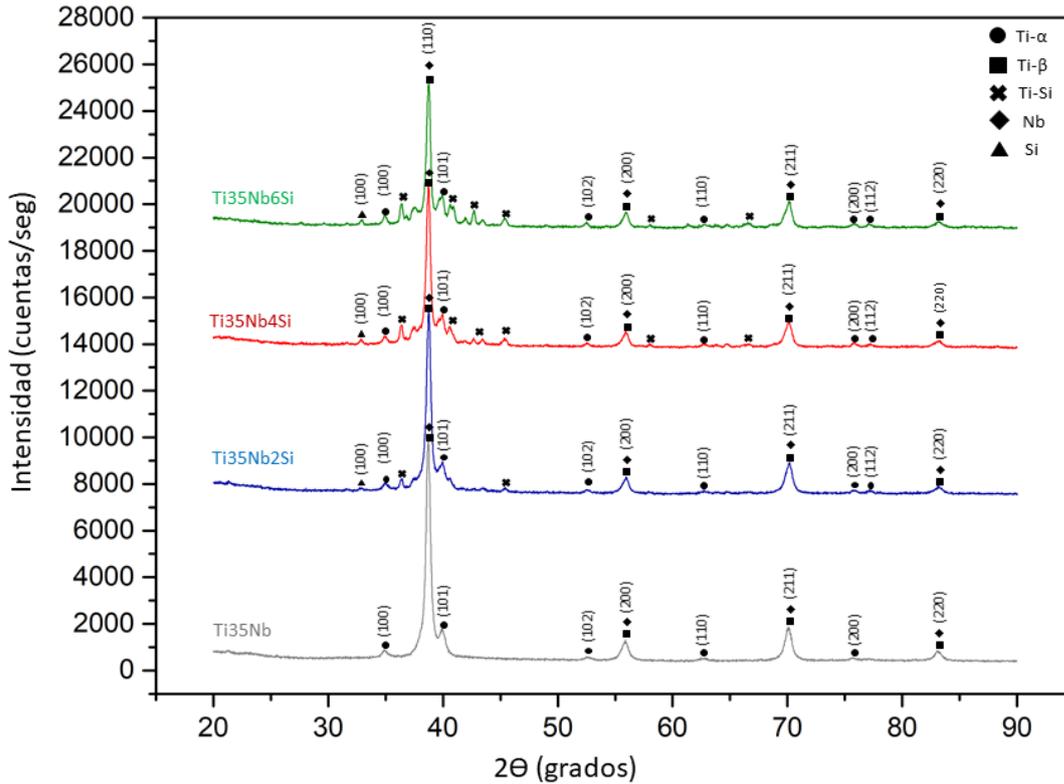


Figura 4.2.1. XRD de las muestras de Ti₃₅Nb, Ti₃₅Nb_XSi (X=2,4 y 6).

No obstante, caben destacar dos aspectos importantes: en primer lugar, solo se encontró un artículo en referencia al Si que proporcionaba datos cuantitativos de dos planos cristalográficos y sus respectivos ángulos, por lo que puede haber otros planos del Si que han sido asignados a los compuestos intermetálicos, y en segundo lugar, no se han encontrado artículos que aporten información cuantitativa respecto a los espectros del Ti₃Si y del Ti₅Si₃, la única información disponible que se encontró era gráfica.

En relación al porcentaje en peso de cada una de estas fases, en la tabla 4.2.1. se muestran los resultados para cada una de las aleaciones.

TABLA 4.2.1. Porcentaje de Ti α , Ti β , Ti₃Si y Ti₅Si₃ en las muestras de Ti₃₅Nb_XSi (X=2,4 y 6).

	Ti ₃₅ Nb ₂ Si	Ti ₃₅ Nb ₄ Si	Ti ₃₅ Nb ₆ Si
Ti α (%)	24,64 \pm 0	24,31 \pm 0	8,47 \pm 0,16
Ti β (%)	68,31 \pm 2,18	58,90 \pm 2,14	51,14 \pm 0,71
Ti ₃ Si (%)	6,68 \pm 0,41	13,09 \pm 0,76	26,11 \pm 0,44
Ti ₅ Si ₃ (%)	0,35 \pm 0,22	3,68 \pm 0,29	14,28 \pm 0,33

En primer lugar, se puede destacar el mantenimiento de $Ti\alpha$ entre el 2 y 4% de Si y su posterior disminución del 15,84% al pasar a un 6% de peso en Si a pesar de que este actúe como α -estabilizante. No obstante, sí que se puede advertir un aumento de los compuestos intermetálicos del tipo Ti_3Si y Ti_5Si_3 cuando se incrementa el Si debido a que este tiene mayor predisposición a formar estos compuestos en lugar de formar parte del $Ti\alpha$.

Algunos autores indican que estos compuestos intermetálicos son del tipo $(Ti,Nb)_3Si$, donde el Nb forma parte del $Ti\beta$, que finalmente reacciona con el Si dando lugar al Ti_3Si y al Ti_5Si_3 . Esto explicaría la disminución del $Ti\beta$ en función del Si, ya que los átomos de Ti quedan secuestrados por el Si, que cada vez es más abundante, formando Ti_3Si y Ti_5Si_3 y dejando Nb libre sin difundir. (Tavares et al., 2015b)

Las fases encontradas se observan con mayor detalle en la figura 4.2.2. que se muestra a continuación.

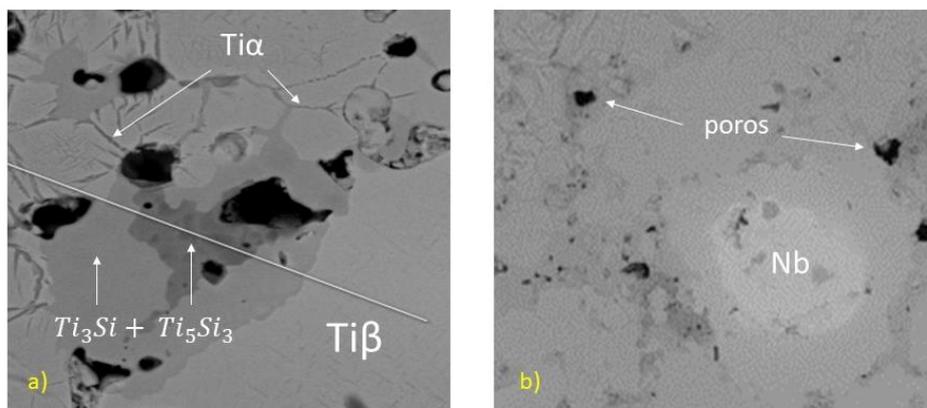


Figura 4.2.2. FESEM de $Ti_{35}Nb_{2}Si$ a 1000 aumentos (a) y de $Ti_{35}Nb_{4}Si$ a 250 aumentos (b).

4.2.2. Análisis microscópico

En primer lugar, en la tabla 4.2.2. se muestran los resultados del análisis espectral a 100 aumentos de las tres aleaciones.

TABLA 4.2.2. Análisis espectral de las aleaciones de $Ti_{35}Nb_{X}Si$ ($X=2,4$ y 6).

Elemento	$Ti_{35}Nb_{2}Si$		$Ti_{35}Nb_{4}Si$		$Ti_{35}Nb_{6}Si$	
	% en peso	% atómico	% en peso	% atómico	% en peso	% atómico
Ti	62.2 ± 0.2	74	66.3 ± 0.2	70.3	61.3 ± 0.2	67.9
Nb	35.8 ± 0.2	21.9	28.6 ± 0.2	19.5	31.2 ± 0.3	17.8
Si	2 ± 0.1	4.1	5.1 ± 0.1	10.2	7.6 ± 0.1	14.3

En ella se puede observar que el porcentaje en peso de los elementos en la aleación de Ti35Nb2Si coincide con el esperado, sin embargo, se percibe una reducción de un 6,4% y 3% en peso del contenido de Nb y un incremento de un 1,1% y un 1,6% en peso de Si en las aleaciones de Ti35Nb4Si y Ti35Nb6Si respectivamente frente al porcentaje esperado. Los datos en relación al Nb vienen a explicar lo que posteriormente se mostrará en las imágenes de la fig. 4.2.3., y es que existe un bloqueo en la difusión del Nb a medida que aumenta el Si, lo que genera una distribución no homogénea del mismo y su acumulación en granos.

En la fig. 4.2.3. se muestran las imágenes de FESEM a 100 (a, b y c) y 1000 (d, e y f) aumentos de las aleaciones sinterizadas.

En las imágenes a 1000 aumentos se puede observar una microestructura heterogénea de granos de fase β con precipitación de fase α en borde de grano. También se puede apreciar la aparición en la matriz de los granos de una estructura más oscura de tipo lamelar rica en Si cuyo grosor aumenta en función del contenido del mismo y cuya composición es del tipo $(Ti,Nb)_3Si$. Esto se pudo evaluar gracias al análisis espectral de los puntos 1,2 y 3 de la figura 4.2.3. (e), cuyos datos se muestran en la tabla 4.2.3. y gracias también a los análisis realizados por Hsu y otros (2014) y Zhan y otros (2014).

En relación a las imágenes a 100 aumentos (a, b y c) se advierte un aumento tanto en el número como en el tamaño de los poros (rodeados con rectángulos en las imágenes a 1000 aumentos) a medida que aumenta la cantidad de Si, lo que coincide con los resultados analizados en el apartado 4.1 de análisis geométrico en los que se advertía un aumento de la porosidad en función del Si. Se cree que esto puede ser debido a que, durante el proceso de sinterización, el Si difunde muy rápido hacia el Ti, mientras que el Ti no lo hace con el Si dejando huecos vacíos.

Por otra parte, gracias al análisis espectral lineal en la muestra de Ti35Nb6Si (fig. 4.2.3(f)) se pudo determinar que los granos de color más claro, rodeados por círculos en las imágenes a 100 aumentos, corresponden a partículas de Nb que no han difundido completamente con el Ti. Al igual que con los poros, se observa un aumento en el número de estas partículas cuando aumenta la cantidad de Si debido a que a medida que éste aumenta, también lo hace la difusión del Ti con él, lo que resulta en un aumento en la formación de compuestos intermetálicos del tipo Ti_xSi_x , dejando finalmente Nb libre sin difundir con el Ti. Por tanto, la fase no disuelta de Nb indica en parte la baja compactibilidad de las aleaciones a partir de la aleación base de Ti35Nb.

TABLA 4.2.3. Análisis espectral de puntos en la muestra de Ti35Nb4Si (fig. 4.2.3. (e)).

Elemento	Punto 1		Punto 2		Punto 3	
	% en peso	% atómico	% en peso	% atómico	% en peso	% atómico
Ti	68.95 ± 0.3	61.5	61.1 ± 0.4	53.8	64.7 ± 0.4	70.7
Nb	8,15 ± 0.1	36.4	13.8 ± 0.3	6.3	31.7 ± 0.3	17.8
Si	22,9 ± 0.1	2.1	23.1 ± 0.2	34.6	0.3 ± 0.1	0.6
O	-	-	2.0 ± 0.4	5.4	3.3 ± 0.5	10.9

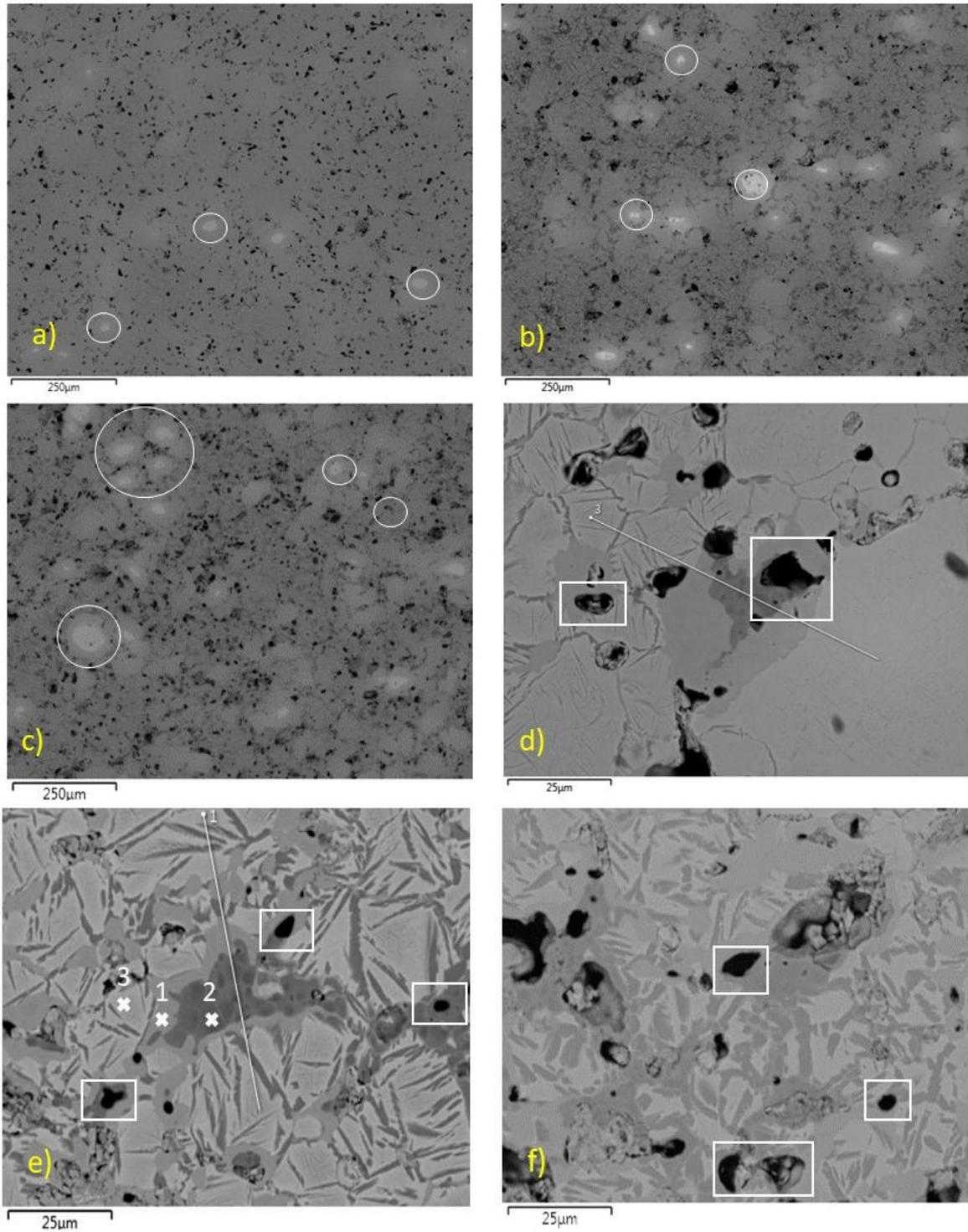


Figura 4.2.3. FESEM a 100 aumentos de las aleaciones de $Ti_{35}Nb_2Si$ (a), $Ti_{35}Nb_4Si$ (b) y $Ti_{35}Nb_6Si$ (c) y a 1000 aumentos de las aleaciones de $Ti_{35}Nb_2Si$ (d), $Ti_{35}Nb_4Si$ (e) y $Ti_{35}Nb_6Si$ (f).

Todo esto se pudo comprobar también gracias al análisis de mapeo espectral mostrado en la figura 4.2.4. En él se observa que el Ti (verde), como era de esperar, se encuentra repartido homogéneamente por toda la muestra. También lo hace el Nb (azul), aunque se reparte en mayor medida en las partes donde se encuentra la fase β y en menor medida en la fase de compuestos intermetálicos, aunque su presencia en la misma refuerza la teoría de la formación de compuestos intermetálicos del tipo $(Ti,Nb)_3Si$. Finalmente, se puede visualizar una mayor presencia de Si alrededor de los poros, lo que corrobora la formación de los mismos debido a las diferencias de difusión entre el Si y el Ti.

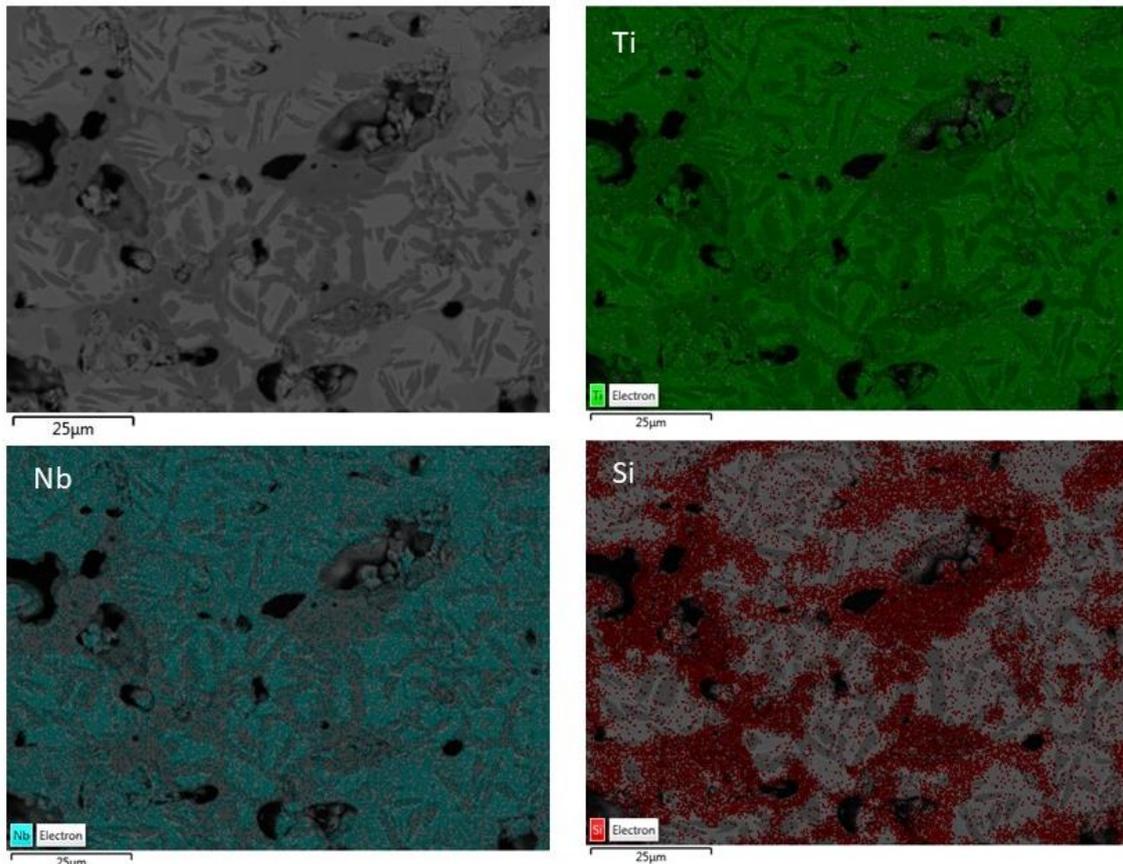


Figura 4.2.4. Análisis de mapeo espectral de una muestra de Ti35Nb6Si a 1000 aumentos.

4.3. Caracterización Mecánica

En este apartado se exponen los resultados de las pruebas realizadas para caracterizar mecánicamente las aleaciones de Ti35Nb, Ti35Nb2Si, Ti35Nb4Si y Ti35Nb6Si.

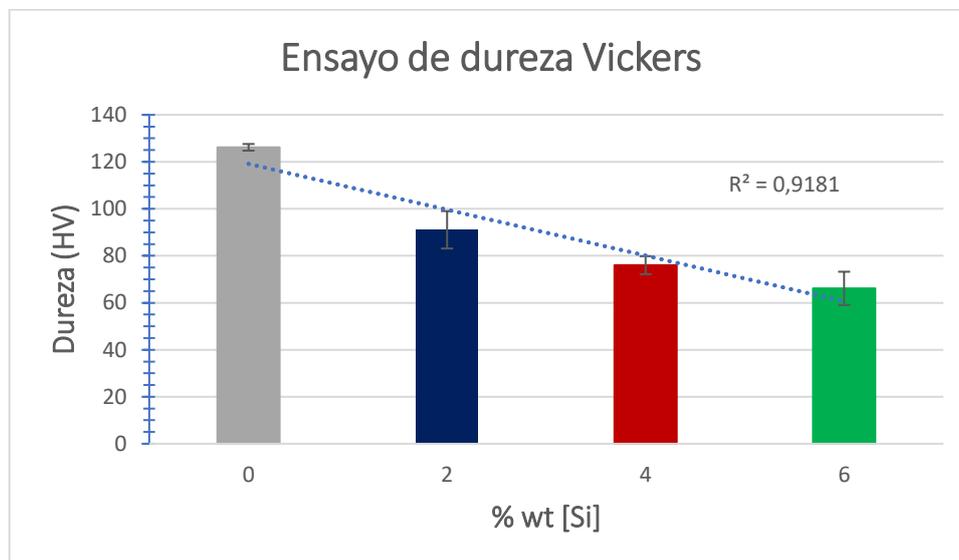
En la tabla 4.3.1. se muestra un resumen de los datos de los ensayos realizados durante la caracterización mecánica. Estos son el ensayo de dureza Vickers, la medición del módulo elástico (E) y de cizalladura (G) mediante Sonelastic y el E_{flex} , resistencia máxima (R_{max}) y deformación (ϵ_{max}) del ensayo de flexión a tres puntos.

TABLA 4.3.1. Medias y desviaciones típicas de los ensayos de dureza, Sonelastic y flexión a 3 puntos.

	Vickers	Sonelastic		Ensayo flexión a 3 puntos		
	Dureza (HV)	E (GPa)	G (GPa)	E _{flex} (GPa)	R _{max} (MPa)	E _{max}
Ti35Nb	126,18 ± 1,42	71,60 ± 0,04	25,28 ± 0,01	15,06 ± 1,01	454,69 ± 42,27	0,034 ± 0,001
Ti35Nb2Si	91,08 ± 7,96	75,43 ± 2,81	26,51 ± 1,62	40,66 ± 18,07	548,78 ± 37,21	0,022 ± 5E-04
Ti35Nb4Si	76,02 ± 3,82	74,89 ± 0,92	25,91 ± 1,07	27,14 ± 2,06	387,33 ± 17,61	0,017 ± 9E-04
Ti35Nb6Si	66,13 ± 7,09	77,12 ± 0,91	29,81 ± 0,2	18,93 ± 7,74	209,12 ± 60,52	0,014 ± 0,002

4.3.1. Ensayo de dureza

Para determinar la dureza se ensayaron 5 probetas por cada aleación, obteniendo un total de N=20. En la gráfica 4.3.1. se muestran las medias y desviaciones típicas de cada una de las aleaciones. En ellas se puede observar que la adición de Si supone una disminución progresiva de la dureza de modo que cuando se añade un 2% de Si esta disminuye un 27,82%, cuando se añade un 4%, disminuye un 39,75%, y cuando se alcanza el 6%, disminuye un 47,59%.



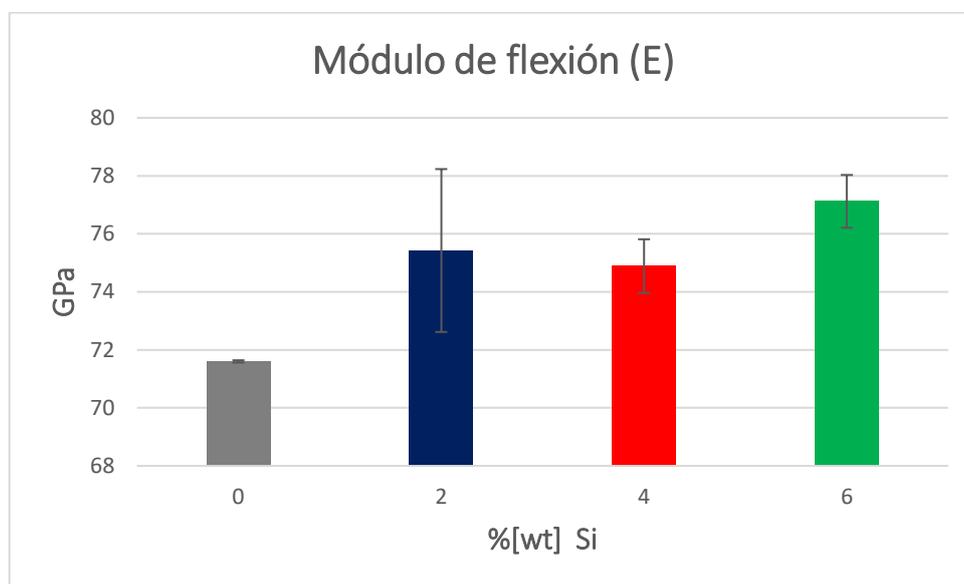
Gráfica 4.3.1. Media y desviación típica del ensayo de dureza Vickers (HV) en las aleaciones de Ti35NbXSi (X=0, 2, 4 y 6).

Estos resultados indican el efecto negativo del Si en las aleaciones de Ti35Nb en contraste a lo esperado ya que la adición de Si actúa como α -estabilizante y refinador del grano otorgando mayor dureza al titanio (Tavares et al., 2015b) (Zhan et al., 2009).

No obstante, en el análisis microestructural se advirtió una disminución notable de la fase de $Ti\alpha$ y un aumento de los compuestos intermetálicos cuya distribución era más heterogénea a medida que aumentaba la proporción de Si, lo que puede explicar esta disminución en la dureza ya que los estudios citados obtenían una estructura y reparto más homogéneo de los compuestos intermetálicos debido al método empleado para obtener las muestras (fusión por arco eléctrico).

4.3.2. Medición del módulo elástico mediante Sonelastic

El ensayo mediante Sonelastic se realizó a 5 muestras por cada aleación (N=20). En las gráficas 4.3.2. y 4.3.3. se muestran el E y el G respectivamente en función del contenido en peso de Si.

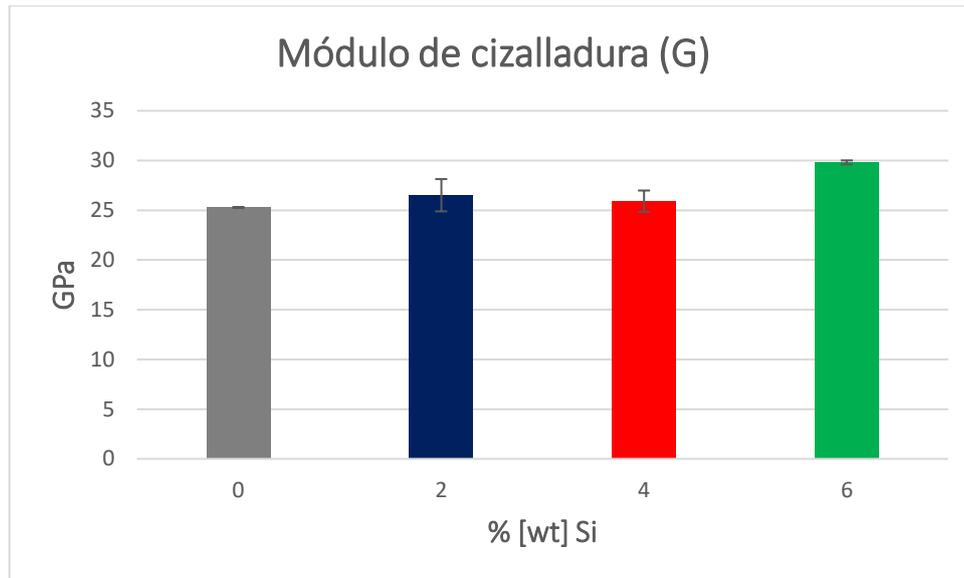


Gráfica 4.3.2. E (GPa) de las aleaciones de $Ti_{35}NbXSi$ (X=0, 2, 4 y 6)..

En relación al módulo elástico, se observa un aumento del mismo cuando se añade Si a la aleación de $Ti_{35}Nb$, aunque posteriormente la adición de más Si no vino acompañada de un incremento significativo.

Finalmente, respecto al módulo de cizalladura (G), no se advirtió un efecto positivo por la adición de un 2% y 4% de peso en Si, aunque sí que se puede destacar que hubo un ligero aumento del 20% cuando se alcanzó el 6% de Si.

Debido a la ausencia de artículos que empleen esta herramienta para medir el E y de G, se tomarán como datos que aportan información respecto al comportamiento a flexión del material los referentes al ensayo de flexión a 3 puntos.



Gráfica 4.3.3. G (GPa) de las aleaciones de Ti35NbXSi (X=0, 2, 4 y 6).

4.3.3. Ensayo de flexión a 3 puntos

Los resultados mostrados en este apartado fueron obtenidos a partir de la medición de la cruceta ya que los datos de la videometría no pudieron adquirirse por motivos técnicos. Además, por un fallo en el registro, no se pudieron adquirir los datos de una de las 4 probetas ensayadas en la aleación de Ti35Nb2Si, por lo que en este grupo solo se contaron con 3 muestras que en las otras tres aleaciones se contó con 4 en cada una (N=15).

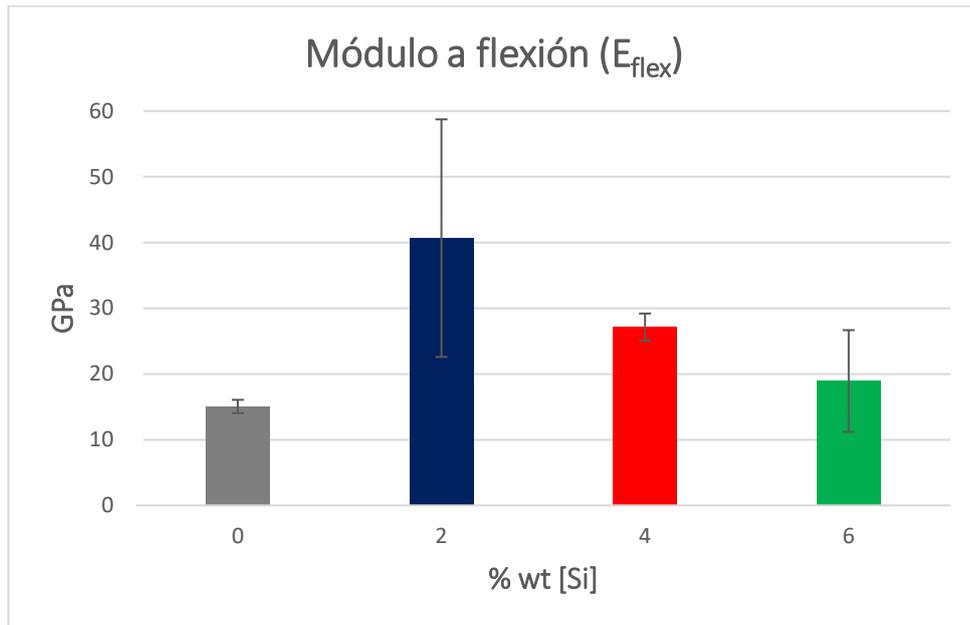
En la gráfica 4.3.4. se representan las curvas de tensión-deformación de las aleaciones de Ti35NbXSi (X=2,4 y 6). En ellas se puede observar muy bien la disminución progresiva de los parámetros analizados en el ensayo (E_{flex} , R_{max} y ϵ_{max}) en función del Si.



Gráfica 4.3.4. Curva tensión-deformación de las aleaciones de Ti-35Nb-XSi (X=2, 4 y 6).

En relación al módulo de flexión, de las gráficas 4.3.4 y 4.3.5. se pueden extraer dos ideas principales. La primera de ellas es que la adición del Si mejora la resistencia a flexión del Ti35Nb hasta un 170% cuando se le añade un 2% en peso de Si, y la segunda de ellas es que la adición extra de más Si empeora la resistencia a flexión volviendo prácticamente a los valores iniciales del Ti35Nb cuando se añade un 6% de Si.

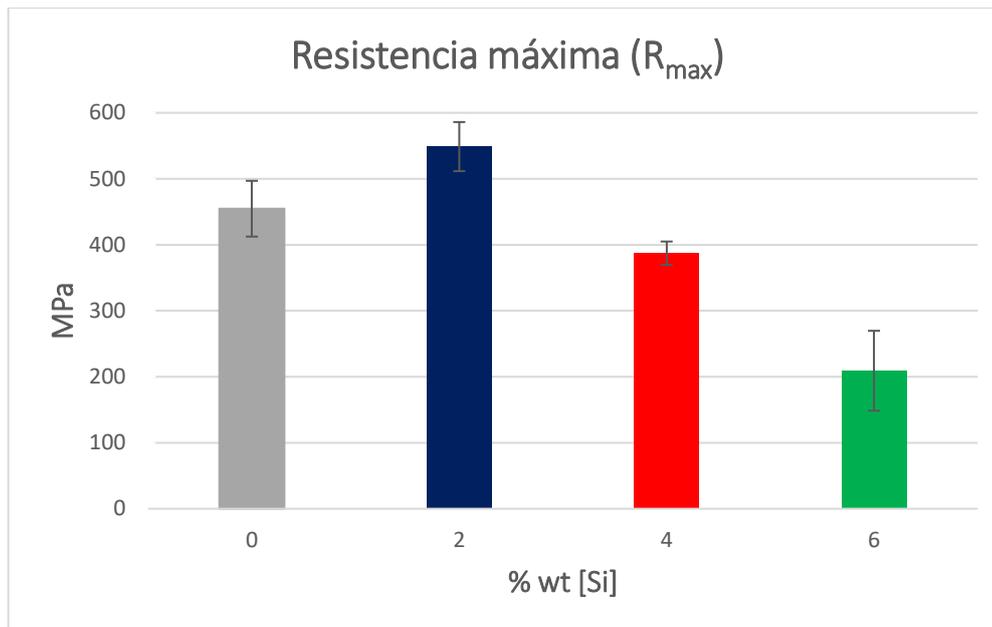
De igual manera, tal como sucedía con el E medido mediante Sonelastic, la adición de Si aumentaba su resistencia a pesar de que el comportamiento en ambos ensayos no fue el mismo.



Gráfica 4.3.5. E_{flex} de las aleaciones de Ti35NbXSi (X=0, 2, 4 y 6)

De igual modo, este fenómeno también puede encontrar una explicación en la porosidad de las muestras. Si se vuelve al apartado 4.1. de análisis geométrico de las muestras, se puede observar que la aleación de Ti35Nb presenta un valor de $9,11 \pm 0,17\%$ que desciende hasta $5,90 \pm 2,41\%$ en el Ti35Nb2Si y aumenta hasta un $11,26 \pm 0,07\%$ en el Ti35Nb4Si hasta alcanzar un $13,75 \pm 0,93\%$ en el Ti35Nb6Si. Por tanto, atendiendo a estos valores, el comportamiento obtenido es lógico, pues los poros actúan como concentradores de tensión disminuyendo la resistencia a flexión de las muestras.

Lo mismo sucede con la R_{max} en la gráfica 4.3.6, donde al añadir un 2% de Si aumenta un 20% y luego disminuye hasta alcanzar un 15% y 54% de la resistencia del Ti35Nb en el Ti35Nb4Si y Ti35Nb6Si respectivamente.



Gráfica 4.3.6. Resistencia máxima de las aleaciones de Ti35NbXSi (X=0, 2, 4 y 6).

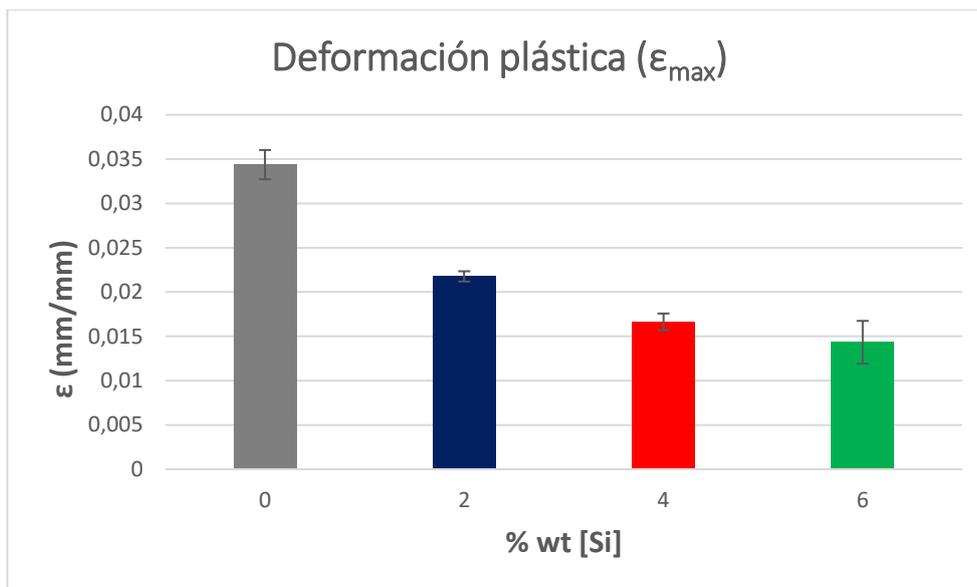
Otra explicación se puede hallar en la microestructura de las aleaciones. La fase de Ti α está asociada a mejores propiedades mecánicas, por tanto, de la adición de Si se espera que estas aumenten, algo que sucede en el Ti35Nb2Si. Sin embargo, cuando se pasa a un 4% y 6% de Si, la resistencia disminuye porque aumenta el porcentaje de compuestos intermetálicos de Ti-Si en detrimento de la fase de Ti β , en el Ti35Nb4Si, y del Ti α , en el Ti35Nb6Si. Asimismo, la distribución heterogénea de estos compuestos también puede ser la causante de esta disminución en las propiedades mecánicas.

Hsu y otros (2014) evaluaron muestras de Ti-Si con un contenido variable de Si del 1 al 12,5% y observaron el mismo comportamiento en la R_{max}, donde alcanzaron un valor máximo en el 5% de Si y luego su valor disminuyó a medida que se aumentaba el contenido en Si. No sucedió lo mismo con el E_{flex}, que aumentó en función del contenido en Si, algo que no se dio en este proyecto, pero si se dio en el estudio de Tavares y otros (2015), donde la adición de Si al Ti35Nb empeoraba su resistencia a flexión.

También es importante considerar la evidente influencia del método de fabricación de las probetas. Un aspecto notable en la fabricación mediante pulvimetalurgia es la porosidad, que en algunos casos como el que ocupa este estudio, alcanza valores superiores al 10% con su consecuente merma en las propiedades mecánicas. Por ejemplo, Lee y otros (2002) estudiaron las propiedades mecánicas de la aleación de Ti35Nb obtenida a partir de fusión mediante arco eléctrico con electrodo de tungsteno logrando alcanzar valores de E_{flex} 4 veces mayores que en este estudio.

Asimismo, si se tiene en cuenta que la R_{max} a flexión del hueso cortical es de entre 100 y 200MPa, las aleaciones por orden que presentarían un mejor comportamiento serían el Ti35Nb2Si, Ti35Nb y Ti35Nb4Si mientras que el empleo del Ti35Nb6Si se desaconsejaría al encontrarse muy próximo a esos valores (Caeiro, González, & Guede, 2013)(Keller, Mao, & Spengler, 1990).

En último lugar, los resultados respecto a la deformación se muestran tanto en la tabla 4.3.1. como en la gráfica 4.3.7. que se expone a continuación.



Gráfica 4.3.7. Deformación plástica de las aleaciones de Ti35NbXSi (X= 0, 2, 4 y 6).

Como se puede observar, la simple incorporación de un 2% en peso de Si al Ti35Nb disminuye un 36% la deformación plástica mientras que la adición de un 6% de Si la disminuye prácticamente hasta la mitad. Diferentes estudios en los que han analizado las propiedades mecánicas de las aleaciones de Ti-Si y de TiNbSi han destacado el aumento de la fragilidad debido a la adición de Si. Además, señalan que este comportamiento se debe a la fragilidad que presentan los compuestos intermetálicos de Ti_5Si_3 , que en sus muestras se distribuyeron homogéneamente. Por ello, es lógico observar que a medida que aumenta el porcentaje en peso de Si disminuya la deformación plástica, ya que como se indicó en el apartado de análisis microestructural, la proporción de estos intermetálicos, cuya distribución fue heterogénea, aumentó con el contenido en Si (Zhan et al., 2009)(Hsu et al., 2014)(Zhang et al., 2013).

Para finalizar este apartado, es necesario añadir que la falta de estudios sobre las aleaciones ternarias de TiNbSi junto a los pocos que existen de las aleaciones binarias de Ti-Si hicieron difícil la comparación de los resultados obtenidos en este proyecto.

4.4. Caracterización Electroquímica

El medio interno humano puede ser un medio agresivo para los metales provocando su corrosión, lo que conlleva una pérdida de material que puede poner en riesgo la función del dispositivo quirúrgico diseñado, mientras que la liberación de iones al medio intersticial o corriente sanguíneo puede provocar el desarrollo de diferentes enfermedades en función de la biocompatibilidad de los elementos liberados. Los resultados obtenidos del estudio de ambos parámetros se muestran a continuación.

4.4.1. Ensayo de corrosión

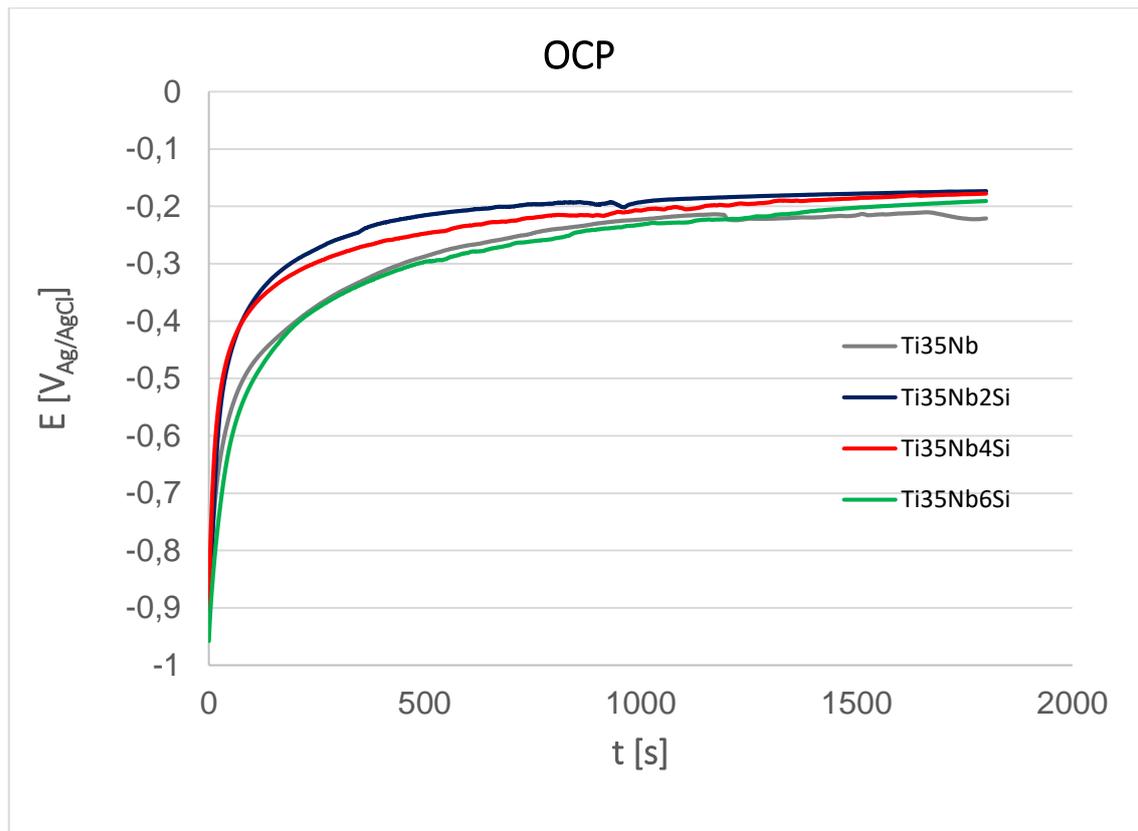
La resistencia a la corrosión ha sido evaluada finalmente en dos muestras de cada aleación (N=6) a partir del potencial en circuito abierto (OCP), las curvas de polarización anódico-catódicas y la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS) en un medio de saliva artificial simulada de Fusayama a 37 °C.

En la tabla X se expone el potencial de equilibrio (OCP, V), que es el potencial del electrodo que actúa de trabajo (en este caso las aleaciones de Ti-35Nb-XSi (X=2,4 y 6)) respecto al electrodo de referencia de Ag/AgCl cuando no hay paso de corriente en una situación de equilibrio respecto al medio. Como se puede observar tanto en la tabla X como en las curvas de OCP de la gráfica X, la adición de Si a la aleación de Ti35Nb, así como el aumento del mismo no supone una variación perceptible en los resultados.

En la tabla 4.4.1. también se muestran los parámetros obtenidos a partir del método de Tafel aplicado en las curvas de polarización potenciodinámicas. Ellos son la intensidad de corriente (I_{corr}), la velocidad de corrosión (V_{corr}), el potencial de corrosión (E_{corr}), las pendientes de las curvas de polarización anódica (β_a) y catódica (β_c) y la resistencia de polarización (R_p).

TABLA 4.4.1. Parámetros obtenidos del ensayo de corrosión en las muestras de Ti-35Nb-XSi (X=0, 2, 4 y 6).

%Si	OCP (V)	E_{corr} (V)	I_{corr} (nA/cm ²)	V_{corr} (μm/año)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	R_p (kΩ·cm ²)
0	-0,21 ± 0,02	-0,24 ± 0,083	48,41 ± 0,12	0,49	0,12 ± 0,05	0,12 ± 0,04	2.175.145,67 ± 90,6E+03
2	-0,19 ± 0,02	-0,23 ± 0,090	113 ± 29,2	1,17	0,13 ± 5E-04	0,102 ± 2.9E-03	230.323,929 ± 5.9E+03
4	-0,20 ± 0,04	-0,42 ± 0,150	243 ± 78,1	2,72	0,10 ± 7.2E-04	0,103 ± 4E-04	109.534,947 ± 3.5E+03
6	-0,16 ± 0,04	-0,39 ± 0,002	784 ± 344	9,16	0,11 ± 3.2E-03	0,108 ± 2.3E-03	35.646,972 ± 1.6E+03

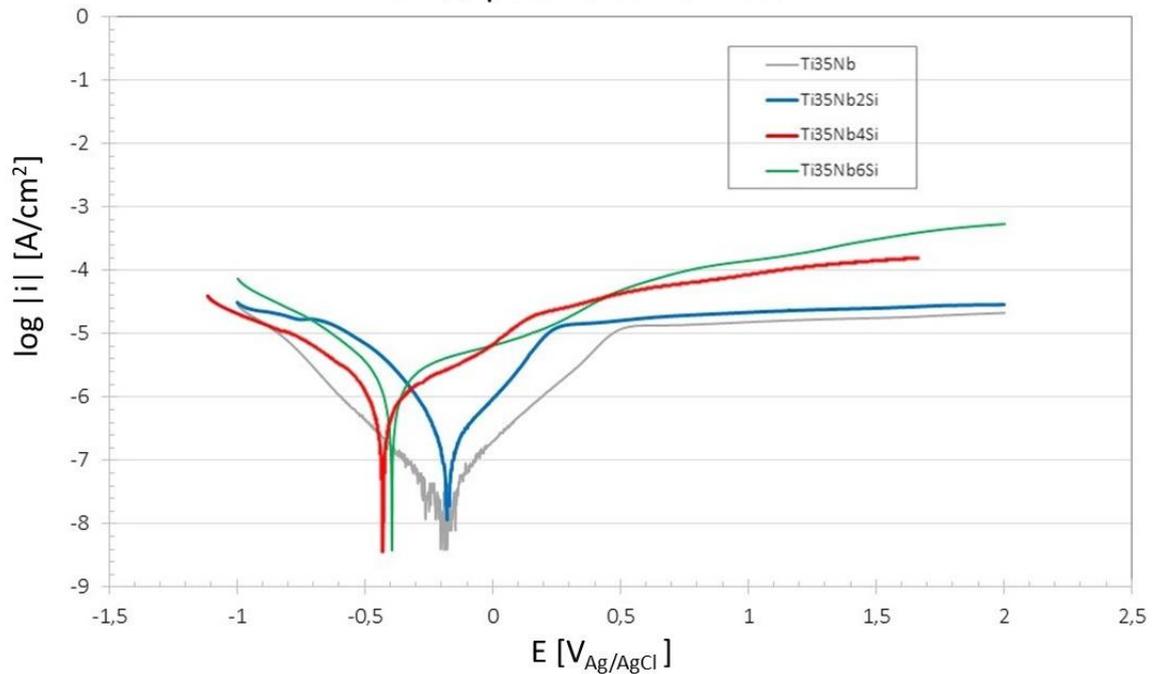


Gráfica 4.4.1. Potencial de circuito abierto (OCP) de las muestras de Ti-35Nb-XSi (X=0,2,4,6) en saliva artificial simulada de Fusayama.

En la gráfica 4.4.1. se muestran las curvas potenciodinámicas de una muestra de cada una de las aleaciones testadas entre -1V y +2V. En ellas se pueden reconocer tres zonas de menor a mayor potencial: una primera zona catódica que empieza en -1V y a medida que aumenta el potencial la densidad de corriente disminuye progresivamente, una segunda zona de transición catódica-anódica en la que se pasa de una pendiente negativa a una positiva, y una tercera zona de pasivación (presente únicamente en el Ti35Nb y Ti35Nb2Si) donde al aumentar el potencial, la densidad de corriente permanece constante debido a la formación de una capa pasiva de TiO_2 , SiO_2 y Nb_2O_5 que otorgan a la aleación protección frente a la corrosión (Tavares et al., 2014).

Asimismo, no se observó el fenómeno de transpasivación en las aleaciones de Ti35Nb y Ti35Nb2Si en el rango de voltaje analizado, algo que es positivo pues se mantuvo el efecto protector de la capa pasiva hasta +2V sin que hubiese ruptura de la misma, sin embargo, otros autores (Tavares y otros, 2014) sí que observaron una ruptura de la capa pasiva en voltajes situados alrededor de los +2V, aunque en dicho estudio emplearon porcentajes en peso de Si mucho menores (0,15%, 0,35% y 0,55%), el método de fabricación de las muestras fue mediante fusión con electrodo de Tungsteno, y el electrolito utilizado fue NaCl.

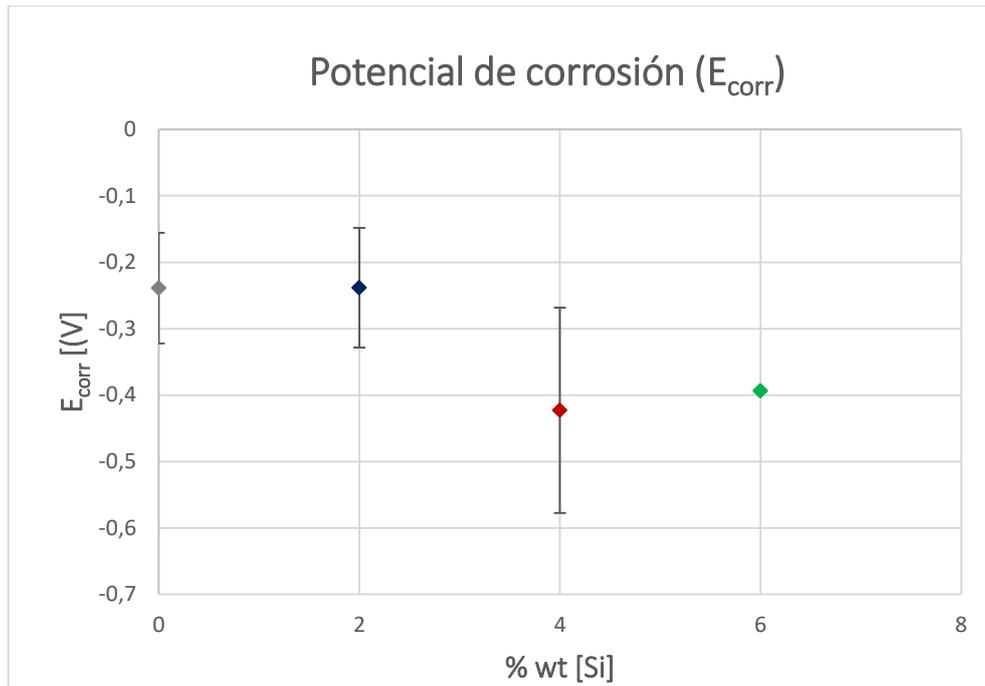
Curvas potenciodinámicas



Gráfica 4.4.2. Curvas potenciodinámicas de muestras de Ti-35Nb-XSi(X=0,2,4,6) en saliva artificial simulada de Fusayama.

Respecto a la pasivación, la formación de la capa protectora aparece alrededor de los 500 mV en el Ti35Nb y un poco antes en la de Ti35Nb2Si (200 mV), mientras que en las aleaciones de Ti35Nb4Si y Ti35Nb6Si parece haber un intento de pasivación que no acaba de consolidarse ya que hay una disminución de la densidad de corriente, pero esta no acaba por estabilizarse. Asimismo, se puede apreciar en la gráfica que la densidad de corriente en el Ti35Nb6Si es mayor que en el Ti35Nb4Si, lo que indica un peor comportamiento de la pseudocapa pasiva debido a la distribución heterogénea de intermetálicos de Ti-Si cuyo comportamiento como microceldas galvánicas genera la aparición de microporos y microfisuras a través de los cuales la probeta sigue corroyéndose (Tavares et al., 2014).

En relación al potencial de corrosión (E_{corr}), tanto en la tabla 4.4.1. como en las gráficas 4.4.2 y 4.4.3. se puede observar un desplazamiento hacia valores más negativos al superar el 2% de peso en Si. Mientras que los valores entre el Ti35Nb ($-0,24 \pm 0,083$ V) y el Ti35Nb2Si ($-0,23 \pm 0,09$ V) permanecen invariables, el comportamiento de la aleación empieza a empeorar a partir del 2% de peso en Si. En concreto, el E_{corr} disminuye aproximadamente un 50% al pasar a un 4% ($-0,42 \pm 0,15$ V) y a un 6% ($-0,39 \pm 0,002$ V). Cuanto menor sea el valor de E_{corr} , menos noble será el metal y mayor tendencia a corroerse, por lo tanto, la adición de Si parece provocar una mayor predisposición a corroerse en las aleaciones de Ti-35Nb.

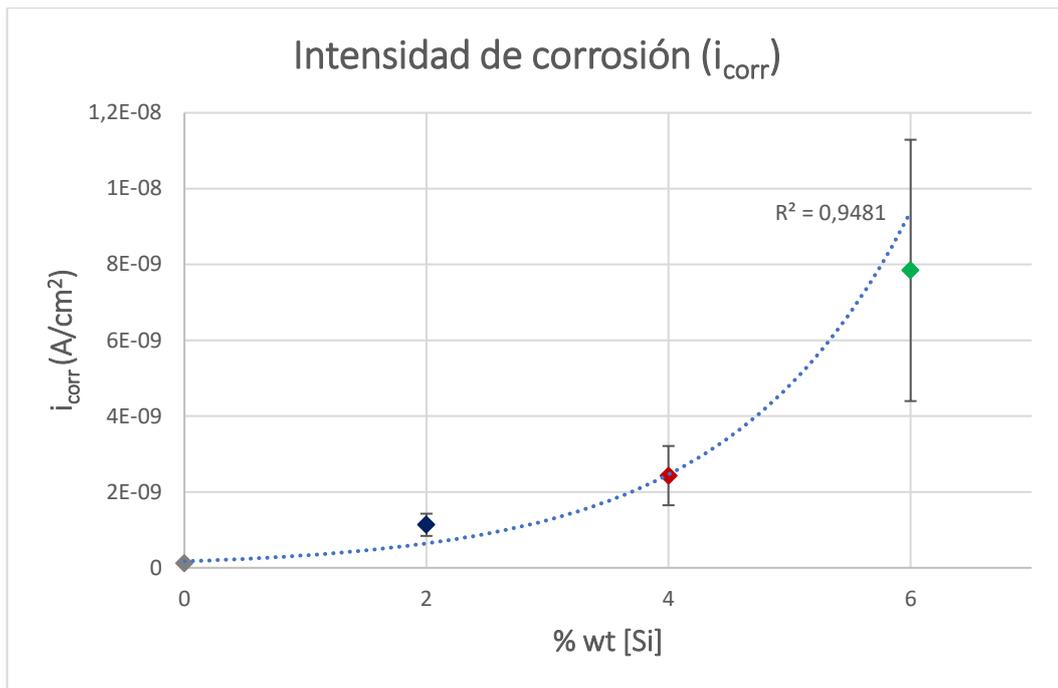


Gráfica 4.4.3. Potencial de corrosión (E_{corr}) en función del porcentaje en peso de Si.

De acuerdo a otros estudios, a pesar de que el Ti35Nb4Si posee el peor valor de las tres aleaciones ($E_{corr} = -0,42 \pm 0,15$ V), este se aproxima a los que presenta el Ti6Al4V. Por ejemplo, para un ensayo en solución de Hank a la misma temperatura, De Assis y otros (2006) obtuvieron un valor de $E_{corr} = -0,41 \pm 0,028$ V y Almanza y otros (2017) un $E_{corr} = -0,37$ V. Estos valores también están cercanos a los del Ti35Nb6Si ($E_{corr} = -0,42 \pm 0,15$ V) e incluso se sitúan por debajo del Ti35Nb ($E_{corr} = -0,24 \pm 0,083$ V) y del Ti35Nb2Si ($E_{corr} = -0,23 \pm 0,09$ V), que aparentemente presentan el comportamiento más noble.

Según diferentes autores, la causa por la que la adición de Si a las aleaciones de TiNb provoca una disminución del E_{corr} es porque éste actúa como un afinador del grano aumentando el área del borde del mismo, el cual tiene mayor tendencia a ser atacado electroquímicamente. También observaron al igual que en este trabajo la formación de precipitados ricos en Si y de compuestos intermetálicos de Ti_3Si y Ti_5Si_3 con una distribución no homogénea (debido a la baja solubilidad del Si en el Ti) que actúan como microceldas galvánicas en la superficie de la muestra desplazando el E_{corr} a valores más negativos. (Tavares et al., 2014)(Tavares et al., 2015b)

En referencia a la i_{corr} , que es la intensidad de corrosión por unidad de superficie, tal como se muestra en la tabla 4.4.1. y gráfica 4.4.4. hay un aumento exponencial del mismo ($R^2=0,9481$) en función del porcentaje en peso de Si, por lo que la velocidad a la que se corroen las muestras es mayor a medida que aumenta el contenido de Si. Por ejemplo, cuando se añade un 2% en peso de Si la densidad de corriente aumenta 2,3 veces, al alcanzar el 4% aumenta 5 veces y finalmente cuando se llega a un 6% de peso en Si la i_{corr} se multiplica por 16.

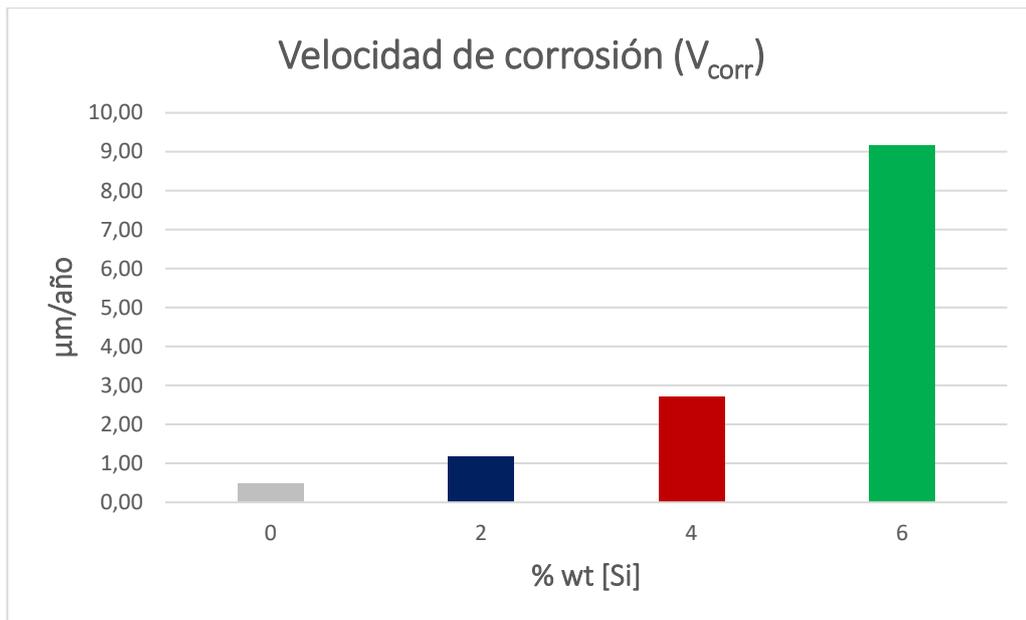


Gráfica 4.4.4. Intensidad de corrosión (i_{corr}) en función del porcentaje en peso de Si.

En los estudios en los que se analizó el Ti6Al4V existió una discrepancia entre los resultados obtenidos. Por una parte, Almanza y otros (2017) obtuvieron un valor de $i_{corr} = 430 \text{ nA/cm}^2$, cercano a los valores de las aleaciones con un 4% y 6% de Si ($i_{corr-4Si} = 243 \pm 78,1$ e $i_{corr-6Si} = 784 \pm 344 \text{ nA/cm}^2$) e incluso por encima del 2% de Si ($i_{corr-2Si} = 113 \pm 29,2 \text{ nA/cm}^2$). Por otra parte, los resultados presentados por De Assis y otros (2006) muestran una menor velocidad de corrosión en la aleación de Ti6Al4V ($i_{corr} = 19 \pm 0,9 \text{ nA/cm}^2$) que en las ensayadas.

Al igual que en este estudio, Tavares y otros (2014) comprobaron que la aleación con mayor porcentaje en peso de Si (0,5%) presentaba el peor valor de i_{corr} (59 nA/cm^2) de las cuatro, mientras que las aleaciones con un 0,15% y 0,35% de contenido en Si mostraban valores cercanos a los del Ti35Nb (52 nA/cm^2) que además se encuentran próximos a los obtenidos en este estudio ($48,41 \text{ nA/cm}^2$). Comparando sus resultados con los obtenidos en el presente estudio, estos se ajustan a lo esperado ya que el incremento en Si empeora la resistencia a la corrosión. Por ejemplo, el mejor caso representando por el Ti35Nb2Si muestra un valor dos veces mayor que Tavares, mientras que el Ti35Nb4Si y Ti35Nb6Si presentan respectivamente un valor 4 y 14 veces más grande. Además, atendiendo a distintos autores que indican que una i_{corr} del orden de 10^{-8} A/cm^2 puede considerarse como muy baja y óptima, los valores mostrados en las aleaciones de Ti35NbXSi (X=2,4 y 6) serían considerados como inaceptables ya que oscilan entre 5 veces más (en el caso del Ti35Nb) y 78 veces más (en el caso del 6-Si) que este criterio (De Assis, Wolyneć, & Costa, 2006)(Tavares et al., 2014).

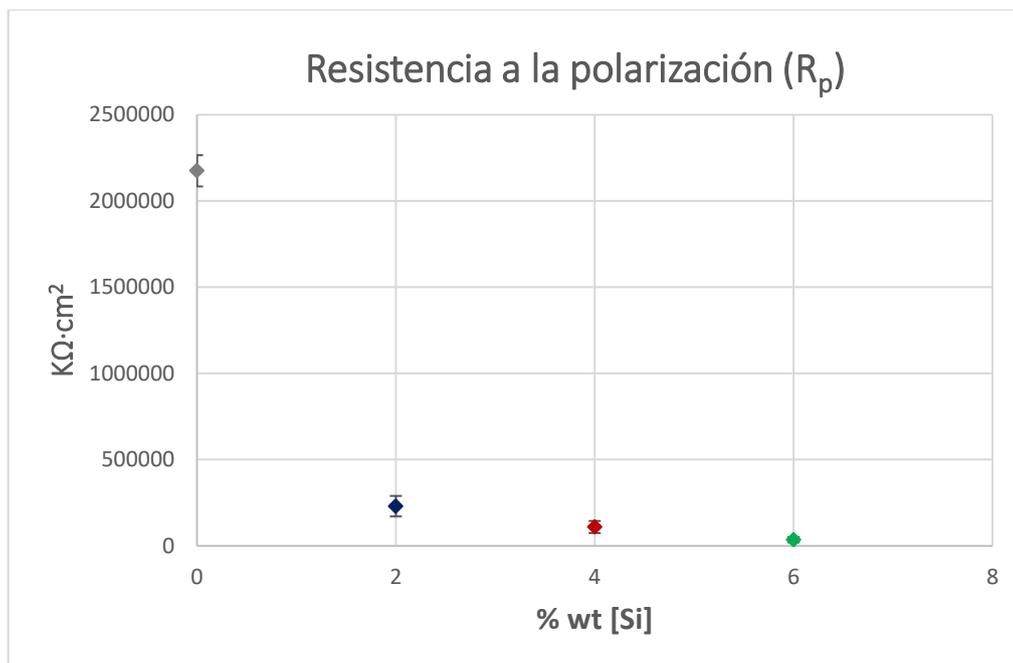
En cuanto a la velocidad de corrosión (V_{corr}), los datos mostrados tanto en la tabla 4.4.1. como en la gráfica 4.4.5. indican de nuevo un aumento de la corrosión en función del incremento en peso de Si. En concreto, se puede observar un aumento de este parámetro entre 10 veces (2% Si) y 100 veces (6% de Si).



Gráfica 4.4.5. Velocidad de corrosión (V_{corr}) en función del porcentaje en peso de Si.

En comparación a otros estudios, los resultados obtenidos para las aleaciones de Ti6Al4V en solución de Hank ofrecían valores entre 10 y 1000 veces menores a los de este proyecto. En relación a las aleaciones de Ti-Nb y Ti-Nb-Si sólo se encontró un artículo en el que a partir del ensayo de corrosión también se estudió este parámetro. En concreto, añadieron cantidades de 0,15, 0,35 y 0,55 de porcentaje en peso de Si al Ti35Nb y realizaron el ensayo en NaCl obteniendo el mismo resultado que en este estudio en el Ti35Nb. Asimismo, a partir del 0,55% de Si empezaron a observar un incremento de la velocidad de corrosión, algo que coincide con la tendencia de los resultados de este estudio (Almanza, Pérez, Rodríguez, & Murr, 2017)(Tavares et al., 2014).

La resistencia a la polarización (R_p), obtenida a partir del método de Tafel en las curvas potenciodinámicas, es la resistencia que ofrece la aleación al paso de corriente por unidad de superficie. En la gráfica 4.4.6. se puede observar una disminución de alrededor del 90% al añadir un 2% en peso de Si. Asimismo, la adición de un 4% de Si rebaja la R_p un 95% mientras que con un 6% de Si se reduce hasta un 99% aproximadamente. Ello coincide con los resultados obtenidos en el E_{corr} , I_{corr} y V_{corr} , donde la adición de Si suponía un empeoramiento del comportamiento de la aleación frente a la corrosión, ya que mayores valores de R_p indican una mejor resistencia a la corrosión.



Gráfica 4.4.6. Resistencia a la polarización (R_p) en función del porcentaje en peso de Si.

En relación a este parámetro no se han encontrado artículos en los que se ofrezca el valor del mismo con tal de compararlo ya que es más común realizar el análisis de la R_p a partir del análisis de la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS).

Gracias a la rutina de ensayo diseñada se pudo realizar un estudio de las EIS. Para ello se realizó el ajuste con los modelos de circuito equivalente de capa simple, de doble capa compacta y doble capa porosa obteniendo un mejor valor del ajuste ($\chi^2 < 10^{-4}$) y mayor coherencia de los resultados en el modelo de capa simple, siendo sus datos los que se muestran en la tabla 4.4.2.

Asimismo, no se pudieron disponer de los resultados para el Ti35Nb debido a un fallo durante la adquisición de datos durante el ensayo.

Tabla 4.4.2. Resultados del análisis de EIS en las muestras de Ti35NbXSi (X=2,4 y 6).

%Si	$R_s(\Omega \cdot cm^2)$	$CPE_{dl}(\mu F/cm^2)$	n_{dl}	$R_{ct}(\Omega \cdot cm^2)$	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)	$C_{dl}(\mu F/cm^2)$	χ^2
2	84,3	5,55E+01	0,909	2,84E+05	2,84E+05	32,60	1,62E-03
4	77,08	1,95E+02	0,766	6,55E+04	6,56E+04	54,54	8,56E-03
6	73,76	7,61E+02	0,638	3,28E+04	3,29E+04	148,82	1,89E-02

Donde: R_s =resistencia del electrolito, CPE_{dl} =constante de ángulo de fase, n_{dl} = comportamiento ideal de la capa pasiva, R_{ct} =resistencia de transferencia de carga, R_p =Resistencia a la polarización, C_{dl} = capacitancia de doble capa, χ^2 = valor chi-cuadrado.

En relación al comportamiento del electrolito, se observa en R_s que a medida que aumenta el contenido en Si disminuye su valor, aunque éste no debería variar ya que no depende de la muestra y se presupone que la concentración de reactivos en la saliva artificial es la misma en todos los ensayos llevados a cabo.

Esta pequeña variación de hasta 10Ω entre el 2Si y 6Si y que apenas influye en el resultado final fue debida a ajustes que realizó el propio programa con el modelo matemático.

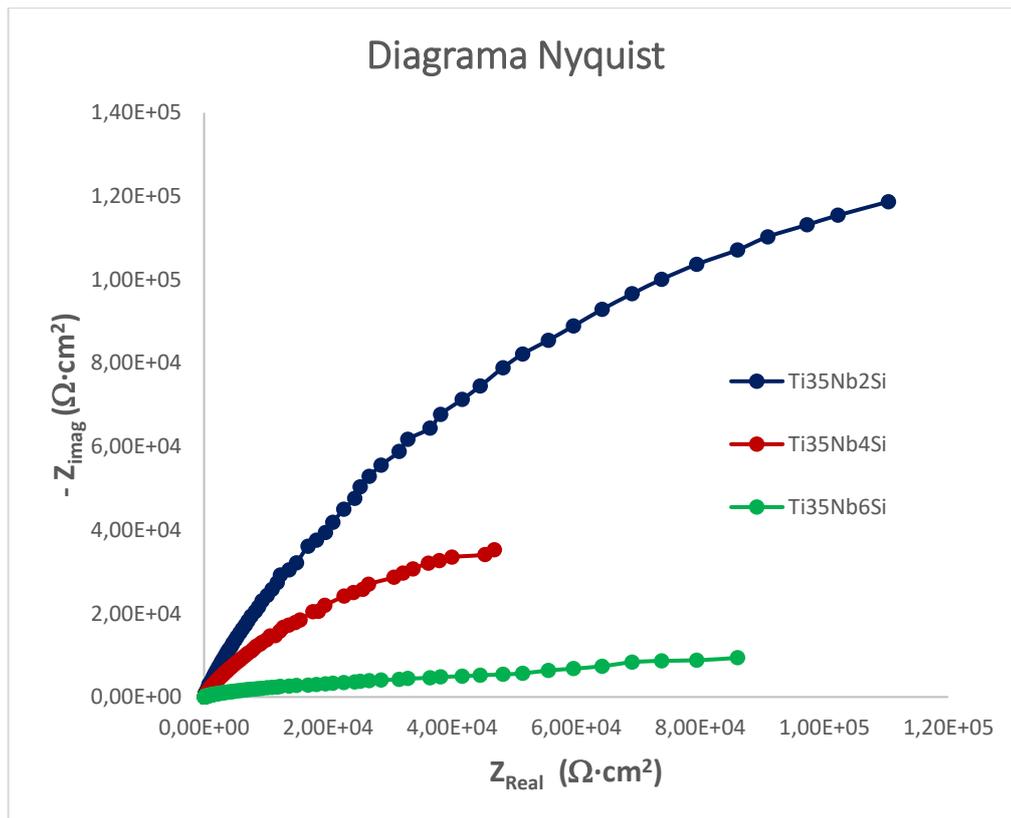
En referencia al comportamiento ideal de la capa pasiva, los valores de n_{dl} indican que el incremento de Si en las aleaciones va acompañado de un comportamiento menos ideal debido a su distanciamiento del valor 1, el cual representa el comportamiento ideal.

Al igual que la R_p obtenida mediante el método de Tafel, la R_p (que es la suma de la R_s y R_{ct}) de la EIS disminuye a medida que aumenta la cantidad de Si en las aleaciones. En concreto, cuando se pasa de un 2% de peso en Si a un 4% disminuye un 77%, mientras que cuando se incrementa hasta un 6% en Si disminuye 88%.

No obstante, existe una discrepancia entre los valores de C_{dl} , que aumenta en función del Si indicando una mayor resistencia a la corrosión, y entre todos los resultados obtenidos hasta el momento tanto en el ensayo de corrosión como en el de liberación de iones que se muestra en el siguiente subapartado. Esto pudo ser debido al mal ajuste del modelo, ya que si se analiza el valor de chi-cuadrado, ninguna de las tres aleaciones cumple el criterio $\chi^2 < 10^{-4}$ e incluso a medida que aumenta la cantidad de Si el ajuste empeora. Como se ha comentado, también se realizó un ajuste con los modelos de doble capa compacta y doble capa porosa obteniendo peores resultados, por ello quizás fuese necesario realizar en futuros estudios un modelo que tenga en cuenta las particularidades de esta aleación como son la presencia de un elevado número de poros, los dos tipos de óxido que se forman en la capa (de Ti y de Nb) y la formación de islotes de compuestos intermetálicos de $(Ti,Nb)_3Si$ en la superficie de la muestra cuyo contenido en Si aumenta proporcionalmente al contenido en peso de Si en la aleación.

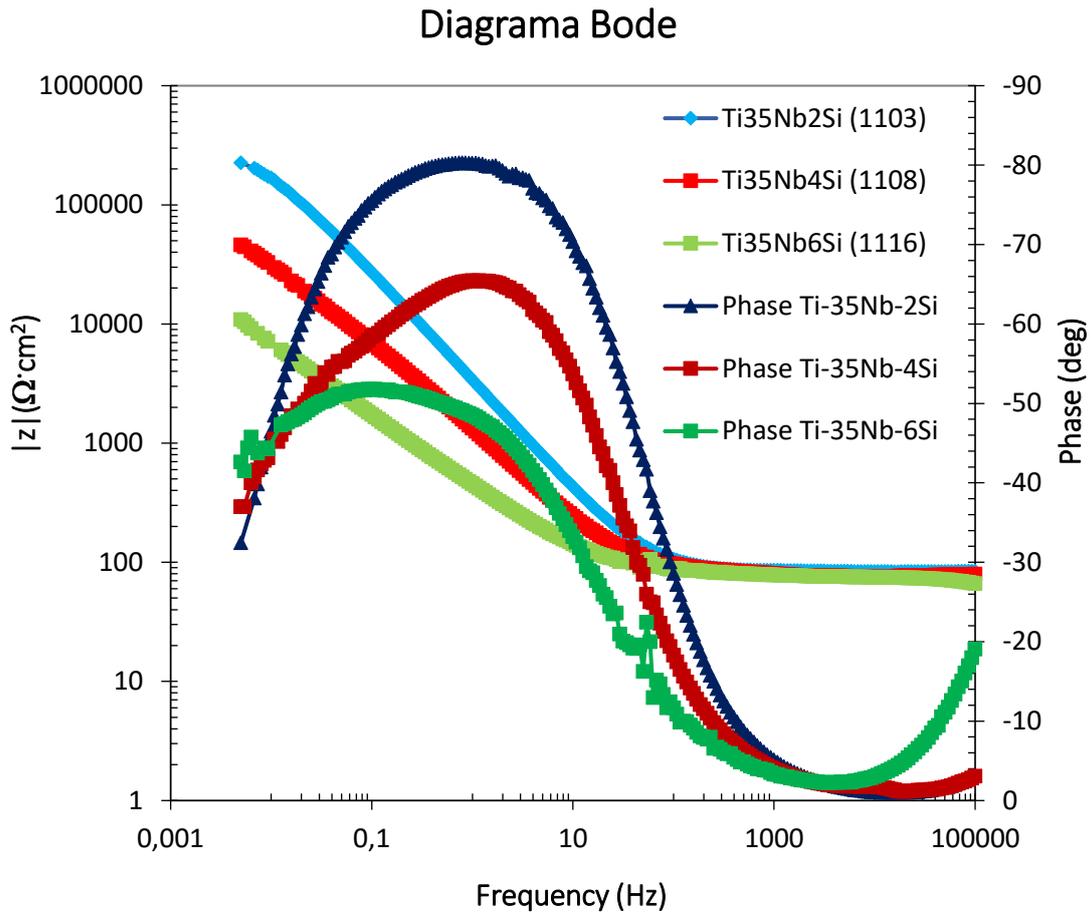
Además, con el estudio de las EIS también se pueden obtener los diagramas Nyquist, en los que se representa la impedancia en un plano complejo durante diferentes frecuencias (gráfica 4.4.7) y los diagramas de Bode (gráfica 4.4.8) en los que se representa la fase y el módulo de $|Z|$ en función del logaritmo de la frecuencia en Hz.

En relación al diagrama de Nyquist, cuanto más parecido sea este a una semicircunferencia y mayor longitud tenga, mejor resistencia a la corrosión tendrá. Por tanto, teniendo esto en cuenta, se puede confirmar de nuevo que el mejor comportamiento frente a la corrosión lo presenta la aleación de Ti35Nb2Si y que la adición de Si empeora progresivamente su resistencia.



Gráfica 4.4.7. Diagrama Nyquist de las muestras de Ti35NbXSi (X=2,4 y 6).

En el diagrama de Bode valores de la fase cercanos a 90° indican un mejor comportamiento frente a la corrosión. Además, que estos se alcancen rápidamente y se mantengan durante un intervalo amplio de frecuencias señalan que la capa pasiva de la aleación tiene un comportamiento más capacitivo, lo que indica de nuevo una mayor resistencia. En el diagrama de Bode de la gráfica 4.4.8 se advierte que el comportamiento más capacitivo lo muestra la aleación de Ti35Nb2Si mientras que la respuesta a la corrosión empeora a medida que se añade Si a la aleación. De igual modo y en correspondencia con los valores numéricos de la R_p , se observa una disminución de la impedancia $|Z|$ con el contenido en Si, lo que viene a reforzar si cabe más aún el efecto negativo que este ejerce en la aleación de Ti35Nb.



Gráfica 4.4.8. Diagrama de Bode de las muestras de Ti35NbXSi (X=2,4 y 6).

4.4.2. Liberación de iones

La liberación de iones se evaluó a partir del análisis de los iones libres de Ti, Nb y Si en 50 cm³ de saliva artificial simulada de Fusayama con NaF durante 730 h a 37 °C en tres muestras de cada aleación (N=9).

En la tabla 4.4.3. se muestra el área efectiva, que es el área de las aleaciones expuesta a la acción del electrolito.

TABLA 4.4.3. Área efectiva de las aleaciones.

% en peso de Si	Área (cm ²)
0	1,27 ± 0,10
2	1,40 ± 0,19
4	1,46 ± 0,04
6	1,46 ± 0,15

Por otra parte, en la tabla 4.4.4. se muestran los valores normalizados de la concentración y la concentración de los iones liberados mientras que en la gráfica 4.4.9. se visualizan los valores normalizados.

TABLA 4.4.4. Valores normalizados ($\mu\text{g/L}\cdot\text{cm}^2\text{h}$) y por concentración ($\mu\text{g/L}$) de la liberación de Ti, Nb y Si en cada una de las aleaciones.

	Ti-35Nb	Ti-35Nb-2Si	Ti-35Nb-4Si	Ti-35Nb-6Si
Ti ($\mu\text{g/L}\cdot\text{cm}^2\text{h}$)	0,705 \pm 0,455	5,151 \pm 1,304	4,091 \pm 0,647	4,772 \pm 1,448
Ti ($\mu\text{g/L}$)	607 \pm 261	5377 \pm 1668	4389 \pm 758	5111 \pm 1784
Nb ($\mu\text{g/L}\cdot\text{cm}^2\text{h}$)	0,302 \pm 0,201	2,191 \pm 0,821	1,352 \pm 1,319	0,792 \pm 0,473
Nb ($\mu\text{g/L}$)	392 \pm 173	2305 \pm 942	1448 \pm 1407	858 \pm 569
Si ($\mu\text{g/L}\cdot\text{cm}^2\text{h}$)	-	4,808 \pm 0,518	14,477 \pm 1,522	17,961 \pm 2,340
Si ($\mu\text{g/L}$)	-	4908 \pm 527	15480 \pm 1224	19173 \pm 3086

Respecto a los datos normalizados, se puede observar un incremento de hasta 7 veces en la liberación de Ti y Nb cuando se añade un 2% en peso de Si a la aleación de Ti-35Nb. También se advierte que hay una disminución en la liberación de Ti a medida que aumenta la cantidad de Si. Esto puede ser debido a la disminución de su porcentaje en peso en la aleación en detrimento del aumento de Si, por lo tanto, se podría considerar que la liberación de Ti permanece constante. No obstante, respecto al Nb que permanece constante en términos porcentuales de peso disminuye su liberación.

Una explicación a este fenómeno se puede encontrar en la microestructura de las aleaciones de $\text{Ti}_{35}\text{Nb}_X\text{Si}$ ($X=2,4,6$). En éstas, el Nb difunde en el Ti para formar $\text{Ti}\beta$, y este $\text{Ti}\beta$ reacciona con el Si para dar lugar a compuestos intermetálicos, de modo que estos serían del tipo $(\text{Ti,Nb})_3\text{Si}$ donde el Nb se encuentra en un porcentaje variable de peso en función del Si, tal como se pudo observar en el análisis espectral del compuesto intermetálico realizado en la caracterización microestructural (apartado 4.1.). Por tanto, a medida que aumenta el porcentaje en peso del Si en la aleación, estos compuestos intermetálicos son más ricos en Ti y en Si y más pobres en Nb, lo que explicaría que la liberación de este disminuya (Tavares et al., 2014). Esta conclusión también se refuerza con el análisis XRD, en el que se observó que el porcentaje de los compuestos intermetálicos de Ti_3Si y Ti_5Si_3 aumentaba en función del contenido en Si.

También se puede observar como la cantidad de Si liberada aumenta tres veces cuando se pasa de un 2% en Si a un 4%, y casi cuatro veces cuando se pasa de un 2% en Si a un 6%. Además, es llamativo que el principal elemento en porcentaje de peso en las tres aleaciones sea el Ti, pero sin embargo la liberación del mismo se puede considerar como muy baja si se compara con el Nb o el Si. Por ejemplo, en la aleación de Ti-35Nb-6Si, el porcentaje en peso de Ti es 10 veces mayor que el de Si (59% vs. 6%), sin embargo, la cantidad de Si liberada es 3,7 veces mayor.

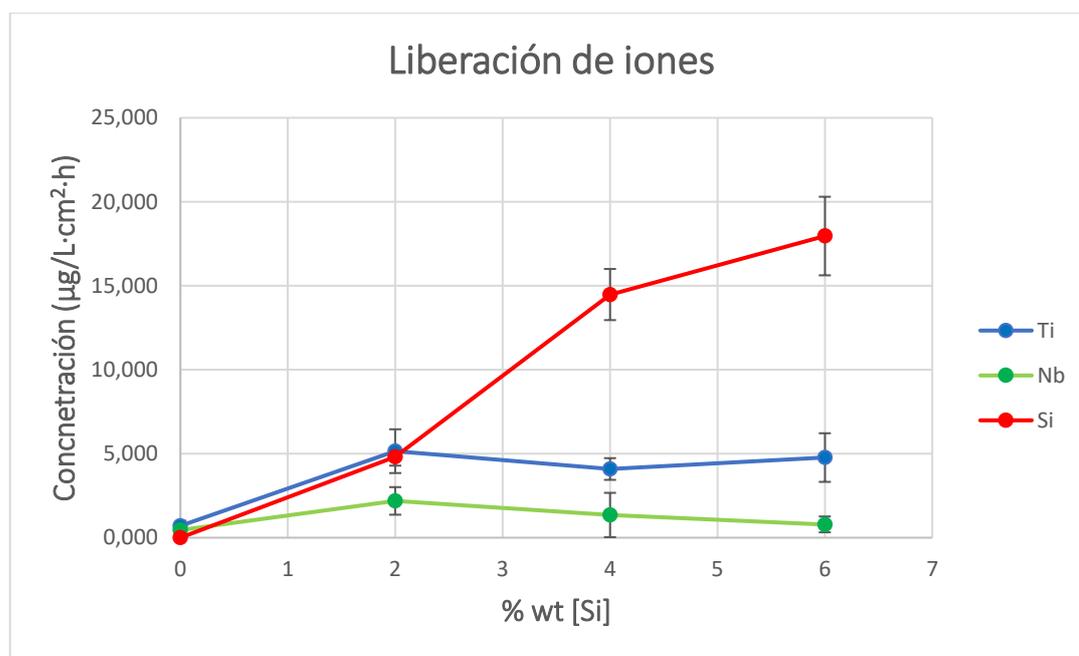
Este aumento en la liberación de Si junto al salto cuantitativo en la liberación de Nb y Ti cuando se pasa del Ti35Nb al Ti35Nb2Si puede ser explicado por la disminución de la resistencia frente a la corrosión que presentan las muestras de Ti35Nb cuando se añade Si y por la actuación de los compuestos intermetálicos de $(\text{Ti,Nb})_3\text{Si}$ como celdas de sacrificio.

Asimismo, Tsutsumi y otros (2012) parecen dar una explicación más a este fenómeno. En su estudio analizaron la liberación de iones en el Ti CP, Ti-Ni y Ti-Ta-Nb en fluido corporal simulado (SBF) llegando a la conclusión de que el aumento en el número de aleantes del Ti provoca una mayor

liberación de los mismos, algo que coincide con los resultados de este proyecto donde se incrementa al pasar de una aleación binaria (Ti35Nb) a una ternaria (Ti35NbXSi).

Respecto a la concentración de iones liberados Li y otros (2010) estudiaron la citotoxicidad del Ti, del Nb y del Si fijando unos umbrales de concentración por encima de los cuales la viabilidad celular no es posible. Estos umbrales fueron 15 $\mu\text{g/L}$ para el Ti, 172 $\mu\text{g/L}$ para el Nb y 37.000 $\mu\text{g/L}$ para el Si, que si se contrastan con los datos de concentraciones representados en la tabla H se puede observar que para el Ti y el Nb se superan los límites en las cuatro aleaciones. En concreto, en el mejor caso del Ti la concentración es 40 veces superior al límite establecido mientras que en el Nb es 2 veces superior. Por otra parte, a pesar de que la liberación de Si sea mucho superior a la del Ti y el Nb, debido a su mayor biocompatibilidad el límite es mucho mayor y más difícil de superar, por lo que en este ensayo no se superó.

Por tanto, atendiendo a estos datos, las concentraciones de Ti y de Nb se asumirían como inaceptables por el efecto citotóxico que tendría sobre las células. No obstante, para afirmarlo completamente sería necesaria llevar a cabo un ensayo de cultivo celular en medio de saliva artificial simulada de Fusayama.



Gráfica 4.4.9. Liberación de iones de muestras de Ti-35Nb-XSi (X=0, 2, 4 y 6) en saliva artificial simulada de Fusayama durante 730h.

Finalmente, en relación a la cantidad de iones liberados no se pudieron encontrar artículos con los que comparar los resultados principalmente por la ausencia de un consenso metodológico a la hora de realizar el ensayo. Por ejemplo, no existe unanimidad a la hora de emplear una solución (algunos utilizan una solución de NaCl, mientras otros utilizan una solución de Ringer, y otros SBF). La gran mayoría no realizan un ensayo de liberación por inmersión prolongada en el electrolito durante X días y en su lugar hacen el análisis de la concentración de iones del medio empleado en el ensayo de corrosión mediante potenciostato, y los pocos estudios que lo hacen por inmersión, utilizan solamente 48 horas o a lo sumo 7 días. Finalmente, lo mismo sucede con las unidades, donde

prácticamente la totalidad las expresa en $\mu\text{g/L}$ sin normalizar respecto al área expuesta o al tiempo de exposición e incluso no indican la concentración de cada ion, sino que indican la concentración total de iones.

Es fundamental para la salud y seguridad del paciente que exista un consenso generalizado respecto a las diferentes pruebas y sus respectivos parámetros que ha de pasar un biomaterial para determinar la cantidad de iones que libera, pues permitiría la comparación de los resultados por parte de los investigadores y conocer con ello la idoneidad o no del material además de impulsar la elaboración de controles y leyes más estrictas con los implantes y prótesis, que no están sometidos a las mismas inspecciones que los medicamentos al estar considerados como dispositivos.

4.4.3. Análisis mediante FESEM de las muestras

Con tal de conocer el efecto de este ensayo en la superficie de las muestras, y con ello el efecto de corrosión causado durante la inmersión, se realizó un estudio de FESEM.

Al igual que en el análisis de la microestructura, se tomaron imágenes de una muestra de cada aleación a 100, 250, 500 y 1000 aumentos, aunque por la información que aportaban para este trabajo se seleccionaron las correspondientes a 250 (fig. 4.4.1.) y 1000 aumentos (fig. 4.4.2.).

En la fig. 4.4.1. se puede observar la aparición de corrosión por picadura localizada fundamentalmente alrededor de los poros y borde de grano, rico en fase α y compuestos intermetálicos de $(\text{Ti,Nb})_3\text{Si}$. Asimismo, se puede percibir un aumento en el número de picaduras a medida que aumenta el contenido en Si debido a que estos compuestos intermetálicos, como ya se ha comentado, actúan como celdas microgalvánicas de sacrificio.

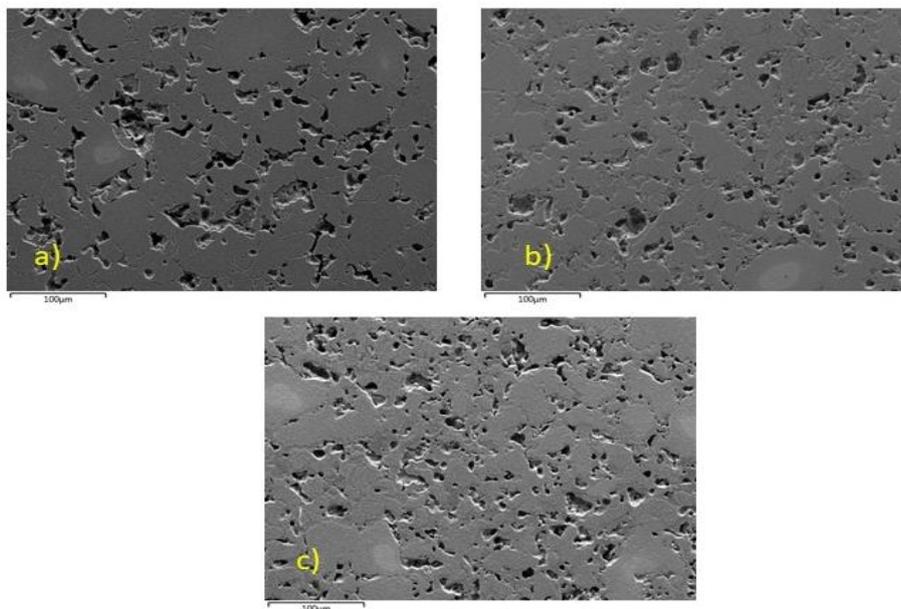


Figura 4.4.1. FESEM a 250 aumentos de las aleaciones de Ti35Nb2Si (a), Ti35Nb4Si (b) y Ti35Nb6Si (c).

TABLA 4.4.5. Análisis espectral a 100 aumentos de la muestra de Ti35Nb2Si.

Elemento	(% en peso)	(% atómico)
Ti	61,0 ± 0,5	62,3
Nb	33,5 ± 0,4	18,5
Si	1,2 ± 0,1	2,1
O	4,4 ± 0,6	14,1

La picadura por corrosión en borde de grano y en los poros se puede observar con mayor detalle a 1000 aumentos en la fig. 4.4.2. En concreto, se puede visualizar en la aleación de Ti35Nb2Si el inicio de picaduras en las lamelas ricas en Si de la matriz del grano. Asimismo, se advierte una permanencia de la capa de óxido de la matriz de los granos rica en Nb y Ti (cuyos óxidos son más resistentes a la corrosión) además de una mayor pérdida de material alrededor de los poros, zonas que son ricas en Si y con una mayor presencia de los ya mencionados compuestos intermetálicos. Finalmente, en la aleación de Ti35Nb4Si y especialmente en la de Ti35Nb6Si se percibe la deposición de lo que seguramente serán precipitados de microcristales formados por los iones de la solución de saliva artificial de Fusayama.

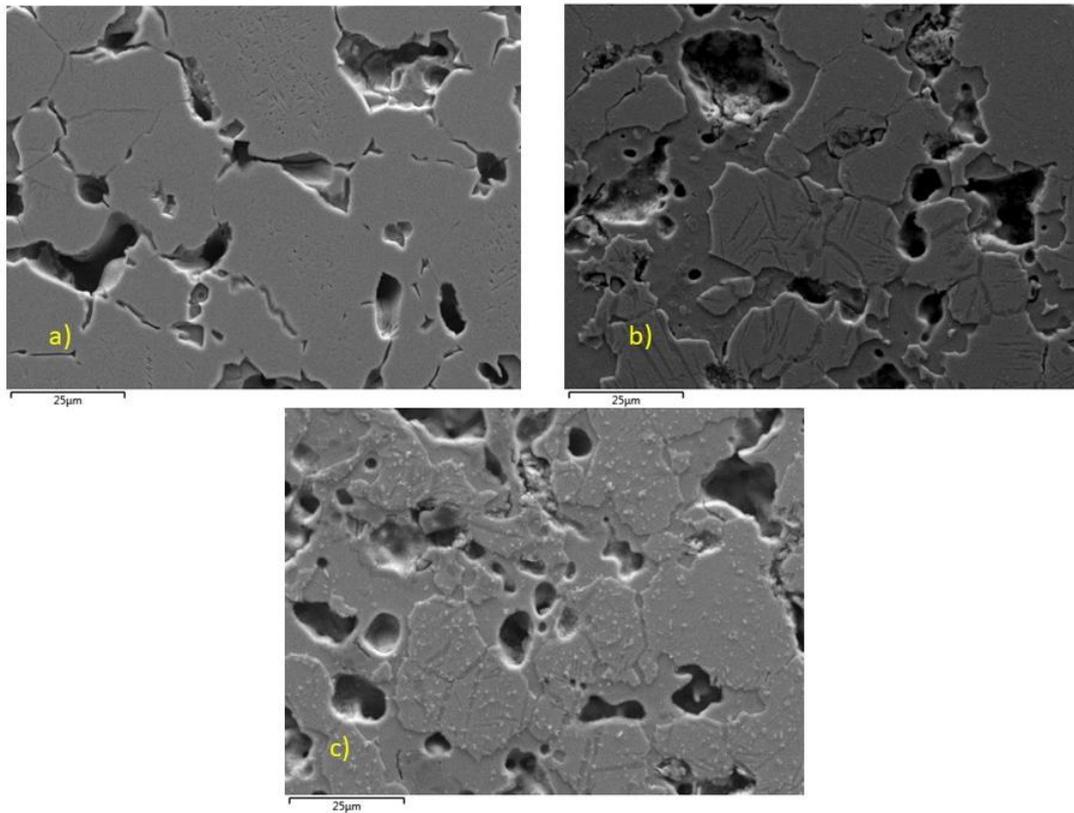


Figura 4.4.2. FESEM a 1000 aumentos de las aleaciones de Ti35Nb2Si (a), Ti35Nb4Si(b) y Ti35Nb6Si(c).

La permanencia de las capas de óxido de Ti y Nb y el deterioro de las zonas ricas en Si se pudo comprobar gracias al análisis de mapeo espectral de Ti, Nb y Si en la muestra de Ti35Nb4Si. Esto se manifiesta visiblemente en el mapeo del Si, donde se observa que la zona coloreada es la que ha perdido la capa pasiva protectora mientras que el resto de zonas donde esta capa se mantiene la presencia de Si es mínima mientras que la de Ti y Nb se hace notable.

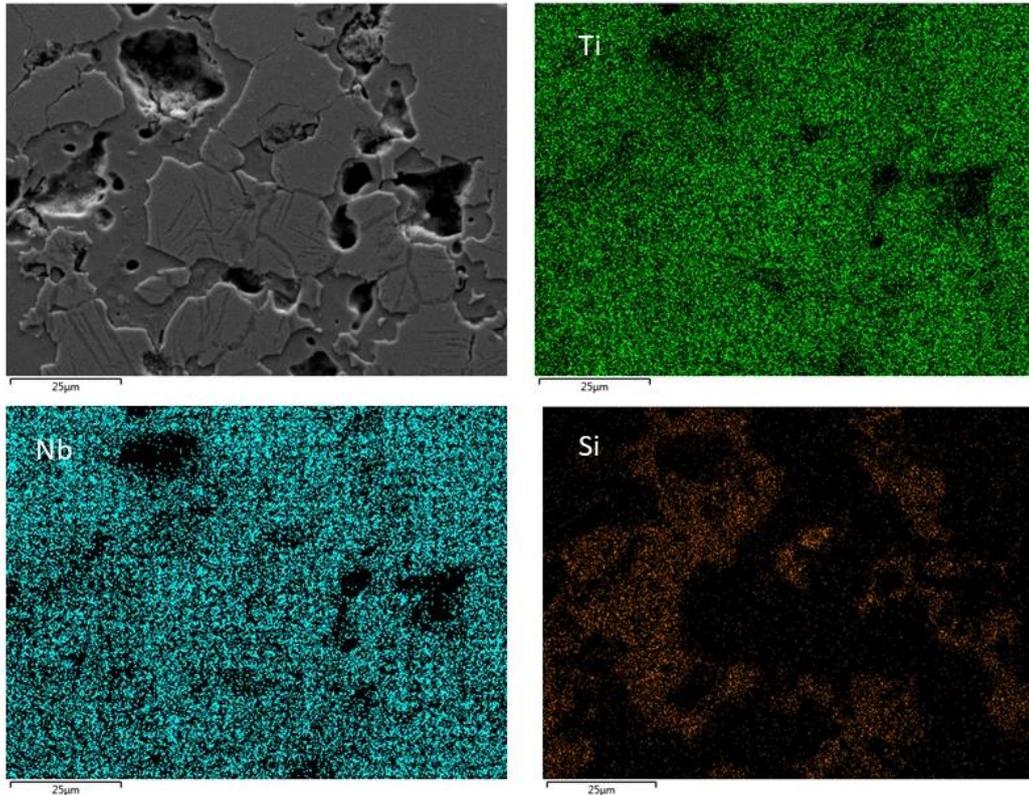


Figura 4.4.3. Mapeo espectral a 1000 aumentos de la aleación de Ti35Nb6Si.

Finalmente, se realizó un análisis espectral de las imágenes a 100 aumentos en las aleaciones de Ti35Nb4Si y Ti35Nb6Si obteniendo los resultados que se muestran en la tabla R.

TABLA 4.4.6. Análisis espectral de las muestras de Ti35Nb4Si y Ti35Nb6Si a 100 aumentos.

Elemento	Ti35Nb4Si		Ti35Nb6Si	
	% en peso	% atómico	% en peso	% atómico
Ti	49,3 ± 0,4	30,3	41,3 ± 0,4	25,6
Nb	22,1 ± 0,3	8,8	21,5 ± 0,3	6,9
Si	2,5 ± 0,1	2,9	3,3 ± 0,1	3,5
O	17,5 ± 0,4	36,2	22,1 ± 0,5	40,9
C	5,3 ± 0,4	16,6	6,4 ± 0,5	15,8
F	1,8 ± 0,2	3,3	3,0 ± 0,2	4,7
Na	0,7 ± 0,1	1,0	0,8 ± 0,1	1,1
P	0,6 ± 0,1	0,6	1,1 ± 0,1	1,1
K	0,3 ± 0,1	0,2	0,5 ± 0,1	0,4

En primer lugar, la disminución de los tres elementos principales de la aleación (Ti, Nb y Si) se debe a la inclusión de otros elementos en el análisis espectral como por ejemplo el O, que se encuentra en una elevada proporción debido al proceso de oxidación que se dio durante el ensayo.

En relación al mismo, se observa un aumento a medida que aumenta el Si, algo esperable pues el proceso de corrosión implica procesos de oxidación en la superficie de las muestras y a lo largo de este estudio se ha indicado el empeoramiento de la resistencia frente a la corrosión que supone la adición de un mayor contenido en Si.

En último lugar se advierte un aumento de los compuestos presentes en el medio de saliva artificial (C, F, Na, P y K) y en especial del O, F y P a medida que aumenta la cantidad de Si. Esto es debido a que el incremento de la corrosión provoca la fijación y deposición de estos iones sobre las picaduras, que anteriormente eran poros sobre los que estos iones comenzaron a atacar electroquímicamente. Asimismo, como ya se comentó en el análisis microscópico, se percibe especialmente en la aleación de Ti35Nb6Si una deposición de micropartículas en su superficie, lo que puede ser debido a la mayor precipitación y ataque de estos compuestos sobre la misma.

5. CONCLUSIONES

A continuación, se exponen las conclusiones de este trabajo:

- Se ha podido desarrollar aleaciones Ti-35Nb-Si mediante la mezcla elemental de polvos compactados y sinterizados en alto vacío.
- La mezcla de polvos elementales de Ti35NbXSi genera probetas con una densidad que disminuye en función del porcentaje en peso de Si, no obstante, la adición de éste conlleva el incremento no controlado de la porosidad, la cual alcanza valores superiores al 10% a partir del Ti35Nb4Si debido a la mayor difusión del Si en el Ti, que deja huecos en los puntos en los que el Si está en contacto con el Ti durante la sinterización y provoca una distribución no homogénea de las fases y compuestos.
- El contenido en silicio disminuye el contenido de la fase $Ti\alpha$ y $Ti\beta$ al formar intermetálicos del tipo $(Ti,Nb)Si$. El porcentaje de $Ti\alpha$ disminuye un 15,84% entre el 2% de Si y el 6% de Si mientras que el de $Ti\beta$ disminuye un 17,17% y en su lugar aumentan los compuestos intermetálicos de Ti_3Si (19,43%) y de Ti_5Si_3 (13,93%).
- La porosidad en la superficie de las muestras se incrementa con el contenido en peso de Si, de un $9,11 \pm 0,17\%$ a un $13,75 \pm 0,93\%$ para la adición del 6% de silicio.
- La adición de Si a la aleación de Ti35Nb genera un bloqueo en la difusión del Nb que aumenta con el contenido en peso de Si dando lugar a granos aislados de Nb.
- El aumento en el porcentaje en peso de Si produce la precipitación en la matriz de fase β de una estructura de tipo lamela, rica en Si, y cuya composición es del tipo $(Ti,Nb)_3Si$.
- La dureza (HV) disminuyó progresivamente con la adición de Si. En concreto menguó alrededor de un 50% con la adición de un 6% en peso de Si debido al incremento de los compuestos intermetálicos de $(Ti,Nb)_3Si$.
- El módulo elástico aumenta con la adición de silicio, pasando de $71,60 \pm 0,04$ GPa a $77,12 \pm 0,91$ GPa con un 6% de Si. El Si mejoró entre un 4,5% y un 7,7% el módulo elástico (E) y entre un 2,5% y un 17,9% el módulo de cizalladura (G).
- La incorporación de Si mejora el E_{flex} . El mejor resultado se obtiene en el Ti35Nb2Si (donde se incrementa un 170%) mientras que la adición de más Si hace que el E_{flex} vuelva a los valores cercanos a los del Ti35Nb, cuando la formación de intermetálicos $(Ti,Nb)Si$ comienza a ser importante.
- La R_{max} aumenta un 20% al añadir un 2% de peso en Si y posteriormente disminuye un 17,9% y un 54% al pasar a un 4% y 6% de Si respectivamente.
- La deformación máxima (ϵ_{max}) disminuye entre un 36% y un 50% al agregar Si debido a la fragilidad y aumento de los compuestos intermetálicos de $(Ti,Nb)_3Si$ junto a su distribución heterogénea.
- El incremento de la porosidad y de los compuestos intermetálicos de Ti-Si generó una merma en la resistencia a la corrosión. En concreto los poros actuaron como iniciadores de corrosión por picadura y los compuestos intermetálicos como celdas microgalvánicas de sacrificio.
- La incorporación de Si no generó cambios significativos en el OCP.
- La aleación de Ti35Nb2Si fue la única aleación con Si que presentó una capa pasiva durante el ensayo de corrosión.
- El silicio posee un efecto afinador del grano que se tradujo en un desplazamiento del E_{corr} hacia valores más negativos y en una mayor predisposición a sufrir corrosión.

- La adición de silicio redujo la resistencia frente a la corrosión aumentando de manera significativa la velocidad de corrosión, pasando de 0,49 $\mu\text{m/año}$ en el Ti35Nb a 9,16 $\mu\text{m/año}$ en el Ti35Nb6Si .
- La i_{corr} aumentó entre 2 y 16 veces debido a la incorporación de Si.
- La simple adición de un 2% de Si supuso la disminución de la R_p en un 95%.
- En la EIS, a pesar del mal ajuste, se observó una peor respuesta de las aleaciones frente a la corrosión a medida que aumenta el contenido de Si en las mismas.
- La liberación de iones de Ti y Nb ya superaba los límites considerados como citotóxicos en la aleación de Ti35Nb, no obstante, la adición de Si provocó un aumento en la liberación de hasta 7 veces más Nb y Ti.
- Con el incremento de Si la liberación de Ti permaneció constante, la de Nb disminuyó debido a que los compuestos intermetálicos de $(\text{Ti,Nb})_3\text{Si}$ cada vez contenían menos Nb, y la liberación de Si aumentó debido a un aumento en el porcentaje de estos compuestos.
- La liberación de Si es la mayor de los tres elementos alcanzando concentraciones de hasta 19173 $\mu\text{g/L}$ en el Ti35Nb6Si, sin embargo, al ser más inocuo, nunca superó el umbral de citotoxicidad.

6. PRESUPUESTO

En este apartado se muestran desglosados los presupuestos necesarios para llevar a cabo este proyecto. En primer lugar, se exponen los cuadros de precios unitarios de mano de obra, materiales y amortización de maquinaria, los cuales han sido empleados para calcular los precios descompuestos de las diferentes unidades de obra definidas.

Asimismo, las diferentes unidades de obra se han agrupado finalmente en los siguientes capítulos:

- Capítulo 1: obtención de las muestras y caracterización microestructural.
- Capítulo 2: caracterización mecánica de las muestras.
- Capítulo 3: caracterización electroquímica de las muestras.

6.1. Cuadro de precios

A continuación, se muestran los cuadros de precios de mano de obra, materiales y maquinaria.

6.1.1. Cuadro de precios: Mano de obra

Código	Descripción del recurso	Unidades	Precio
MOTL	Técnico de laboratorio	Hora (h)	21,85 €
MOIB	Ingeniero Biomédico	Hora (h)	37,18 €
MOIJ	Ingeniero Jefe	Hora (h)	58,78 €

6.1.2. Cuadro de precios: Materiales

Código	Descripción del recurso	Unidades	Precio
MATGNIT	Guantes de nitrilo	Unidad (u)	0,05 €
MATPAP	Papel absorbente	Metro (m)	0,02
MATPMTI	Polvo elemental de Ti	Kilogramo (kg)	1.638 €
MATPMNB	Polvo elemental de Niobio	Kilogramo (kg)	2.950 €
MATPMSI	Polvo elemental de Silicio	Kilogramo (kg)	6.170 €
MATBOT	Bote de plástico	Unidad (u)	0,20 €
MATTAL	Polvo de talco	Kilogramo (kg)	2,5 €
MATBOL	Bolsa de plástico hermética	Unidad (u)	0,05 €
MATPFILM	Parafilm	Metro (m)	0,55 €
MATPP	Placa Petri	Unidad (u)	0,11 €
MATH20D	Agua destilada	Litro (l)	0,60 €
MATH202	Agua oxigenada	Litro (l)	3 €
MATOH	Etanol 96°	Litro (l)	22 €
MATONA	Acetona	Litro (l)	4 €
MATPRC	Polvo de resina conductora	Kilogramo (kg)	46,88 €
MATPMA	Polvo de resina de metacrilato	Kilogramo (kg)	54,59 €
MATSUSD19	Suspensión de diamante 9 µm	Litro (l)	204,2 €
MATSUSSIL	Suspensión acuosa de óxidos OPS (sílice coloidal)	Litro (l)	49,97 €
MATSALSIM	Solución de saliva artificial	Litro (l)	0,8 €
MATPALUM	Papel de aluminio	Metro (m)	0,05 €

6.1.3. Cuadro de precios: Maquinaria

Código	Descripción del recurso	Precio inversión	Vida útil (años)	Horas/año	Precio/hora
MAQ1	Caja de guantes de atmósfera controlada	22.500 €	10	1826	1,23
MAQ2	Mezclador de sólidos + utillajes	3.050 €	10	1826	0,16
MAQ3	Balanza de precisión + utillajes	575 €	5	1826	0,06
MAQ4	Horno tubular de vacío Carbolite + utillajes	68.750 €	10	1826	3,77
MAQ5	Cabina desecadora	1.550 €	12	1826	0,07
MAQ6	Prensa hidráulica + utillajes	6.700 €	10	1826	0,4
MAQ7	Bomba de vacío + utillajes	505 €	8	1826	0,03
MAQ8	Pie de rey digital	150 €	6	1826	0,01
MAQ9	Ordenador portátil	325 €	3	1826	0,05
MAQ10	Sonelastic	6.525 €	5	1826	0,71
MAQ11	Difractómetro de Rayos X + utillajes	58.745 €	8	1826	4,02
MAQ12	Durómetro	4.550 €	10	1826	0,25
MAQ13	Máquina de ensayos universal + utillajes	19.580 €	6	1826	1,79
MAQ14	Máquina de corte + utillajes	17.800 €	6	1826	1,62
MAQ15	Embutidora	18.500 €	10	1826	1,01
MAQ16	Lijadora + utillajes	13.575 €	10	1826	0,74
MAQ17	Secador de pelo	35 €	3	1826	0,01
MAQ18	Pulidora semiautomática + utillajes	26.800 €	10	1826	1,47
MAQ19	Limpiador ultrasónico	840 €	5	1826	0,09
MAQ20	Potenciostato + utillajes	25.700 €	5	1826	2,18
MAQ21	Lámpara de infrarrojos	89 €	1	1826	0,05
MAQ22	Estufa	1.940 €	8	1826	0,13
MAQ23	Sierra de marquetería + utillajes	30	1	1826	0,02
MAQ24	Microscopio electrónico	-	-	-	37

6.2. Cuadro de precios descompuestos

En este apartado se muestran los precios descompuestos de las once unidades de obra en las que se ha dividido este proyecto.

Código	Descripción del recurso	Rendimiento	Precio	Importe
UO1	<i>Proceso de fabricación de 5 probetas de cada una de las aleaciones (Ti35Nb2Si, Ti35Nb4Si y Ti35Nb6Si) (ud)</i>			
MATPMTI	Polvo de Ti (kg)	0,00511	1.638	8,37
MATPMNB	Polvo de Nb (kg)	0,0029	2.950	8,55
MATPMSI	Polvo de Si (kg)	0,00033	6.170	2,04
MATGNIT	Guante de nitrilo (u)	2	0,05	0,1
MATBOT	Bote de plástico (u)	3	0,20	0,6
MATPFILM	Parafilm (m)	0,2	0,55	0,11
MATTAL	Polvo de talco (kg)	0,01	2,5	0,025
MATBOL	Bolsa de plástico hermética (u)	3	0,05	0,15
MATPP	Placa petri	3	0,11	0,33
MOTL	Técnico de laboratorio (h)	20	21,85	437
MAQ1	Caja de guantes de vacío (h)	4	1,23	4,92
MAQ2	Mezclador de sólidos (h)	2	0,16	0,32
MAQ3	Balanza de precisión (h)	1	0,06	0,06
MAQ4	Horno tubular de vacío (h)	4	3,77	15,08
MAQ5	Cabina desecadora (h)	24	0,07	1,68
MAQ6	Prensa hidráulica (h)	6	0,4	2,4
UA10	Análisis de resultados (u)	2	51,87	103,74

Clase: Material 20,27

Clase: Maquinaria 24,46

Clase: Mano de obra 437

Clase: Auxiliar 103,74

Coste total: 585,47

Código	Descripción del recurso	Rendimiento	Precio	Importe
UO2	<i>Difracción de rayos X de 1 muestra (ud)</i>			
MOTL	Técnico de laboratorio (h)	9,5	21,85	207,57
MAQ11	Difractómetro de Rayos X (h)	9	4,02	36,18
UA10	Análisis de resultados (u)	3	51,87	155,61

Clase: Maquinaria	36,18
Clase: Mano de obra	207,57
Clase: Auxiliar	155,61
Coste total:	399,36

Código	Descripción del recurso	Rendimiento	Precio	Importe
UO3	<i>Preparación de las muestras: corte, embutición, lijado, pulido y desembutición de 3 muestras (ud)</i>			
MOTL	Técnico de laboratorio (h)	6	21,85	131,1
MATGNIT	Guantes de nitrilo (ud)	4	0,05	0,2
MATPAP	Papel absorbente (m)	1,5	0,02	0,03
MATH20D	Agua destilada (l)	3	0,60	1,8
MATH202	Agua oxigenada (l)	0,01	3	0,03
MATOH	Etanol 96° (l)	1	22	22
MATPRC	Polvo de resina conductora (kg)	0,03	46,88	1,41
MATPMA	Polvo de metacrilato (kg)	0,03	54,59	1,64
MATSUSDI9	Suspensión de diamante 9 µm (ml)	0,003	204,2	0,61
MATSUSSIL	Suspensión de sílice coloidal (ml)	0,01	49,97	0,5
MAQ14	Máquina de corte (h)	0,25	1,62	0,41
MAQ15	Embutidora (h)	0,75	1,01	0,76
MAQ16	Lijadora (h)	4	0,74	2,96
MAQ17	Secador de pelo (h)	0,25	0,01	0,0025
MAQ18	Pulidora semiautomática (h)	0,5	1,47	0,74
MAQ19	Limpiador ultrasónico (h)	0,5	0,09	0,045
MAQ23	Sierra de marquetería (h)	0,5	0,02	0,01

Clase: Material	28,22
Clase: Maquinaria	4,92
Clase: Mano de obra	131,1
Coste total:	164,24

Código	Descripción del recurso	Rendimiento	Precio	Importe
UO4	<i>Análisis de microscopía electrónica de 1 muestra (ud)</i>			
MOTL	Técnico de laboratorio (h)	1	21,85	21,85
UA10	Análisis de resultados (u)	1	51,87	51,87
MAQ24	Microscopio electrónico (h)	1	25	37
	Clase: Maquinaria			37
	Clase: Mano de obra			21,85
	Clase: Auxiliar			51,87
	Coste total:			110,72

Código	Descripción del recurso	Rendimiento	Precio	Importe
UO5	<i>Medición de la porosidad de 15 muestras (ud)</i>			
MOTL	Técnico de laboratorio (h)	2	21,85	43,7
MAQ3	Balanza de precisión (h)	0,5	0,06	0,03
MAQ7	Bomba de vacío (h)	1	0,03	0,03
MAQ8	Pie de rey (h)	0,25	0,01	0,002
UA10	Análisis de resultados (ud)	1	51,87 €	51,87
	Clase: Maquinaria			0,06
	Clase: Mano de obra			43,7
	Clase: Auxiliar			51,87
	Coste total:			95,63

Código	Descripción del recurso	Rendimiento	Precio	Importe
UO6	<i>Medición del módulo elástico mediante Sonelastic de 15 muestras (ud)</i>			
MOTL	Técnico de laboratorio (h)	2	21,85	43,7
MAQ9	Ordenador portátil (h)	2	0,05	0,1
MAQ10	Sonelastic (h)	2	0,71	1,42
UA10	Análisis de resultados (ud)	2,5	51,87	129,67
	Clase: Maquinaria			1,52
	Clase: Mano de obra			43,70
	Clase: Auxiliar			129,67
	Coste total:			174,89

Código	Descripción del recurso	Rendimiento	Precio	Importe
--------	-------------------------	-------------	--------	---------

UO7 *Ensayo de flexión a 3 puntos de 15 muestras (ud)*

MOTL	Técnico de laboratorio (h)	6	21,85	131,1
MAQ13	Máquina de ensayos universal (h)	5	1,79	8,95
UA10	Análisis de resultados (ud)	8	51,87	414,96

Clase: Maquinaria 8,95

Clase: Mano de obra 131,1

Clase: Auxiliar 414,96

Coste total: 555,01

Código	Descripción del recurso	Rendimiento	Precio	Importe
--------	-------------------------	-------------	--------	---------

UO8 *Ensayo de dureza de 15 muestras (ud)*

MOTL	Técnico de laboratorio (h)	3	21,85	65,55
MAQ12	Durómetro portátil (h)	2,5	0,25	0,625
UA10	Análisis de resultados (ud)	4	51,87	207,48

Clase: Maquinaria 0,625

Clase: Mano de obra 65,5

Clase: Auxiliar 207,48

Coste total: 273,63

Código	Descripción del recurso	Rendimiento	Precio	Importe
--------	-------------------------	-------------	--------	---------

UO9 *Ensayo de corrosión de 1 muestra (ud)*

MOTL	Técnico de laboratorio	2	21,85	43,7
MATGNIT	Guantes de nitrilo (ud)	2	0,05	0,10
MATPAP	Papel absorbente (m)	1	0,02	0,02
MATH20D	Agua destilada (l)	1	0,60	0,60
MATOH	Alcohol (l)	0,2	22	4,4
MATONA	Acetona (l)	0,2	4	0,8
MATSALSIM	Solución de saliva artificial (l)	0,05	35	1,75
MATPALUM	Papel de aluminio (m)	0,05	0,05	0,0025
MAQ9	Ordenador portátil (h)	1,5	0,05	0,075
MAQ19	Limpiador ultrasónico (h)	0,16	0,09	0,015
MAQ20	Potenciostato (h)	1,5	2,18	3,27
MAQ21	Lámpara de infrarrojos (h)	2	0,05	3,46
UA10	Análisis de resultados (ud)	1	51,87	51,87

Clase: Material	7,67
Clase: Maquinaria	3,46
Clase: Mano de obra	43,70
Clase: Auxiliar	51,87
Coste total:	106,70

Código	Descripción del recurso	Rendimiento	Precio	Importe
UO10	<i>Ensayo de liberación de iones de 9 muestras (ud)</i>			
MOTL	Técnico de laboratorio	2,5	21,85	54,62
MATGNIT	Guantes de nitrilo (u)	4	0,05	0,2
MATPAP	Papel absorbente (m)	1	0,02	0,02
MATOH	Alcohol (l)	0,2	22	4,4
MATONA	Acetona (l)	0,2	4	0,8
MATSALSIM	Solución de saliva artificial (l)	0,5	35	17,5
MATBOT	Bote de plástico (u)	9	0,20	1,80
MATPFILM	Parafilm (m)	0,5	0,55	0,275
MAQ17	Secador de pelo (h)	0,5	0,01	0,005
MAQ22	Estufa (h)	730	0,13	94,9
UA10	Análisis de resultados	6	51,87	311,22

Clase: Material	24,99
Clase: Maquinaria	94,9
Clase: Mano de obra	54,62
Clase: Auxiliar	311,22
Clase: Análisis ITQ	110,38
Coste total:	596,11

Código	Descripción del recurso	Rendimiento	Precio	Importe
UO11	<i>Análisis de resultados (ud)</i>			
MOIB	Ingeniero Biomédico	1	37,18 €	37,18 €
MOIJ	Ingeniero Jefe	0,25	58,78 €	14,69 €

Clase: Mano de obra	51,87
Coste total:	51,87

6.3. Mediciones

(C1) CAPÍTULO 1: OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LAS MUESTRAS				
Código	Descripción	Medición	Precio	Importe
UO1	Fabricación de 5 probetas de cada aleación (ud)	1	585,47	585,47
UO2	Difracción de Rayos X de 1 muestra (ud)	3	399,36	1.198,08
UO3	Preparación de 3 muestras (ud)	1	164,24	164,24
UO4	Análisis de microscopía electrónica de 1 muestra (ud)	3	110,72	332,16
UO11	Análisis de resultados (ud)	52	51,87	20697,24
TOTAL				4.977,19

(C2) CAPÍTULO 2: CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS MUESTRAS				
Código	Descripción	Medición	Precio	Importe
UO5	Medición de la porosidad de 15 muestras (ud)	1	95,63	95,63
UO6	Medición del módulo elástico con Sonelastic de 15 muestras (ud)	1	174,89	174,89
UO7	Ensayo de flexión a 3 puntos de 15 muestras (ud)	1	131,10	131,10
UO8	Ensayo de dureza de 15 muestras (ud)	1	273,63	273,63
UO11	Análisis de resultados (ud)	70	51,87	3.609,90
TOTAL				4.285,15

(C3) CAPÍTULO 3: CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LAS MUESTRAS				
Código	Descripción	Medición	Precio	Importe
UO2	Preparación de 3 muestras (ud)	6	164,24	985,44
UO3	Análisis de microscopía electrónica de 1 muestra (ud)	3	110,72	332,16
UO9	Ensayo de corrosión de 1 muestra (ud)	9	106,70	960,30
UO10	Ensayo de liberación de iones de 9 muestras (ud)	1	596,11	596,11
UO11	Análisis de resultados (ud)	80	51,87	4.149,60
TOTAL				7.023,61

6.4. Presupuesto de ejecución por contrata

Código	Descripción	Importe
C1	Capítulo 1: obtención de las muestras y caracterización microestructural	4.977,19
C2	Capítulo 2: caracterización mecánica de las muestras	4.285,15
C2	Capítulo 3: caracterización electroquímica de las muestras	7.023,61
TOTAL PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL		16.285,95
15%	GASTOS GENERALES	2.442,89
6%	BENEFICIO INDUSTRIAL	977,16
SUMA PARCIAL		19.705,99
21%	IVA	4.138,26
PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN POR CONTRATA		23.844,25

Asciende el presupuesto de ejecución por contrata de este proyecto a la expresada cantidad de 23.844,25 € (VEINTITRÉS MIL OCHOCIENTOS CUARENTA Y CUATRO EUROS CON VEINTICINCO CÉNTIMOS).

7. BIBLIOGRAFÍA

- Al-hassani, E., Dawood, J.J., & Al-Sabe'a, B. (2019). Corrosion behavior of biocompatible (cp-ti) and (ti-si) alloys, (2018). *Global Journal of Engineering Science and Research Management*, 5(10), 23-31. <https://doi.org/10.5281/zenodo.1467613>
- Almanza, E., Pérez, M. J., Rodríguez, N. A., & Murr, L. E. (2017). Corrosion resistance of Ti-6Al-4V and ASTM F75 alloys processed by electron beam melting. *Journal of Materials Research and Technology*, 6(3), 251–257. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.05.003>
- Bai, Y., Deng, Y., Zheng, Y., Li, Y., Zhang, R., Lv, Y., Zhao, Q., & Wei, S. (2016). Characterization, corrosion behavior, cellular response and in vivo bone tissue compatibility of titanium-niobium alloy with low Young's modulus. *Materials Science and Engineering C*, 59, 565–576. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.10.062>
- Caeiro, J. R., González, P., & Guede, D. (2013). Biomechanics and bone (& II): trials in different hierarchical levels of bone and alternative tools for the determination of bone strength. *Revista de Osteoporosis y Metabolismo Mineral*, 5(2), 99–108. <https://doi.org/10.4321/S1889-836X2013000200007>
- Cao, G. H., Jian, G. Y., Liu, N., Zhang, W. H., Russell, A. M., & Gerthsen, D. (2015). Microstructure and mechanical properties of an ultrafine Ti-Si-Nb alloy. *Materials Chemistry and Physics*, 163, 512–517. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.08.007>
- Dalmau, A., Guiñón Pina, V., Devesa, F., Amigó, V., & Igual Muñoz, A. (2013). Influence of fabrication process on electrochemical and surface properties of Ti – 6Al – 4V alloy for medical applications, *Electrochimica Acta* 95, 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.155>
- De Assis, S. L., Wolyneć, S., & Costa, I. (2006). Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. *Electrochimica Acta*, 51(8–9), 1815–1819. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.121>
- de Oliveira, C. S. S., Griza, S., de Oliveira, M. V., Ribeiro, A. A., & Leite, M.B. (2015). Study of the porous Ti³⁵Nb alloy processing parameters for implant applications. *Powder Technology*, 281, 91–98. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.03.014>
- Fojt, J., Joska, L., Malek, J., & Sefl, V. (2015). Corrosion behavior of Ti-39Nb alloy for dentistry. *Materials Science and Engineering C*, 56, 532–537. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.07.029>
- Geetha, M., Singh, A. K., Asokamani, R., & Gogia, A. K. (2009). Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review. *Progress in Materials Science*, 54(3), 397–425. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>
- Gil, F.J., & Planell, J.A. (1993). Aplicaciones biomédicas del titanio y sus aleaciones. *Biomecánica*, 34–42. Retrieved from <http://upcommons.upc.edu/handle/2099/6814>
- Guo, S., Zhang, J., Cheng, X., & Zhao, X. (2015). A metastable β -type Ti-Nb binary alloy with low modulus and high strength. *Journal of Alloys and Compounds*, 644, 411–415. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.071>
- Hsu, H. C., Wu, S. C., Hsu, S. K., Li, Y. C., & Ho, W. F. (2014). Structure and mechanical properties of as-cast Ti-Si alloys. *Intermetallics*, 47, 11–16. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.12.004>
- Hussein, A. H., Gepreel, M. A. H., Gouda, M. K., Hefnawy, A. M., & Kandil, S. H. (2016).

- Biocompatibility of new Ti-Nb-Ta base alloys. *Materials Science and Engineering C*, 61, 574–578. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.12.071>
- Jiang, Z., Dai, X., & Middleton, H. (2011). Effect of silicon on corrosion resistance of Ti-Si alloys. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 176(1), 79–86. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.09.006>
- Jirka, I., Vandrovcová, M., Frank, O., Tolde, Z., Plšek, J., Luxbacher, T., Bacaková, L., & Starý, V. (2013). On the role of Nb-related sites of an oxidized β -TiNb alloy surface in its interaction with osteoblast-like MG-63 cells. *Materials Science and Engineering C*, 33(3), 1636–1645. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.12.073>
- Keller, T. S., Mao, Z., & Spengler, D. M. (1990). Young's modulus, bending strength, and tissue physical properties of human compact bone. *Journal of Orthopaedic Research*, 8(4), 592–603. <https://doi.org/10.1002/jor.1100080416>
- Kherrouba, N., Bouabdallah, M., Badji, R., & Carron, D. (2016). Beta to alpha transformation kinetics and microstructure of Ti-6Al-4V alloy during continuous cooling. *Materials Chemistry and Physics*, 6–13. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.06.082>
- Kolli, R. P., & Devaraj, A. (2018). A Review of Metastable Beta Titanium Alloys, *Metals*, 8, 1–41. <https://doi.org/10.3390/met8070506>
- Lee, C. M., Ju, C. P., & Lin, J. H. C. (2002). Structure - property relationship of cast Ti - Nb alloys. *Journal of Oral Rehabilitation*, 29, 314–322.
- Li, Y., Wong, C., Xiong, J., Hodgson, P., & Wen, C. (2010). Cytotoxicity of Titanium and Titanium Alloying Elements. *Journal of Dental Research*, 89(5), 493–497. <https://doi.org/10.1177/0022034510363675>
- Li, Y., Yang, C., Zhao, H., Qu, S., Li, X., & Li, Y. (2014). New developments of ti-based alloys for biomedical applications. *Materials*, 7(3), 1709–1800. <https://doi.org/10.3390/ma7031709>
- Málek, J., Hnilica, F., Veselý, J., Smola, B., Kolařík, K., Fojt, J., Vlach, M., & Kodetová, V. (2016). The effect of Zr on the microstructure and properties of Ti-35Nb-XZr alloy. *Materials Science and Engineering A*, 675, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.07.069>
- Matsuno, H., Yokoyama, A., Watari, F., Uo, M., & Kawasaki, T. (2001). Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium. *Biomaterials*, 22(11), 1253–1262. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00275-1](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00275-1)
- Miura, K., Yamada, N., Hanada, S., Jung, T. K., & Itoi, E. (2011). The bone tissue compatibility of a new Ti-Nb-Sn alloy with a low Young's modulus. *Acta Biomaterialia*, 7(5), 2320–2326. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.02.008>
- Murray, J.L. (1981). The Nb-Ti (Niobium-Titanium) System. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* ,2(1), 55–61.
- Olivares-Navarrete, R., Olaya, J. J., Ramírez, C., & Rodil, S. E. (2011). Biocompatibility of Niobium Coatings. *Coatings*, 1(1), 72–87. <https://doi.org/10.3390/coatings1010072>
- Padilla Alfaro, D. (2019). TFM: Desarrollo de aleaciones Ti-Nb y Ti-Nb-Ag mediante pulvimetalurgia para su aplicación como biomateriales antibacterianos.
- Ramírez, G., Rodil, S. E., Arzate, H., Muhl, S., & Olaya, J. J. (2011). Niobium based coatings for dental implants. *Applied Surface Science*, 257(7), 2555–2559. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.021>

- Ramos, A. S., Nunes, C. A., & Coelho, G. C. (2006). On the peritectoid Ti₃Si formation in Ti-Si alloys. *Materials Characterization*, 56(2), 107–111. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2005.09.009>
- Rodiño-Padín, J., Castaño-Montón, V., Borrajo, P.J., González, P., Serra, J., Fm, M., & Miño, N. (2014). Nuevos biomateriales : estudio in vivo del carburo de silicio como material osteointegrador New biomaterials : In vivo study of silicon carbide as boneintegration material, *Trauma Fund MAPFRE* 25(4), 232–236.
- Shaw, C. A., & Tomljenovic, L. (2013). Aluminum in the central nervous system (CNS): Toxicity in humans and animals, vaccine adjuvants, and autoimmunity. *Immunologic Research*, 56(2–3), 304–316. <https://doi.org/10.1007/s12026-013-8403-1>
- Suay Llopis, L., & Ballester Díez, F. (2002). Revisión de los estudios sobre exposición al aluminio y enfermedad de Alzheimer. *Rev Esp Salud Pública*, 76, 645–658. <https://doi.org/10.1590/S1135-57272002000600002>
- Tavares, A. M. G., Fernandes, B. S., Souza, S. A., Batista, W. W., Cunha, F. G. C., Landers, R., & Macedo, M. C. S. S. (2014). The addition of Si to the Ti-35Nb alloy and its effect on the corrosion resistance, when applied to biomedical materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 591, 91–99. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.183>
- Tavares, A. M. G., Ramos, W. S., de Blas, J. C. G., Lopes, E. S. N., Caram, R., Batista, W. W., & Souza, S. A. (2015a). Influence of Si addition on the microstructure and mechanical properties of Ti-35Nb alloy for applications in orthopedic implants. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 51, 74–87. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.06.035>
- Tavares, A. M. G., Ramos, W. S., de Blas, J. C. G., Lopes, E. S. N., Caram, R., Batista, W. W., & Souza, S. A. (2015b). Influence of Si addition on the microstructure and mechanical properties of Ti-35Nb alloy for applications in orthopedic implants. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 51, 74–87. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.06.035>
- Tsutsumi, Y., Bartakova, S., Prachar, P., Migita, S., Doi, H., Nomura, N., & Hanawa, T. (2012). Long-Term Corrosion Behavior of Biocompatible β -Type Ti Alloy in Simulated Body Fluid, 159(10), 435–440. <https://doi.org/10.1149/2.045210jes>
- Yeni, Y. N., Brown, C. U., & Norman, T. L. (1998). Influence of bone composition and apparent density on fracture toughness of the human femur and tibia. *Bone*, 22(1), 79–84. [https://doi.org/10.1016/S8756-3282\(97\)00227-5](https://doi.org/10.1016/S8756-3282(97)00227-5)
- Zhan, Y., Zhang, X., Hu, J., Guo, Q., & Du, Y. (2009). Evolution of the microstructure and hardness of the Ti-Si alloys during high temperature heat-treatment. *Journal of Alloys and Compounds*, 479(1–2), 246–251. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.01.017>
- Zhang, D. C., Mao, Y. F., Li, Y. L., Li, J. J., Yuan, M., & Lin, J. G. (2013). Effect of ternary alloying elements on microstructure and superelasticity of Ti-Nb alloys. *Materials Science and Engineering A*, 559, 706–710. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.09.012>