



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

Trabajo fin de máster en Ingeniería Biomédica

ESTUDIO DE LA MODIFICACIÓN SUPERFICIAL POR LÁSER DE ALEACIONES PULVIMETALÚRGICAS DE TITANIO PARA LA MEJORA DE SU COMPORTAMIENTO MECÁNICO Y QUÍMICO

AUTOR: INMACULADA TENDERO LOZANO

TUTOR: VICENTE AMIGÓ BORRÁS

Curso Académico: 2018-19

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

AGRADECIMIENTOS

Ante todo, quiero agradecer al Dr. Vicente Amigo Borrás todos los conocimientos y consejos que ha sabido transmitirme y, sobre todo, por su paciencia.

Agradecer también a todos los compañeros que me han apoyado en mi día a día, a Jenny, a Daniel y Pascual, y también a los dos grandes descubrimientos del año pasado, a Bryan y a Cristian, que nunca dudaron en hacerme compañía trabajando las tardes que hicieran falta.

Y por último, quiero expresar mi agradecimiento a mi familia que siempre me apoya incondicionalmente, a los de siempre y a los que ahora también han pasado a formar parte de ella.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

RESUMEN

La amplia utilidad del titanio en el campo de la biomedicina es debida a sus propiedades de biocompatibilidad, osteointegración y resistencia a la corrosión. Sin embargo, deben abordarse los dos problemas principales a la hora de obtener aleaciones de titanio: la citotoxicidad de los componentes de la aleación y el módulo elástico. Los problemas alérgicos y citotóxicos que provocan el vanadio y el aluminio sugieren cuestionar la utilización de la aleación Ti6Al4V, hasta ahora la más usada en implantología. En cuanto al problema del apantallamiento de tensiones, el módulo elástico puede reducirse notoriamente mediante ciertos β estabilizantes. Algunos autores han explorado el niobio como elemento de aleación ya que es un elemento que, además de estabilizar la fase β , presenta una gran biocompatibilidad. Por otra parte, el molibdeno es un fuerte β estabilizante muy utilizado en aleaciones ternarias para mejorar las propiedades mecánicas de las mismas. El mayor inconveniente del uso de aleaciones de titanio es el elevado coste de fabricación debido a su alta reactividad, por lo que en este trabajo se utiliza el método pulvimetalúrgico convencional como alternativa para reducir el costo de producción. Sin embargo, la pulvimetalurgia conlleva la fabricación de piezas con cierta porosidad abierta perjudicial para propiedades superficiales como la resistencia a la corrosión o el comportamiento en liberación de iones. Por ello, es importante considerar un método capaz de cerrar esta porosidad. De esta forma, el objetivo principal es estudiar el efecto que produce la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgico de Ti-Nb-Mo para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Se han obtenido aleaciones Ti13Nb12Mo, Ti20Nb10Mo, Ti27Nb8Mo y Ti35Nb6Mo. Las mezclas de los polvos utilizados se produjeron en atmosfera inerte. La compactación uniaxial se ha realizado a 600 MPa, sinterizándose en alto vacío a 1250 °C por 3h. De este modo se han elaborado probetas para el ensayo de flexión a tres puntos de las que se han determinado sus propiedades mecánicas. Se ha realizado la caracterización microestructural de las aleaciones por microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X, obteniendo la distribución de fases, porosidad, tamaño y forma de los granos de cada aleación y estudiando con más detenimiento el efecto del láser sobre estos parámetros. El comportamiento de las aleaciones en ambientes corrosivos se ha evaluado mediante ensayos electroquímicos utilizando una celda de tres electrodos en un electrolito de saliva artificial modificada de Fusayama a 37°C. Se ha establecido la existencia de una capa interior compacta y una capa exterior porosa por impedancias electroquímicas mediante el modelaje a un circuito eléctrico. La caracterización química se ha completado con el análisis del comportamiento en liberación de iones de las aleaciones estudiadas mediante ICP-EOS tras su inmersión por 730 horas en solución de Fusayama modificada con NaF a 37°C, simulando un tiempo de vida de 20 años sobre la base de un ciclo de 3 cepillados dentales diarios de 2 minutos.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

El comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones estudiadas confirma las posibilidades prometedoras que pueden tener estas aleaciones dentro del campo de la biomedicina. La porosidad superficial de las muestras sin tratamiento superficial es la causa del deterioro de las propiedades frente a corrosión y en liberación de iones, por lo que pueden verse valores mucho más nobles para las aleaciones con tratamiento superficial. Los estudios realizados han permitido concluir que la vía pulvimetalúrgica de mezcla elemental, compactación y sinterización convencional, completando con un tratamiento superficial de fusión por láser, permite obtener materiales con propiedades muy similares a otro ya utilizado en el sector médico como es el Ti6Al4V. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el comportamiento de las muestras ensayadas en esta fase no constituye una prueba decisiva para su aplicación en materiales para prótesis e implantes. Este estudio debe completarse con una caracterización biológica in vitro y, en función de los resultados, plantear los posibles estudios in vivo.

Palabras clave: pulvimetalurgia, titanio, niobio, molibdeno, aleación, láser.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

RESUM

L'àmplia utilitat del titani en el camp de la biomedicina és deguda a les seves propietats de biocompatibilitat, osteointegració i resistència a la corrosió. No obstant això, s'han d'abordar els dos problemes principals a l'hora d'obtenir aliatges de titani: la citotoxicitat dels components de l'aliatge i el mòdul elàstic. Els problemes al·lèrgics i citotòxics que provoquen el vanadi i l'alumini suggereixen qüestionar la utilització de l'aliatge Ti6Al4V, fins ara la més usada en implantologia. Pel que fa al problema de l'apantallament de tensions, el mòdul elàstic pot reduir notòriament mitjançant certs β estabilitzants. Alguns autors han explorat el niobi com a element d'aliatge ja que és un element que, a més d'estabilitzar la fase β , presenta una gran biocompatibilitat. D'altra banda, el molibdè és un fort β estabilitzant molt utilitzat en aliatges ternàries per millorar les propietats mecàniques de les mateixes. El major inconvenient de l'ús d'aliatges de titani és l'elevat cost de fabricació per la seva alta reactivitat, de manera que en aquest treball s'utilitza el mètode pulvimetal·lúrgic convencional com a alternativa per reduir el cost de producció. No obstant això, la pulverimetal·lúrgia comporta la fabricació de peces amb certa porositat oberta perjudicial per propietats superficials com la resistència a la corrosió o el comportament en alliberament d'ions. Per això, és important considerar un procés capaç de tancar aquesta porositat. D'aquesta manera, l'objectiu principal és estudiar l'efecte que produeix la modificació superficial per làser d'aliatges pulvimetal·lúrgics de Ti-Nb-Mo per a la millora del seu comportament mecànic i químic.

S'han obtingut aliatges Ti13Nb12Mo, Ti20Nb10Mo, Ti27Nb8Mo i Ti35Nb6Mo. Les mescles dels pols utilitzats es van produir en atmosfera inert. La compactació uniaxial s'ha realitzat a 600 MPa, sinteritzant-se tots dos en alt buit a 1250 °C per 3h. D'aquesta manera s'han elaborat provetes per a l'assaig de flexió a tres punts de les que s'han determinat les seves propietats mecàniques. S'ha realitzat la caracterització microestructural dels aliatges per microscòpia electrònica de rastreig i difracció de raigs X, obtenint la distribució de fases, porositat, mida i forma dels grans de cada aliatge i estudiant amb més deteniment l'efecte del làser sobre aquests paràmetres. El comportament dels aliatges en ambients corrosius s'ha avaluat mitjançant assaigs electroquímics utilitzant una cel·la de tres elèctrodes en un electròlit de saliva artificial de Fusayama a 37°C. S'ha establert l'existència d'una capa interior compacta i una capa exterior porosa per impedàncies electroquímiques mitjançant el modelatge a un circuit elèctric. La caracterització química s'ha completat amb l'anàlisi del comportament en alliberament d'ions dels aliatges estudiats mitjançant ICP-EOS després de la seva immersió per 730 hores en solució de Fusayama modificada amb NaF a 37°C, simulant un temps de vida de 20 anys sobre la base d'un cicle de 3 raspallats dentals diaris de 2 minuts.

El comportament enfront de la corrosió dels aliatges estudiats confirma les possibilitats prometedores que poden tenir aquests aliatges dins el camp de la biomedicina. La porositat superficial de les mostres sense tractament superficial és la causa del deteriorament de les propietats enfront de corrosió i en alliberament d'ions, de manera que es poden veure valors molt més nobles per als aliatges amb tractament superficial. Els estudis realitzats han permès concloure que la via pulvimetal·lúrgica de mescla elemental dels pols, compactació i sinterització convencional, completant amb un tractament

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

superficial de fusió per làser, permet obtenir materials amb propietats molt similars a un altre ja utilitzat en el sector mèdic com és el Ti6Al4V. No obstant això, cal tenir en compte que el comportament de les mostres assajades en aquesta fase no constitueix una prova decisiva per a la seva aplicació en materials per a pròtesis i implants. Aquest estudi s'ha de completar amb una caracterització biològica in vitro i, en funció dels resultats, plantejar els possibles estudis in vivo.

Paraules clau: pulvimetal·lúrgia, titani, niobi, molibdè, aliatge, làser.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

ABSTRACT

Titanium's wide usefulness in the field of biomedicine is due to its properties of biocompatibility, osseointegration and corrosion resistance. However, the two main problems in the production of titanium alloys must be taken into account: the cytotoxicity of the alloy components and the elastic modulus. The allergic and cytotoxic problems caused by vanadium and aluminium suggest reconsidering the use of Ti6Al4V alloy, until now the most used in implantology. When it comes to the problem of stress shielding, the elastic modulus can be significantly reduced by means of certain stabilisers (β). Some authors have explored niobium as an alloying element since it is an element that, in addition to stabilizing the phase β , presents a great biocompatibility. On the other hand, molybdenum is a strong stabilizer widely used in ternary alloys to improve their mechanical properties. The main disadvantage of the use of titanium alloys is the high manufacturing cost due to its high reactivity, so in this work the conventional powder metallurgical method is used as an alternative to reduce the production cost. However, powder metallurgy involves the manufacture of parts with a certain open porosity that is detrimental to surface properties such as corrosion resistance or ion release behaviour. Therefore, it is important to consider a method which can close this porosity. In this way, the main objective is to study the effect produced by the superficial modification by laser of Ti-Nb-Mo powder metallurgical alloys for the improvement of their mechanical and chemical behaviour.

Ti13Nb12Mo, Ti20Nb10Mo, Ti27Nb8Mo and Ti35Nb6Mo alloys have been obtained. The powder mixtures used were produced in an inert atmosphere. Uniaxial compaction was performed at 600 MPa, sintering in high vacuum at 1250 °C for 3 hours. In this way, specimens for the three-point flexure test have been elaborated and their mechanical properties have been determined. The microstructural characterization of the alloys has been performed by scanning electron microscopy and X-ray diffraction, obtaining the distribution of phases, porosity, size and shape of the grains of each alloy and studying in more detail the effect of the laser on these parameters. The behaviour of the alloys in corrosive environments has been evaluated by electrochemical tests using a three-electrode cell in an artificial saliva electrolyte modified from Fusayama to 37 °C. The existence of a compact inner layer and a porous outer layer by electrochemical impedances has been established by modeling to an electrical circuit. The chemical characterization has been completed with the analysis of the ionic release behaviour of the alloys studied by ICP-EOS after immersion for 730 hours in Fusayama solution modified with NaF at 37 °C, simulating a lifespan of 20 years based on a cycle of 3 toothbrushes daily of 2 minutes.

The corrosion behaviour of the alloys studied confirms the promising possibilities that these alloys may have within the field of biomedicine. The surface porosity of the samples without surface treatment is the cause of the deterioration of the properties against corrosion and in liberation of ions, reason why much more noble values can be seen for the alloys with surface treatment. The studies carried out have allowed us to conclude that the pulvimetallurgical way of elemental mixture, compaction and conventional sintering, completing with a superficial treatment of fusion by laser, allows us to obtain

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

materials with very similar properties to those already used in the medical sector, such as Ti6Al4V. However, it must be considered that the behaviour of the samples tested in this phase does not constitute a decisive evidence for their application in materials for prostheses and implants. This study should be completed with an in vitro biological characterization and, depending on the results, should consider possible in vivo studies.

Keywords: powder metallurgy, titanium, niobium, molybdenum, alloy, laser.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

MEMORIA

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

ÍNDICE

1. MOTIVACIÓN	1
2. OBJETIVOS	3
3. ANTECEDENTES CIENTÍFICOS	5
4. PLANIFICACIÓN	13
FASE 1: DISEÑO DE LAS ALEACIONES	13
FASE 2: OBTENCIÓN DE LAS ALEACIONES	14
ETAPA 1: Obtención y caracterización de los polvos	15
ETAPA 2: Mezclado de los polvos para obtener las aleaciones	15
ETAPA 3: Compactación de las muestras.....	16
ETAPA 4: Sinterización	17
FASE 3: FUSIÓN SUPERFICIAL POR LÁSER	19
ETAPA 1: Evaluación de los distintos parámetros del tratamiento superficial.....	20
ETAPA 2: Tratamiento superficial por láser de las muestras.....	21
FASE 4: CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS MUESTRAS	21
ETAPA 1: Estudio del comportamiento a flexión	22
TAREA 1: Ensayo de flexión a tres puntos.....	22
ETAPA 2: Estudio del módulo elástico	22
TAREA 1: Ensayo de ultrasonidos.....	22
TAREA 2: Ensayo de excitación por impulso	23
ETAPA 3: Estudio de la dureza	23
FASE 5: CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	24
ETAPA 1: Preparación metalográfica	24
ETAPA 2: Estudio de las fases presentes en las aleaciones	24
ETAPA 3: Estudio microestructural	24
ETAPA 4: Estudio de orientaciones cristalinas.....	25
FASE 6: CARACTERIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO QUÍMICO	25

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

ETAPA 1:	Estudio de liberación de iones	26
ETAPA 2:	Estudio de la resistencia frente a la corrosión	27
TAREA 1:	Limpieza catódica (<i>Cathodic Cleaning</i>).....	27
TAREA 2:	Potencial a circuito abierto (OCP, <i>Open Circuit Potential</i>)	27
TAREA 3:	Espectrometría de impedancias electroquímica (EIS, <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>)	27
TAREA 4:	Voltametría de barrido lineal (LSV, <i>Linear Sweep Voltammetry</i>).....	28
5.	MATERIALES Y MÉTODOS UTILIZADOS.....	31
5.1.	OBTENCIÓN DE LAS ALEACIONES.....	31
5.2.	FUSIÓN SUPERFICIAL POR LÁSER.....	34
5.2.1.	Evaluación de los distintos parámetros del tratamiento superficial.....	34
5.3.	CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS MUESTRAS.....	36
5.3.1.	Estudio del comportamiento a flexión	36
5.3.2.	Estudio del módulo elástico	37
5.3.3.	Estudio de la dureza	37
5.4.	BIOCOMPATIBILIDAD MECÁNICA	38
5.5.	CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	39
5.5.1.	Estudio de las fases presentes en la microestructura de las muestras.....	40
5.5.2.	Estudio microestructural	40
5.5.3.	Estudio de las orientaciones cristalinas.....	41
5.5.4.	Estudio superficial de las muestras	42
5.6.	CARACTERIZACIÓN QUÍMICA	42
5.6.1.	Estudio de liberación de iones	42
5.6.2.	Estudio de la resistencia frente a la corrosión	42
6.	RESULTADOS	44
6.1.	CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS MUESTRAS.....	46
6.1.1.	Estudio del comportamiento a flexión	46
6.1.2.	Estudio del módulo elástico (E)	46
6.1.3.	Estudio de la dureza	48
6.2.	BIOCOMPATIBILIDAD MECÁNICA	49
6.3.	CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	51
6.3.1.	Identificación de las fases de las aleaciones	51
6.3.2.	Estudio microestructural	53
6.4.	CARACTERIZACIÓN QUÍMICA	63

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

6. 4. 1.	Estudio de liberación de iones	63
6. 4. 2.	Estudio de la resistencia frente a la corrosión	65
7.	DISCUSIÓN.....	71
8.	CONCLUSIONES.....	91

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1.	Diagramas de fases de las aleaciones del titanio en función del elemento de la aleación (V. Amigó, 2016).	5
Figura 3.2.	Diagramas de fases en función del contenido de estabilizador β (R. Karam, 2015)... 7	
Figura 3.3.	Diagrama de fases esquemático en función de un elemento β -estabilizador (Polmear, StJohn, Nie, & Qian, 2017).	8
Figura 3.4.	Diagrama Bo-Md de los vectores de elementos de aleación en Ti, empezando en Ti puro hasta una aleación Ti-10% molar de elemento de aleación (Abdel-Hady et al., 2007).....	10
Figura 4.1.	Diagrama Bo-Md dónde se indica la posición de las aleaciones Ti13Nb12Mo, Ti20Nb10Mo, Ti27Nb8Mo y Ti35Nb6Mo a estudiar.	14
Figura 4.2.	Etapas necesarias para llevar a cabo la fase 2.....	14
Figura 4.3.	Ciclo de carga de la compresión de las aleaciones en función del tiempo.	17
Figura 4.4.	Ciclo de sinterización propuesto para las probetas de Ti-Nb-Mo	18
Figura 4.5.	Etapas necesarias para llevar a cabo la fase 3.....	20
Figura 4.6.	Esquema de la disposición de los cordones para su evaluación en las distintas aleaciones Ti-Nb-Mo.	21
Figura 4.7.	Esquema de los cordones resultantes en la superficie de las probetas.....	21
Figura 4.8.	Etapas necesarias para llevar a cabo la fase 4. La caracterización mecánica de las aleaciones no necesita llevar un orden específico de sucesión de etapas, por lo que vemos que en la figura ya no existen las flechas indicando consecución.....	21
Figura 4.9.	Esquema del corte transversal de las muestras sobre el que se haría el ensayo de microdureza.	23
Figura 4.10.	Etapas necesarias para llevar a cabo la de caracterización microestructural.....	24
Figura 4.11.	Esquema de la posición de la muestra para una medición EBSD.....	25
Figura 4.12.	Etapas necesarias para llevar a cabo la fase 6.....	25
Figura 4.13.	Esquema de la rutina propuesta para el estudio de la resistencia frente a la corrosión.	27
Figura 4.14.	Esquema de una curva de polarización potenciodinámica.	29
Figura 5.1.	Granulometrías de los polvos utilizados.	31

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Figura 5.2.	Máquina de guantes de laboratorio utilizada, equipada con los utensilios necesarios para la realización de las mezclas.....	32
Figura 5.3.	Maquinaria utilizada en la etapa de compresión de los polvos.....	33
Figura 5.4.	Disposición de las muestras sobre las bandejas de circona junto con los equipos necesarios para la etapa de sinterización.	34
Figura 5.5.	Superficies de la aleación Ti13Nb12Mo tras realizar los arcos mediante fusión por láser.	34
Figura 5.6.	Diagrama de la evaluación de los cordones para la aleación Ti13Nb12Mo.....	35
Figura 5.7.	Equipo utilizado para realizar los ensayos de flexión a tres puntos.	36
Figura 5.8.	Equipo y materiales utilizados para el ensayo de ultrasonidos.	37
Figura 5.9.	Esquema del ensayo de microdureza sobre una muestra.	38
Figura 5.10.	Esquema del estudio ensamblado en Solidworks	38
Figura 5.11.	Equipos y materiales utilizados para la preparación metalográfica de las muestras.	39
Figura 5.12.	Equipo utilizado en la etapa de estudio de las fases presentes en la microestructura de las muestras junto con los difractogramas obtenidos de una de las aleaciones.	40
Figura 5.13.	Equipo utilizado para el estudio microestructural de las aleaciones junto con la disposición de las muestras en el portamuestras del microscopio electrónico.	41
Figura 5.14.	Esquema del funcionamiento del microscopio electrónico de barrido y sus imágenes obtenidas. (1) imagen EDS, (2) imagen electrones BSE, (3) líneas de Kikuchi y (4) imagen FSED.....	41
Figura 6.1.	Representación gráfica de los valores promedio de la dureza en las diferentes zonas de las aleaciones Ti-Nb-Mo con fusión superficial por láser. La zona 1 se corresponde a la microestructura equiaxial de la fusión por laser, la zona 2 a la microestructura columnar de la fusión por láser y la zona 3 a la zona afectada térmicamente.....	48
Figura 6.2.	Representación gráfica de la tensión de Von Misses de la simulación en Solidworks para cada material Ti-Nb-Mo. Cabe destacar que al ser tan solo una aproximación, el cilindro analizado es homogéneo y no contratamiento superficial, lo que resultaría mucho más complejo.	51
Figura 6.3.	Difractograma obtenido para las aleaciones Ti13Nb12Mo.....	52
Figura 6.4.	Difractograma obtenido para las aleaciones Ti20Nb1Mo.....	52
Figura 6.5.	Difractograma obtenido para las aleaciones Ti27Nb8Mo.....	53
Figura 6.6.	Difractograma obtenido para las aleaciones Ti35Nb6Mo.....	53
Figura 6.7.	Imágenes segmentadas mediante Matlab para el cálculo del espesor de la capa de fusión superficial por láser de cada aleación de Ti-Nb-Mo. Las líneas blancas muestran los polinomios obtenidos tras la segmentación de la capa de fusión superficial.	55
Figura 6.8.	Microestructura de la aleación Ti13Nb12Mo tratada mediante fusión por láser en la condición 1.	56
Figura 6.9.	Detalla de la microestructura de la zona de fusión superficial de la aleación Ti20Nb10Mo condición 2.	56

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Figura 6.10.	Análisis en línea de la microestructura de la aleación Ti20Nb10Mo en su condición 1.	57
Figura 6.11.	Microestructura de composición Ti27Nb8Mo condición 3 en la que se realiza un análisis en línea de las partículas de Nb sin difundir.....	57
Figura 6.12.	Mapa de la distribución del titanio, niobio y molibdeno de la aleación Ti27Nb8Mo en su condición 3.....	58
Figura 6.13.	Fases obtenidas para las muestras con fusión superficial de Ti-Nb-Mo. La fase azul es titanio hexagonal, la fase roja se corresponde al titanio cúbico y la fase amarilla al titanio ortorrómbico de la fase martensítica.....	59
Figura 6.14.	Imagen EBSD de la muestra Ti35Nb6Mo condición 2, junto con el análisis de las líneas de Kikuchi para cada fase presente.....	61
Figura 6.15.	Muestra Ti27Nb8Mo condición 3. Mapa de color de Euler acompañado de los diagramas IPF en las direcciones X, Y, Z.	61
Figura 6.16.	Perfil de desorientación en distintas zonas de la aleación Ti27Nb8Mo condición ...	62
Figura 6.17.	Micrográficas de las aleaciones tras el ensayo de liberación de iones.....	64
Figura 6.18.	Curvas potenciodinámicas de las aleaciones estudiadas sin tratamiento superficial...	66
Figura 6.19.	Curvas potenciodinámicas de las aleaciones estudiadas sin tratamiento superficial...	67
Figura 6.20.	Diagramas de Bode de todas las muestras Ti-Nb-Mo, arriba de los sinterizados y debajo de las muestras con tratamiento superficial.....	68
Figura 6.21.	Circuito eléctrico que simula Circuito equivalente paralelo, para representar una capa de óxido porosa, donde R_s es la resistencia de la disolución, CPE_{dl} y R_{ct} el elemento de fase constante y la resistencia a la transferencia de carga y CTE_{film} y R_{film} el elemento de fase constante y la resistencia de la capa pasiva.....	69
Figura 7.1.	Representación gráfica de la reducción de la porosidad comparando las distintas condiciones a las que se han sometido las probetas.	71
Figura 7.2.	Representación gráfica del área de los cordones obtenidos comparando las distintas condiciones a las que se han sometido las probetas.	72
Figura 7.3.	Representaciones gráficas de la resistencia máxima obtenida en los ensayos de flexión a tres puntos. Se muestra un boxplot en función del contenido en molibdeno de la aleación (izquierda) y dos gráficos de dispersión en función de la densidad relativa y el tamaño de grano .	73
Figura 7.4.	Representación gráfica de los valores de resistencia máxima obtenida comparados con los valores del hueso y Ti6Al4V.	74
Figura 7.5.	Representación gráfica de los valores del módulo elástico obtenido comparados con los valores del hueso y Ti6Al4V.....	74
Figura 7.6.	Representación gráfica de los valores de la dureza para la zona afectada térmicamente y el metal base de las distintas composiciones y condiciones de las aleaciones Ti-Nb-Mo.	75

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

- Figura 7.7.** Imagen de contraste de bandas para la sección transversal de la aleación Ti27Nb8Mo condición 2 con las distintas zonas microestructurales marcadas. 78
- Figura 7.8.** Mapa composicional obtenido por microscopía electrónica a x1000 aumentos de la muestra Ti13Nb12Mo condición 2..... 78
- Figura 7.9.** Gráfico de medias y dispersión para los valores de la porosidad en la zona afectada térmicamente en función de la condición de fusión y de la composición..... 79
- Figura 7.10.** Representación gráfica de los valores de liberación de iones obtenidos con respecto a los valores para la aleación Ti6Al4V de forja (izquierda), junto con la representación del porcentaje en peso de los iones liberados para los distintos elementos de la aleación (derecha). 83
- Figura 7.11.** Comparativa mediante SEM de las superficies entre las aleaciones Ti27Nb8Mo en su condición 3 y Ti35Nb6Mo en su condición 2, que presentan muy buen comportamiento en liberación de iones, y las aleaciones Ti13Nb12Mo en su condición 1 y Ti20Nb10Mo en su condición 2 84
- Figura 7.12.** Diagrama de Pourbaix del titanio (Rahul, M. Bholá, Brajendra, & L. Olson, 2009)... 85
- Figura 7.13.** Gráfico de medias y dispersión para los valores del OCP y el tratamiento superficial (el valor 4 del tratamiento superficial es ningún tratamiento superficial). 86

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1.	Lista de los valores de B_0 y M_d para el titanio y sus aleantes (Abdel-Hady et al., 2006).	9
Tabla 4.1.	Composición química de las aleaciones a estudiar en el trabajo.....	13
Tabla 4.2.	Plantilla de los datos a utilizar para los cálculos de esta etapa.....	15
Tabla 4.3.	Plantilla modelo con las ecuaciones necesarias para la realización de la etapa.....	16
Tabla 4.4.	Plantilla modelo con las ecuaciones necesarias para la realización de la etapa.....	17
Tabla 4.5.	Plantilla modelo con las ecuaciones necesarias para la realización de la etapa.....	19
Tabla 4.6.	Valores de los distintos parámetros del láser.	20
Tabla 4.7.	Plantilla modelo a seguir para el estudio del comportamiento a flexión.	22
Tabla 4.8.	Plantilla modelo a seguir para la realización del estudio del módulo elástico.	23
Tabla 4.9.	Composición de la saliva artificial Fusayama modificada propuesta para el ensayo de liberación de iones.	26
Tabla 4.10.	Plantilla para ilustrar el cálculo de la velocidad de corrosión.	28
Tabla 4.11.	Plantilla para ilustrar el cálculo de la resistencia a la polarización.	29
Tabla 5.1.	Peso real y densidad teórica utilizada para la fabricación de las muestras.	32
Tabla 5.2.	Peso de una probeta de flexión para cada aleación con la intención de obtener 6 mm de espesor.	33
Tabla 5.3.	Valores de los distintos parámetros del láser.	35
Tabla 5.4.	Valores de χ^2 obtenidos para el ajuste de los modelos eléctricos de capa compacta y doble capa porosa.....	43
Tabla 6.1.	Resultados de las probetas en verde obtenidos a partir de los valores geométricos medidos.	44
Tabla 6.2.	Valores promedio obtenidos para las contracciones volumétricas experimentadas por cada aleación.	44
Tabla 6.3.	Valores promedio de la densidad relativa y porosidad abierta de las muestras tras la sinterización obtenidos mediante el método de Arquímedes.....	45
Tabla 6.4.	Condiciones de tratamiento superficial por láser aplicadas.	45
Tabla 6.5.	Valores promedios de la porosidad abierta y la reducción de la porosidad, por le tratamiento por láser, con respecto a las muestras sinterizadas obtenidos mediante el método de Arquímedes.	45

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Tabla 6.6.	Valores promedio de resistencia y deformación máxima tras el sinterizado de las muestras.	46
Tabla 6.7.	Valores promedio de la resistencia y deformación máxima para cada aleación tras el tratamiento superficial de fusión por láser.....	46
Tabla 6.8.	Valores promedio del módulo elástico, obtenido por ultrasonidos, para cada aleación tras el sinterizado de las muestras.....	47
Tabla 6.9.	Valores promedio del módulo elástico, obtenido por ultrasonidos, para cada aleación tras el tratamiento superficial de fusión por láser.....	47
Tabla 6.10.	Porcentaje de reducción del módulo elástico, obtenido por ultrasonidos, de las probetas tras la fusión por láser superficial.....	47
Tabla 6.11.	Valores promedio de la dureza obtenida para las diferentes composiciones de las aleaciones Ti-Nb-Mo tras el tratamiento superficial.....	49
Tabla 6.12.	Valores obtenidos de la simulación en Solidworks de la pieza estudiada.	50
Tabla 6.13.	Valor del coeficiente de seguridad obtenido tras la aplicación del criterio del fallo.	50
Tabla 6.14.	Valores promedios del área de la capa de fusión de cada muestra.....	54
Tabla 6.15.	Valores promedios de los porcentajes de porosidades de cada aleación Ti-Nb-Mo.	54
Tabla 6.16.	Proporciones porcentuales de las fases encontradas en las aleaciones Ti-Nb-Mo. .	58
Tabla 6.17.	Tamaño de grano para las distintas composiciones y distintas condiciones de las aleaciones.	60
Tabla 6.18.	Concentraciones promedio de iones Ti, Nb y Mo en saliva artificial tras 730 horas de inmersión.	63
Tabla 6.19.	Valores promedio del potencial a circuito abierto de las aleaciones Ti-Nb-Mo sin tratamiento superficial.....	65
Tabla 6.20.	Valores promedio del potencial a circuito abierto para las diferentes aleaciones Ti-Nb-Mo y sus condiciones.	65
Tabla 6.21.	Valores promedio del potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente de corrosión (I_{corr}), resistencia a la polarización (R_p) y velocidad de corrosión (v_c) para cada aleación sin tratamiento superficial.....	66
Tabla 6.22.	Valores promedio del potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente de corrosión (I_{corr}), resistencia a la polarización (R_p) y velocidad de corrosión (v_c) para cada condición y aleación estudiada.....	67
Tabla 6.23.	Valores resultantes del ajuste de los espectros de impedancias mediante el circuito equivalente de la figura 6.19.....	69
Tabla 7.1.	Tabla ANOVA que descompone la variabilidad de la dureza de la zona afectada térmicamente y del metal base en contribuciones debidas a varios factores.....	76
Tabla 7.2.	Tabla ANOVA que descompone la variabilidad de la dureza de zona fundida en contribuciones debidas a varios factores.....	77
Tabla 7.3.	Tabla ANOVA que descompone las concentraciones de titanio tras el ensayo de liberación de iones en contribuciones debidas a varios factores.	82

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Tabla 7.4.	Tabla ANOVA que descompone las concentraciones de molibdeno tras el ensayo de liberación de iones en contribuciones debidas a varios factores.	82
Tabla 7.5.	Tabla ANOVA que descompone las concentraciones de niobio tras el ensayo de liberación de iones en contribuciones debidas a varios factores.	82
Tabla 7.6.	Tabla ANOVA que descompone el porcentaje en peso del niobio liberado tras el ensayo de liberación de iones en contribuciones debidas a varios factores.	82
Tabla 7.7.	Tabla ANOVA que descompone el valor del OCP en contribuciones debidas a varios factores.	86
Tabla 7.8.	Tabla ANOVA que descompone la resistencia de polarización en contribuciones de distintos factores.	87
Tabla 7.9.	Tabla ANOVA que descompone la resistencia a la polarización en contribuciones de distintos factores.	88

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

1. MOTIVACIÓN

Una adecuada selección del material para uso biomédico es primordial. Por este motivo, propiedades como la resistencia a la corrosión, el comportamiento en liberación de iones y el módulo elástico, deben ser estudiadas para evitar efectos negativos en el paciente. Entre los biomateriales a elegir, el titanio (Ti) presenta unas interesantes oportunidades dentro del campo biomédico (Long and Rack, 1998).

Actualmente, la selección del material en implantología presenta dos grandes problemas todavía sin resolver: la toxicidad de los componentes y el apantallamiento de tensiones debido a un módulo elástico superior al óseo. En primer lugar, a pesar de que la aleación Ti6Al4V es la más utilizada en este ámbito, estudios recientes prueban que los iones Al y V generan graves problemas alérgicos y neurológicos (Okazaki *et al.*, 1993). Por otra parte, la reabsorción ósea que se produce por el apantallamiento de tensiones esto ha hecho necesario el desarrollo de aleaciones de titanio con un módulo de Young bajo, además de compuestas de elementos no tóxicos.

De esta forma, las nuevas aleaciones de titanio se centran en una estructura cristalina de la fase cúbica centrada en el cuerpo (BCC, Body-Centered Cubic), es decir, aleaciones de fase β , y el uso de aleantes altamente compatibles (Niinomi, Hattori, & Kasuga, 2006). El niobio (Nb) no sólo estabiliza la fase β , sino que también presenta una gran biocompatibilidad. Además, las aleaciones Ti-Nb presentan un menor módulo elástico en comparación con otras aleaciones binarias de titanio (Bai *et al.*, 2016). Por su parte, el molibdeno (Mo) es un fuerte β -estabilizador, y puede retener la fase β con un 10%wt en la aleación. Las aleaciones binarias Ti-Mo presentan un bajo módulo de elasticidad y una mejor resistencia a la corrosión (Ho, Ju and Chern Lin, 1999). Por lo tanto, las aleaciones del sistema Ti-Nb-Mo pueden presentar propiedades favorables para aplicaciones como biomateriales, y han sido objeto de estudio en algunas investigaciones más recientes en la literatura (Al-Zain *et al.*, 2010)(De Almeida *et al.*, 2015).

La utilización de las aleaciones de titanio en biomedicina se ve limitada por un alto coste de la materia prima, un proceso de fabricación complejo y grandes limitaciones asociadas al diseño geométrico (Bolzoni *et al.*, 2012). La fabricación de las piezas mediante pulvimetalurgia permitiría minimizar en gran medida el costo al reducir los desperdicios de material y etapas de mecanizado posteriores. Esta técnica resulta muy útil, especialmente para materiales es muy reactivos o de difícil difusión, como aleaciones con altos contenidos de Nb u otros componentes con un alto punto de fusión. Además, la porosidad inherente a este método de fabricación resultaría una buena forma de reducir el módulo de elasticidad del material, minimizando el apantallamiento de tensiones (Oh *et al.*, 2003).

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Sin embargo, este método de fabricación conlleva la obtención de piezas con cierta porosidad abierta que puede perjudicar a importantes propiedades superficiales como puede ser su resistencia a la corrosión o comportamiento en liberación de iones. Esta porosidad puede cerrarse por medio de distintas tecnologías de modificación superficial. Un tratamiento superficial no solo conlleva el cierre superficial de la porosidad, sino que también podría adecuarse la misma confiriéndole distintas propiedades. De entre estas tecnologías, mediante la fusión por láser se obtendría una capa de espesor controlado que modificara el comportamiento de la pieza. Esta fusión superficial sería responsable de una mejor difusión de los elementos más refractarios, el sellado superficial y la modificación las fases cristalinas existentes en la superficie.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

2. OBJETIVOS

En este trabajo se desarrollarán cuatro aleaciones Ti-Nb-Mo a las que se les dará un tratamiento superficial por láser, buscando contribuir al desarrollo de nuevas aleaciones base titanio para aplicaciones biomédicas. Por ese motivo, **el objetivo general de este proyecto es estudiar el efecto que produce la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgico de Ti-Nb-Mo para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.**

Para alcanzar dicho objetivo, se plantea cubrir las siguientes fases u objetivos parciales específicos:

- Diseñar las aleaciones partiendo de las tecnologías convencionales pulvimetalúrgicas.
- Obtener de las muestras Ti-Nb-Mo por vía pulvimetalúrgica convencional.
- Seleccionar las mejores condiciones para obtener la fusión superficial exterior.
- Estudiar la fusión superficial de las aleaciones Ti-Nb-Mo observando la distribución y homogeneidad de los cordones resultantes, y finalmente, analizando la microestructura obtenida por las condiciones de fusión más adecuadas para cada aleación mediante microscopía óptica y electrónica, así como por difracción de rayos x.
- Evaluar el efecto de la fusión superficial en las propiedades mecánicas de las aleaciones, mediante ensayos de microdureza, ensayos de flexión y obtención del módulo elástico mediante ultrasonidos.
- Realizar un estudio de caracterización química que permita evaluar el efecto de los distintos parámetros de fusión por láser en la resistencia a la corrosión y la liberación de iones para extrapolar conclusiones de su comportamiento en un sistema biológico.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

3. ANTECEDENTES CIENTÍFICOS

En la actualidad, la posibilidad de reemplazar la parte dañada de un paciente ya es una realidad. Los implantes y los productos médicos han ido mejorando poco a poco, siendo hoy en día muy frecuente encontrar algún caso a nuestro alrededor en el que se haga uso de un biomaterial. Dentro del amplio campo de la ingeniería biomédica, este trabajo se centrará en el biomaterial metálico que más importancia ha ido obteniendo con el paso de los años: el titanio (Ti).

El uso del titanio como biomaterial está ampliamente extendido ya que presenta un bajo módulo elástico, una baja densidad, una gran biocompatibilidad y mayor resistencia a la corrosión en comparación con los metales competidores (aleaciones CoCr, acero inoxidable, niobio CP,...)(Prasad *et al.*, 2015). Una propiedad muy interesante de este material es la transformación alotrópica que sufre cuando se eleva su temperatura por encima de 882°C, cambiando su sistema de cristalización hexagonal compacta (HCP; *Hexagonal Close Packed*), llamada fase alfa (α), a cúbica centrada en el cuerpo (BCC, *Body-Centered Cubic*), llamada fase beta (β).

A pesar de que titanio como metal no se encuentra libre en la naturaleza, es el noveno elemento más abundante en la tierra, ya que está presente en la mayoría de las rocas ígneas y sedimentos derivados de estas rocas (Young and Nesbitt, 2012). Este metal fue descubierto en Inglaterra por el clérigo William Justin Gregor en 1790, sin embargo, no pudo usarse en un laboratorio hasta 1940, año en el que William Justin Kroll desarrolló un método para producir titanio comercial mediante la reducción del tetracloruro de titanio ($TiCl_4$) con magnesio a 800°C en atmósfera de Argón. La diferencia de años entre el descubrimiento y el uso del titanio en la industria se debe a su alta reactividad, una característica que supone un gran encarecimiento en su utilización.

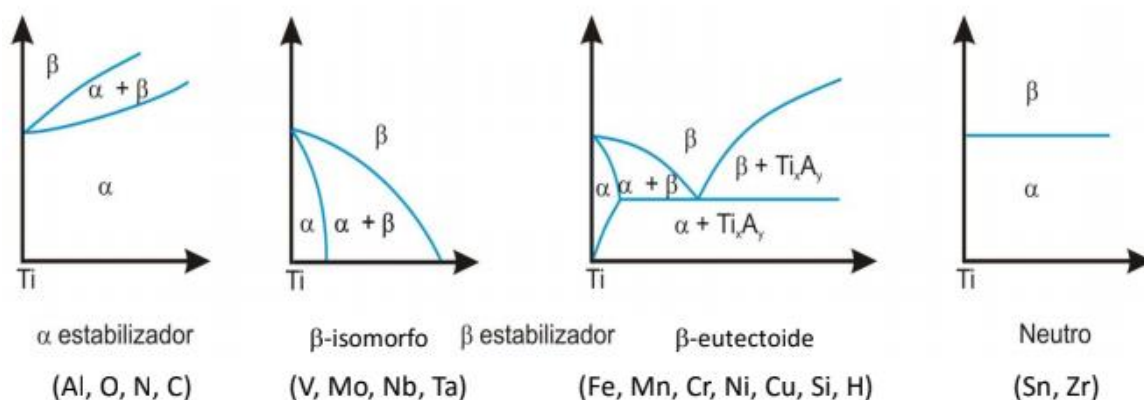


Figura 3.1. Diagramas de fases de las aleaciones del titanio en función del elemento de la aleación (V. Amigó, 2016).

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Esta reactividad del titanio complica la adquisición de metal puro, por lo que se trabaja con el metal con distintos grados de impurezas, el denominado Titanio Comercialmente Puro (Ti CP). El Ti CP se presenta en 4 tipos (ASTM F67, 2006), los cuales tendrán ciertas características que podrán ser modificadas por medio de la aleación con otros elementos que modificarán la temperatura β -*transus*, como se muestra en la figura 4.1. De esta forma, se obtienen aleaciones con una mejora en cualquier característica mecánica o alguna otra propiedad determinada.

Como ya se ha mencionado antes, la buena función del titanio permite que sea un material muy útil en el campo médico. Esta respuesta biológicamente positiva de este metal se debe principalmente a la gran reactividad del titanio con el oxígeno, ya que al entrar en contacto forma inmediatamente una capa de óxido que resulta una gran barrera contra la disolución del propio metal (Kasemo, 1983). De esta forma, el titanio como biomaterial presenta una liberación de iones y efectos biológicos limitados, siendo esta capa de óxido de titanio la principal responsable de estas propiedades tan favorables.

Más en concreto, la aleación Ti6Al4V $\alpha+\beta$ es el biomaterial más utilizado para la fabricación de prótesis e implantes debido a sus excelentes propiedades ya demostradas (Yerokhin *et al.*, 2000). Sin embargo, en los últimos años se ha levantado cierta controversia sobre los elementos presentes en esta aleación (Gomes *et al.*, 2011). Varios estudios han probado la respuesta inflamatoria que pueden producir los iones vanadio junto con la influencia en el desarrollo del Alzheimer por la presencia de iones aluminio (Rae, 1985) (Domingo, 1996)(Geetha *et al.*, 2009). A parte de estos dos problemas citotóxicos, el módulo elástico es otra de las propiedades más importantes que limita seriamente el rendimiento de las aleaciones de titanio como material de implante. Es esencial que el módulo elástico del material del implante sea lo más parecido posible al del hueso conectado. Un módulo elástico demasiado alto produce un efecto de apantallamiento de tensiones, es decir, el implante soportará una carga mayor a la que estará soportando el hueso, provocando osteoporosis y, en consecuencia, pueden provocarse fisuras y el fallo del implante (Sumner and Galante, 1992).

La determinación de materiales biomédicos necesita cumplir una serie de normas muy específicas y restrictivas. La introducción de nuevos materiales es muy complicada, ya que deben realizarse procesos de validación muy largos y costosos. Por eso, el estudio de nuevas aleaciones debe enfocarse en las propiedades de las aleaciones que se quieren conseguir y como obtenerlas. Un modo de controlar estas propiedades es a través de la microestructura y fases del material a estudiar. Al enfriar una aleación de titanio desde la fase β hacia la fase $\alpha + \beta$ a velocidad adecuadamente baja, se obtiene una estructura de laminillas α y β agrupadas en la misma orientación. Esta microestructura se conoce como 'microestructura Widmanstätten'. La relación de orientación característica de la nucleación de los granos de esta microestructura se trata de la relación de Burgers, $(110)\beta // (0002)$, $\langle 1-11 \rangle // \langle 11-20 \rangle$ (Burgers, 1934). Por otra parte, si la aleación se enfría rápidamente desde el rango de temperaturas de la fase β , la difusión puede restringirse, impidiendo la formación de fases estables. Las fases metaestables que pueden verse en el titanio son la martensítica, β metaestable, fase β' y fase ω . La aparición de cada una de estas fases en nuestro material puede significar distintas características mecánicas y químicas.

Se puede obtener fase α' martensítica a temperatura ambiente tras un enfriamiento suficientemente rápido. Algunas aleaciones de titanio con gran contenido en aleante pierden la estructura hexagonal de la martensita α' , la cual se deforma hasta adquirir una estructura ortorrómbica llamada fase martensítica α'' . Asimismo, cuando la aleación de titanio presenta un contenido de β estabilizadores

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

que sobrepasa un determinado valor crítico, aparece la fase β metaestable. Esta fase puede ser transformada a martensita α'' al aplicarle energía mecánica. Las aleaciones que han sido templadas (enfriamiento rápido), suelen tratarse térmicamente para lograr descomponer así las fases retenidas. De este modo, hablamos de revenido (*tempering*) cuando la martensita se transforma y nos referimos a maduración (*ageing*) cuando se trata de descomponer la fase β retenida.

Otra fase que podemos encontrar en nuestra aleación es la fase ω , una descomposición de la fase β . Es necesario un cuidadoso análisis mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión para garantizar la identificación de esta fase ω debido a su pequeño tamaño. Encontramos dos formas de descomposición de la fase β a fase ω : la fase atérmica ω y la fase isotérmica ω . Al inhibir la transformación martensítica la fase β , esta se descompone atérmicamente (fase atérmica ω), formando una dispersión uniforme de partículas extremadamente finas. En cambio, si la fase ω se produce durante el envejecimiento de la fase β metaestable, se formará la fase isotérmica ω en función del tiempo de envejecimiento y composición de la aleación. Un pequeño porcentaje de fase ω puede significar un aumento de las propiedades mecánicas, sin embargo, se trata de evitar la aparición de la misma, ya que puede producir un aumento del módulo elástico unido a un efecto de fragilización que arriesgaría la integridad de la aleación (Geetha *et al.*, 2009a).

Por último, se puede obtener una fase llamada fase β' al utilizar una suficiente cantidad de β estabilizadores que impidan la formación tanto de martensita como de fase ω . Las fases presentes tras la descomposición de β son, tal como muestra la figura 3.2, una matriz β rica en aleantes y β' . Cabe destacar que la clasificación de las aleaciones de titanio en aleaciones α , aleaciones β y aleaciones $\alpha+\beta$, no se realiza en función a las fases presentes en la microestructura de la aleación, ya que para una misma composición pueden verse distintas microestructuras dependiendo de los tratamientos posteriores que se le apliquen. Por este motivo, la clasificación de las aleaciones de titanio se realiza en función de su respuesta a los tratamientos térmicos, tal como se muestra en a figura 3.3, donde se observa el efecto de concentraciones diferentes del aleante β -estabilizador.

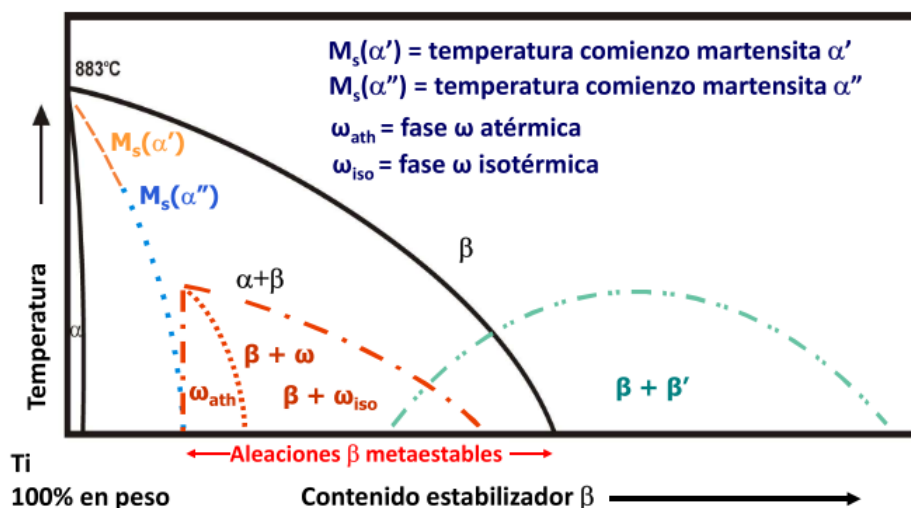


Figura 3.2. Diagramas de fases en función del contenido de estabilizador β (R. Karam, 2015).

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

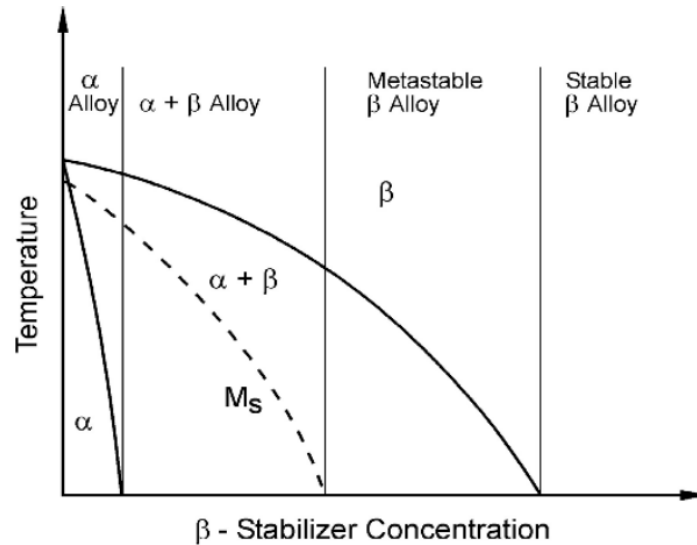


Figura 3.3. Diagrama de fases esquemático en función de un elemento β -estabilizador (Polmear *et al.*, 2017).

El control de las fases presentes en la aleación es de vital importancia. Por este motivo, cada vez cobra más interés el nuevo método de Morinaga *et al.* (Morinaga and Yukawa, 1997), que ha permitido simplificar en gran medida el diseño para aleaciones de titanio basándose en la teoría del orbital d: el diagrama Bo-Md. Abdel-Hady genera un gráfico Bo-Md de forma experimental en el cual pretende clasificar, en la medida de lo posible, las aleaciones de tipo β , tratando de cubrir todas las fases que puedan aparecer en la microestructura. De esta forma, fue capaz de representar la frontera entre las fases β y $\beta + \omega$, encontrando que, para las aleaciones de fase β menos estables el módulo de Young disminuye con el aumento del parámetro Bo a través de una dirección específica (representada gráficamente en su estudio) (Abdel-Hady, Hinoshita and Morinaga, 2006). El módulo de Young de las aleaciones β a lo largo del límite de fase disminuye a medida que aumenta el parámetro Bo, desde 70-80 GPa para Ti-15Mo a 44 GPa en Ti-30Zr-10Nb-10Ta. Por lo tanto, podemos ver que para diseñar aleaciones en fase β con un bajo módulo elástico son preferibles las adiciones de Ta, Nb, Hf, Mo, W y Zr, ya que todos estos elementos tienen altos valores de Bo.

Sin embargo, mientras que las aleaciones β exhiben módulos elásticos inferiores, se debe prestar especial atención al seleccionar con la composición adecuada. Recordamos que las aleaciones de fase β estudiadas por Abdel-Hady exhiben una amplia gama de módulos, sin embargo, la composición de las mismas tan solo cambiaba en un pequeño porcentaje. Por este motivo, es de gran importancia la posición de las aleaciones en el diagrama, ya que las más cercanas a la línea de *transus*, es decir, las que podrían ser más inestables, exhibían módulos más bajos. Todas estas observaciones sugieren que la región adecuada para conseguir un módulo elástico bajo se encuentra en la zona de Bo = 2.96 eV, Md = 2.65 eV, que es fácilmente alcanzable mediante los vectores aleación de Ta, Nb, Zr y Hf.

El parámetro Bo (el orden de enlace) es una medida de la fuerza de la unión covalente entre el titanio y el elemento de la aleación. Por otro lado, el parámetro Md (el nivel medio de energía del orbital d (eV) en el metal) se correlaciona con la electronegatividad y el radio atómico de los elementos relacionados. Estos valores se enumeran en la tabla 3.1 para cada elemento que pueda componer la aleación de titanio.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Tabla 3.1. Lista de los valores de Bo y Md para el titanio y sus aleantes (Abdel-Hady, Hinoshita and Morinaga, 2006).

Elemento	Bo	Md
Ti	2.790	2.447
Nb	3.099	2.424
Mo	3.063	1.961
V	2.805	1.872
Cr	2.779	1.478
Mn	2.723	1.194
Fe	2.651	0.969
Ni	2.412	0.724
Cu	2.114	0.567
Zr	3.086	2.934
Ag	2.094	0.196
Au	1.953	0.258

De esta forma, se puede tener una idea de la fuerza de interacción de los elementos con la matriz metálica. Para una aleación, los valores promedio de Bo y Md se definen simplemente tomando el promedio de composición de cada parámetro, y se denominan \bar{B}_0 y \bar{M}_d , respectivamente, tal como muestran las ecuaciones \bar{B}_0 (3.1) y \bar{M}_d (3.2). Donde x_i es el porcentaje atómico de cada elemento de aleación; $(B_0)_i$ y $(M_d)_i$ son los valores correspondientes para el elemento, realizando el sumatorio de todos los elementos de la aleación.

$$\bar{B}_0 = \sum_i x_i (B_0)_i \quad (3.1)$$

$$\bar{M}_d = \sum_i x_i (M_d)_i \quad (3.2)$$

Así, la posición de la aleación se mueve en el diagrama Bo-Md a medida que la composición de la aleación cambia. Con estos parámetros, la estabilidad de fase, el módulo de elástico y el mecanismo de deformación podrían predecirse mediante el diagrama. En la Figura 3.4 se representa el diagrama Bo-Md del titanio CP con diferentes elementos de aleación, en él se observan unas líneas discontinuas que predicen la fase que va a aparecer en relación con el contenido del elemento. Se observa que la adición de elementos β -estabilizadores incrementa el valor de Bo, siendo para el caso de las adiciones de molibdeno y, sobre todo, de niobio un incremento rápido manteniendo del valor de Md en valores semejantes a los del titanio CP.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

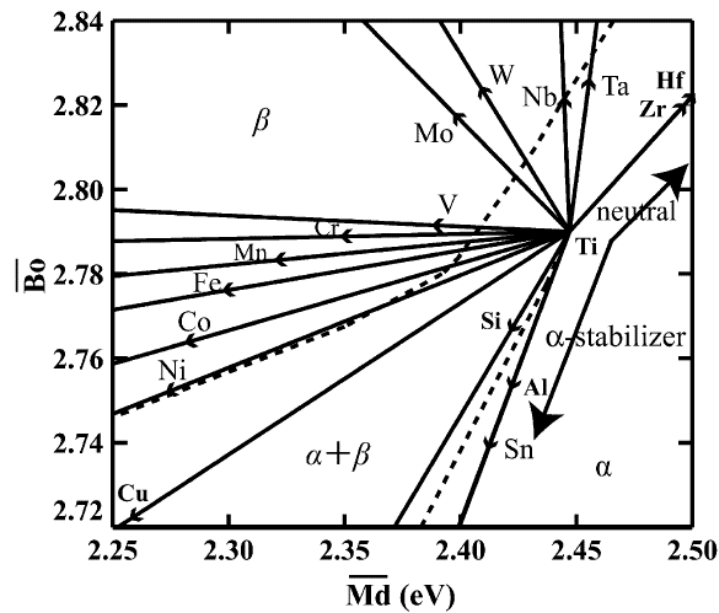


Figura 3.4. Diagrama Bo-Md de los vectores de elementos de aleación en Ti, empezando en Ti puro hasta una aleación Ti-10% molar de elemento de aleación (Abdel-Hady et al., 2007).

Recientemente, las aleaciones β de titanio que contienen elementos altamente biocompatibles como Nb, Zr o Ta han atraído considerablemente la atención en implantología debido a su bajo módulo elástico, alta resistencia a la corrosión y excelente biocompatibilidad. Se ha comprobado que el módulo elástico de las aleaciones puede reducirse significativamente ajustando la concentración de los elementos β -estabilizadores (Niinomi, 2002) (Ikehata *et al.*, 2004). Por lo tanto, las aleaciones basadas en titanio con elementos no tóxicos y no alérgicos se han utilizado ampliamente para diseñar nuevas aleaciones de Ti tipo β (Niinomi, 1998).

El diseño de las aleaciones puede realizarse cuantificando el efecto alfégeno o betágeno del contenido total de aleantes. Por una parte, la fórmula de Rosenberg (3.3) nos permite calcular contenido de aluminio equivalente $[Al]_{eq}$ sumando los coeficientes de elementos α -estabilizadores (Lütjering and Williams, 2007). De la misma forma, la ecuación de Molchanova (3.4) nos permite conocer el efecto betágeno mediante la cantidad de molibdeno equivalente (Bolzoni and Gordo, 2017):

$$[Al]_{eq} = [Al] + 0,17[Zr] + 0,33[Sn] + 10[O + 2N + C] \quad (3.3)$$

$$[Mo]_{eq} = [Mo] + 1/5[Ta] + 1/3,6[Nb] + 1/2,5[W] + 1/1,5[V] + 1,25 [Cr] + 1,25 [Ni] + 1,7 [Mn] + 1,7 [Co] + 2,5 [Fe] \quad (3.4)$$

Dependiendo de la microestructura que se quiera obtener, la aleación estará compuesta de elementos que sean capaces de estabilizar la fase deseada en condiciones normales de presión y temperatura. El manganeso (Mn), molibdeno (Mo) o hierro (Fe) entre otros, presentan un gran efecto betágeno, por lo que resultaría interesante incorporarlos en la aleación si se quiere estabilizar la fase β .

Encontramos normalizada la aleación β Ti-15Mo por ASTM para su aplicación (ASTM F2066 - 18). Esta aleación Ti-15Mo de rápido enfriamiento presenta una estructura de grano fino con un módulo más bajo (77.7 GPa) que la de acero inoxidable 316L, Grado IV Ti, Ti-6Al-4V y Ti-6Al-7Nb (Zardiackas, Mitchell and Disegi, 1996). Además, según Paul J. Bania para estabilizar la fase beta a temperatura ambiente en una aleación Ti-Mo, se necesita un mínimo de 10 % de peso de este elemento

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

estabilizador beta isomorfo. De este modo, podemos tratar de obtener una aleación con más de un 10% de molibdeno equivalente para conseguir una aleación que estabilice sin problemas la fase β (Bania, 1994).

Debido a la excelente compatibilidad que aporta el Nb, ha sido muy estudiado dentro de esta familia de aleaciones β , ya sea en aleaciones binarias (Zhao *et al.*, 2013);(Wang *et al.*, 2017), ternarias (Yu and Scully, 1997);(De Almeida *et al.*, 2015) e incluso cuaternarias (Li *et al.*, 2005);(Wei *et al.*, 2011). Sin embargo, elementos como el Ta o Nb presentan un poder de estabilización de la fase beta inferior al Mo, de forma que es necesaria una mayor cantidad de dichos elementos que cuando se utiliza Mo en la obtención de aleaciones β - Ti. Siguiendo la ecuación de Molchanova, para conseguir un 10% de molibdeno equivalente necesitaríamos usar un 36% en peso de niobio, consiguiendo así estabilizar la fase β . Del mismo modo que ya demuestra la ecuación de Molchanova, podemos observar que la bibliografía también utiliza porcentajes de niobio en torno a los 35% para sus aleaciones (Lee, Ju and Lin, 2002)(Hon, Wang and Pan, 2003).

La idea de una aleación ternaria surge con el intento de mejorar unas propiedades muy prometedoras, como pueden ser las de una aleación binaria de Ti-Nb, con la adición de un tercer elemento que aporte un beneficio para alcanzar los requerimientos necesarios del campo biomédico. Las aleaciones ternarias TiNb-X han sido estudiadas por muchos autores en casos muy variados, aunque principalmente se busca mejorar las propiedades de memoria de forma de la aleación binaria Ti-Nb. De esta forma autores como Al-Zain y colaboradores, utilizan pequeñas cantidades de molibdeno con las que obtienen una mejora de la superelasticidad causada por el incremento de la tensión crítica a la deformación por deslizamiento (Al-Zain *et al.*, 2010). Por otro lado, encontramos autores como Ping y colaboradores, que proponen el uso de paladio (Ping, Mitarai and Yin, 2005); Inamura, que encuentra que la adición de Ge permite a sus aleaciones presentar superelasticidad a temperaturas inferiores a la ambiente (Inamura *et al.*, 2005); o Málek, que prueba distintos porcentajes de tantalio y circonio en una aleación cuaternaria Ti-Nb-Ta-Zr (Málek *et al.*, 2012).

La adición de molibdeno a la aleación Ti-Nb-X puede resultar prometedora. Es un hecho bien conocido que las aleaciones Ti-Mo son una de las familias de aleaciones β más importantes y extendidas (Oliveira *et al.*, 2007)(Kumar and Narayanan, 2008)(Oliveira and Guastaldi, 2009)(Zhang *et al.*, 2015). Sin embargo, la biocompatibilidad del Mo no está del todo verificada y algunos estudios todavía lo cuestionan, por lo tanto, puede resultar de interés el uso en pequeñas cantidades para conseguir una fuerte influencia betágena sobre la microestructura de la aleación junto con un refuerzo de las propiedades mecánicas.

A lo largo de los años se han desarrollado una gran variedad de procesos de fabricación y conformación de materiales metálicos. Sin embargo, la producción mediante pulvimetalurgia de estas aleaciones queda enormemente reducida. Los métodos pulvimetalúrgicos podrían ser una eficaz alternativa a la fusión en alto vacío, que es el medio de fabricación más usado actualmente, como se refleja en la mayor parte de las referencias bibliográficas, ya que permite mayor productividad y la obtención de piezas cercanas a la forma final deseada. Además, los materiales con fines biomédicos deberán cumplir exigencias muy precisas, por lo que se deben probar y comparar distintos procesos de fabricación o tratamientos posteriores.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

La corrosión y la liberación de iones metálicos debido al desgaste del implante en el interior del cuerpo humano son la fuente de muchos efectos fisiopatológicos adversos y, por tanto, una de las mayores limitaciones del uso de los biomateriales. Mejorar la bioactividad es importante, por lo que, a parte del control de las composiciones de la aleación, debe de cuidarse el estado de la superficie, es decir, las fases presentes en la microestructura, el tamaño del grano, la presencia de porosidad u otros defectos... En primer lugar, como se ha mencionado antes, para velocidades de enfriamiento muy altas observamos microestructuras con precipitados de α' hexagonal martensita resultantes de una transformación no difusiva con prometedoras posibilidades (Davidson *et al.*, 1994)(Abdel-Hady, Hinoshita and Morinaga, 2006). Por otra parte, aunque la porosidad ha demostrado ser beneficiosa (Ryan, Pandit and Apatsidis, 2006), aleaciones con porosidad superficial exhiben tasas de corrosión muy altas debido tanto al aumento de la superficie como al efecto contraproducente en las capas de óxido (sobre todo en muestras con poros pequeños y poco interconectados, es decir, las típicas de pulvimetalurgia) (Seah, Thampuran and Teoh, 1998). Estos efectos de corrosión pueden aumentar aún más debido a las tensiones aplicadas, como las que se experimentarían en las funciones de ortopedia. Por lo tanto, mientras que los implantes porosos son muy prometedores, deben tenerse en cuenta el efecto perjudicial en cuanto a su comportamiento dentro del organismo. Con el fin de solucionar este problema o simplemente para aportar nuevas y prometedoras propiedades al biomaterial, muchos autores han aplicado una amplia gama de tratamientos superficiales con láser a las aleaciones de titanio para mejorar las propiedades de la superficie, tales como resistencia al desgaste (Langlade *et al.*, 1998) y a la corrosión (Sun *et al.*, 2003), bioactividad (Zouani *et al.*, 2015), interacción con hongos y bacterias (Cunha *et al.*, 2016),... Un tratamiento de fusión superficial por láser no solo cerraría esa porosidad superficial indeseada, sino que permitiría la difusión completa de elementos refractarios de difícil difusión (como puede ser el niobio) e incluso se podría obtener una microestructura diferente a la equiaxial típica de la pulvimetalurgia convencional para comparar su influencia en propiedades alcanzadas y aplicaciones determinadas.

Por todo ello, esta investigación tiene como objeto el estudio del efecto de la fusión superficial por láser en las aleaciones Ti-Nb-Mo obtenidas por tecnología pulvimetalúrgico. Se ha establecido una composición referencial de Ti-15Mo (% en peso) para formar una aleación compuesta por microestructura beta en su totalidad, por lo que se estudiarán cuatro tipos de aleaciones que irán aumentando la cantidad de niobio a medida que se disminuye la cantidad de molibdeno, pero siempre manteniendo la relación base de 15% en peso de molibdeno equivalente. Se han escogido las composiciones Ti13Nb12Mo, Ti20Nb10Mo, Ti27Nb8Mo y Ti35Nb6Mo. Es importante recordar que, debido al alto punto de fusión, la alta reactividad a alta temperatura y la susceptibilidad a la contaminación, las aleaciones de titanio son difíciles de tratar. El procesado de las aleaciones se realizará mediante las técnicas pulvimetalúrgicas de mezcla elemental de polvos. Debido a su película de óxido de superficie estable (TiO₂), las aleaciones de Ti requieren utilizar una atmósfera inerte para su sinterización. El proceso de preparación, las microestructuras, las propiedades mecánicas, la resistencia a la corrosión y la liberación de iones de las aleaciones de Ti-Nb-Mo con fusión por láser superficial se investigan para la exploración de sus posibles aplicaciones biomédicas, comparando los resultados obtenidos con los datos bibliográficos para el Ti CP y la aleación Ti6Al4V.

4. PLANIFICACIÓN

Para cumplir los objetivos planteados, se ha estructurado el trabajo en seis fases, como se ve reflejado más adelante. Dentro de esta estructura, deberán organizarse una serie de etapas y tareas que permitirán conseguir los objetivos de las fases planteadas:

FASE 1: Diseño de las aleaciones

FASE 2: Obtención de las aleaciones

FASE 3: Fusión superficial por láser

FASE 4: Caracterización mecánica

FASE 5: Caracterización microestructural

FASE 6: Caracterización química

FASE 1: DISEÑO DE LAS ALEACIONES

Se desarrollarán y estudiarán cuatro tipos de aleaciones de titanio con distinto contenido en niobio y molibdeno, tal como muestra la tabla 4.1, para comprender los efectos tanto microestructurales como mecánicos de distintas concentraciones de estos elementos. Se propone además el tratamiento superficial de fusión por láser, para comparar los resultados entre las aleaciones desarrolladas. De esta forma, para conseguir unos resultados más o menos representativos se obtendrán 3 probetas de flexión de cada una de las aleaciones por cada condición de fusión superficial.

Tabla 4.1. Composición química de las aleaciones a estudiar en el trabajo.

ESTADO	ALEACIÓN	DIAGRAMA ENERGÍAS DISPERSIVAS	
		Mo	Bd
SINTERIZADO	Ti13Nb12Mo	2.832268	2.412039
	Ti20Nb10Mo	2,84333	2,415775
	Ti27Nb8Mo	2,855029	2,419727
	Ti35Nb6Mo	2,869881	2,423626
REFUSIÓN LÁSER SUPERFICIAL	Ti13Nb12Mo	2,832268	2,412039
	Ti20Nb10Mo	2,84333	2,415775
	Ti27Nb8Mo	2,855029	2,419727
	Ti35Nb6Mo	2,869881	2,423626

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Estas composiciones se han calculado siguiendo la ecuación de Molchanova (3.4) para obtener un porcentaje de molibdeno equivalente del 15% en todas ellas. Se realiza también el cálculo de los respectivos órdenes de enlace y energías del orbital d para asegurar las condiciones de completa estabilización de fase β siguiendo la línea de *transus*, tal y como muestra la figura 4.1.

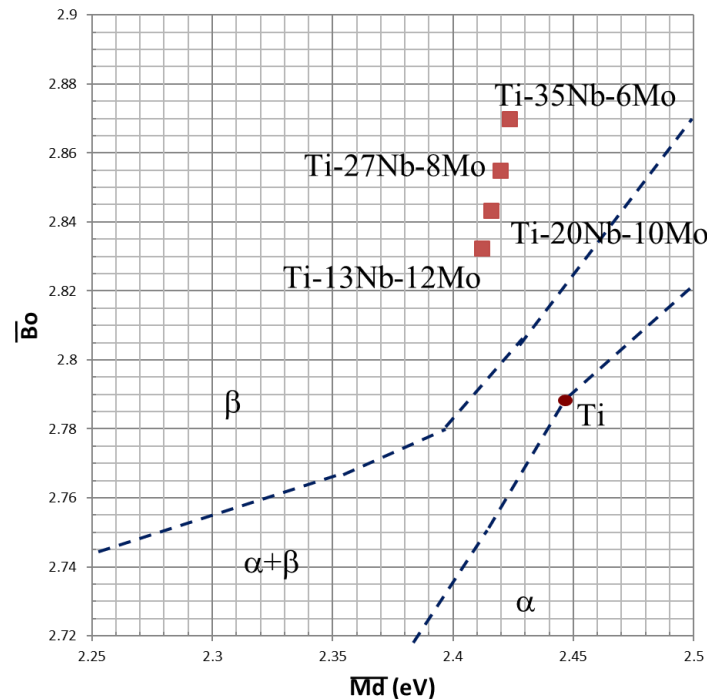


Figura 4.1. Diagrama Bo-Md dónde se indica la posición de las aleaciones Ti13Nb12Mo, Ti20Nb10Mo, Ti27Nb8Mo y Ti35Nb6Mo a estudiar.

FASE 2: OBTENCIÓN DE LAS ALEACIONES

Esta fase tiene el objetivo de obtener mediante técnicas pulvimetalúrgicas las aleaciones ternarias Ti-Nb-Mo diseñadas en la fase previa. Para ello, se deberán seguir las etapas propuestas en la figura 4.2.

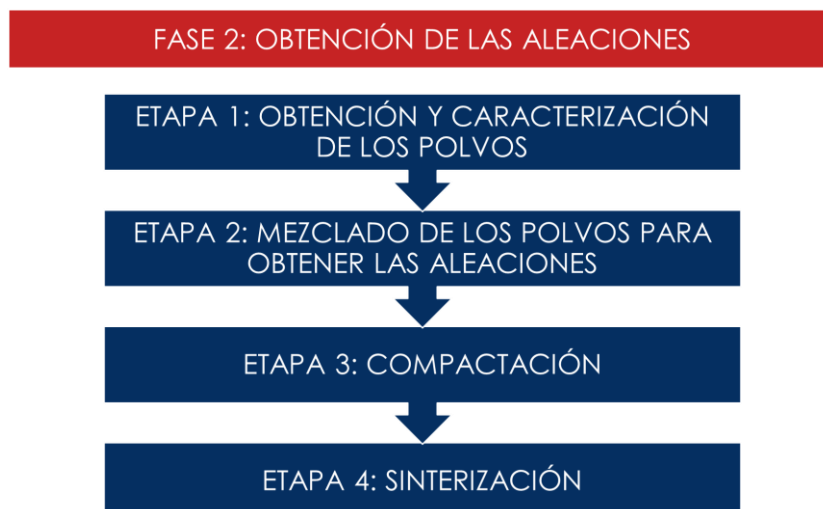


Figura 4.2. Etapas necesarias para llevar a cabo la fase 2.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

ETAPA 1: Obtención y caracterización de los polvos

Una vez finalizado el diseño de las aleaciones de la FASE 1, se buscará el suministrador que pueda proporcionar el material en polvo a utilizar para lograr la fabricación de las aleaciones. Por lo tanto, se realizará una búsqueda de posibles suministradores de material metálico en polvo que coincida con las características que nos interesan. En nuestro caso, para obtener aleaciones pulvimetalúrgicas por mezcla elemental de polvos, se preferirán polvos con partículas de morfología irregular y tamaño de 30-60 μm (Igharo and Wood, 1985) (Esteban *et al.*, 2011). Además, el uso de elementos refractarios como aleantes requiere polvos más finos que mejoren la relación de contacto entre las partículas, de forma que se obtenga mejor difusión de los propios elementos en la aleación (Santos et al., 2005).

Será de interés comprobar que las propiedades del polvo metálico se corresponden con las especificaciones proporcionadas por el suministrador. Por este motivo, se realizarán distintas caracterizaciones del material recibido, manipulando los polvos mediante una caja de guantes de atmosfera inerte equipada con una balanza de precisión y los recipientes necesarios para el transporte del polvo.

ETAPA 2: Mezclado de los polvos para obtener las aleaciones

Se realizará el mezclado de los polvos para la obtención de 40 probetas de flexión de 4 aleaciones distintas: Ti13Nb12Mo, Ti20Nb10Mo, Ti27Nb8Mo y Ti35Nb6Mo. Para ello, se calculará la cantidad de polvo necesaria para realizar la mezcla deseada. Para poder realizar dichos cálculos, se utilizarán los datos de la plantilla 4.2.

Tabla 4.2. Plantilla de los datos a utilizar para los cálculos de esta etapa.

PLANTILLA PARA EL MEZCLADO DE LOS POLVOS			
ρ_{el}	g/cm ³	Densidad de los elementos utilizados	$\rho_{Ti}=4,507$ $\rho_{Nb}= 8,57$ $\rho_{Mo}= 10,2$
%wt	%	Porcentajes en peso para cada aleación	75%Ti-13%Nb-12%Mo 70%Ti-20%Nb-10%Mo 65%Ti-27%Nb-8%Mo 59%Ti-35%Nb-6%Mo
Vflex	mm ³	Volumen teórico de las muestras	(30x12x6) · 0,9 mm
n	u	Número de probetas a realizar	10 muestras de Ti13Nb12Mo, 10 muestras de Ti20Nb10Mo, 10 muestras de Ti27Nb8Mo, 10 muestras de Ti35Nb6Mo

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Mediante las variables de la plantilla de la tabla 4.2 y las ecuaciones de la plantilla de la tabla 4.3 se podrá calcular finalmente la cantidad de polvo precisa para realizar la mezcla de las aleaciones (4.4). En primer lugar, se calculará la densidad teórica (4.1) de la mezcla de polvos a partir de la densidad de cada elemento utilizado (ρ_{el}) y los porcentajes en peso deseados para cada una de las muestras (%wt). Posteriormente, se obtendrá la masa teórica para cada una de las aleaciones (4.2). Al tratarse de probetas destinadas a un ensayo de flexión a tres puntos, el volumen teórico (V_{flex}) que se desea obtener es de $(30 \times 12 \times 6) \cdot 0,9 \text{ mm}^3$, suponiendo un espesor de 6 mm y considerando un 10% de porosidad. Se obtendrá la masa teórica total de las muestras para cada aleación (4.3) al multiplicar la masa teórica por el número de probetas que se quieran realizar (n). Finalmente, se calculará la masa a pesar necesaria de cada elemento (4.4).

Tabla 4.3. Plantilla modelo con las ecuaciones necesarias para la realización de la etapa.

Id.	Símbolo	Ud.	Descripción	Ecuación
4.1	ρ_{teo}	g/cm ³	Densidad teórica de la mezcla a partir de la densidad de los elementos utilizados	$\rho_{teo} = \frac{100}{\frac{\%wt_{Ti}}{\rho_{Ti}} + \frac{\%wt_{Mn}}{\rho_{Mn}}}$
4.2	m_{flex}	g	Masa correspondiente a cada composición deseada	$m_{teo} = V_{teo} \cdot 0,9 \cdot \rho_{teo}$
4.3	m_{tot}	g	Masa teórica total de las muestras	$m_{tot} = n \cdot m_{teo}$
4.4	m_{el}	g	Masa necesaria de cada elemento	$m_{el} = \frac{m_{tot} \cdot \%Wt}{100}$

De esta forma, tras realizar los cálculos pertinentes, se procederá a la obtención de las mezclas del polvo correspondientes para cada muestra. Se recuerda que la manipulación del polvo deberá realizarse dentro de la caja de guantes de atmosfera inerte. Se propone la mezcla elemental del polvo mediante el uso de una túbula durante 40-50 minutos con el fin de asegurar la homogeneidad de la mezcla a compactar.

ETAPA 3: Compactación de las muestras

Una vez las mezclas de polvo sean homogéneas, se obtendrán los compactos en verde con unas dimensiones pensadas para la realización de un ensayo de flexión a tres puntos. La presión de compactación debe conseguir un volumen de las piezas más o menos coherente, es decir, con un porcentaje de porosidad razonable. Por este motivo, el polvo será sometido a 600MPa en una compresión uniaxial en matriz flotante. Se recomienda el uso de lubricación en la matriz mediante estearato de zinc o similar. De esta forma, se ha de determinar la fuerza que se aplicará al polvo según el área de la matriz. Sabiendo la presión a aplicar (P) y la superficie de la probeta (S), podemos obtener la fuerza que habrá que aplicar siguiendo la ecuación $P=F/S$. Como obtendremos muestras rectangulares de 30x12mm, se aplicará una fuerza de 216kN.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Se realizará la compactación mediante la aplicación a velocidad constante de la fuerza, manteniéndose unos 15 segundos y obteniendo un gráfico similar al que muestra la figura 4.3. Antes de realizar los cálculos propuestos en la tabla 4.4, se realizarán las medidas de la masa antes (m_1) y después (m_2) de la compactación mediante una balanza de presión y se caracterizarán dimensionalmente los compactos en verde, largo (L_c), ancho (A_c) y espesor (E_c). De esta forma, se calcularán el volumen (4.5), la densidad (4.6) y la porosidad en verde (4.7) para cada muestra. Tras la realización de los cálculos pertinentes, se procederá cuidadosamente, ya que las probetas en verde pueden ser frágiles, con la sinterización de los compactos.

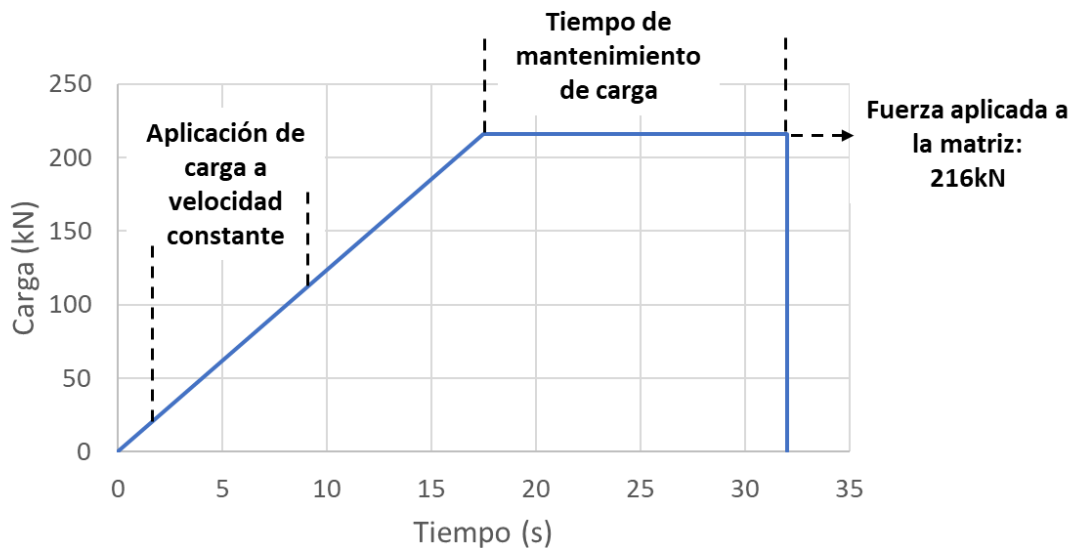


Figura 4.3. Ciclo de carga de la compresión de las aleaciones en función del tiempo.

Tabla 4.4. Plantilla modelo con las ecuaciones necesarias para la realización de la etapa

Id.	Símbolo	Ud.	Descripción	Ecuación
4.5	V_v	cm^3	Volumen en verde	$V_v = (A_c \cdot L_c \cdot E_c)$
4.6	ρ_v	g/cm^3	Densidad en verde	$\rho_v = \frac{m_2}{V_v}$
4.7	P_v	%	Porosidad en verde	$P_v = \left(1 - \frac{\rho_v}{\rho_{teo}}\right) \cdot 100$

ETAPA 4: Sinterización

El objetivo de esta etapa es conseguir la aleación final con las propiedades mecánicas requeridas. Para conseguir este objetivo se llevará a cabo la sinterización de las muestras compactadas, para lo que se debe seleccionar de forma adecuada los parámetros *temperatura, tiempo y atmosfera*.

La gran capacidad reactiva del titanio conlleva la necesidad de una atmosfera de sinterización controlada (Esteban *et al.*, 2011), por lo que se trabajará en alto vacío ($<10^{-4}$ bares) para evitar respuestas reactivas indeseadas. Si tenemos en cuenta el efecto de la temperatura sobre la cinética de difusión en la sinterización de las aleaciones de titanio, el proceso deberá realizarse a temperaturas

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

mayores de 870°C (Ghosh and Hamilton, 1986). Por otra parte, la temperatura de sinterización escogida es de 1250°C, ya que se encuentra por debajo de las temperaturas de fusión de los componentes de las mismas y además, es muy utilizada en pulvimetalurgia (Froes *et al.*, 2004)(Wang *et al.*, 2010)(Esteban *et al.*, 2011).

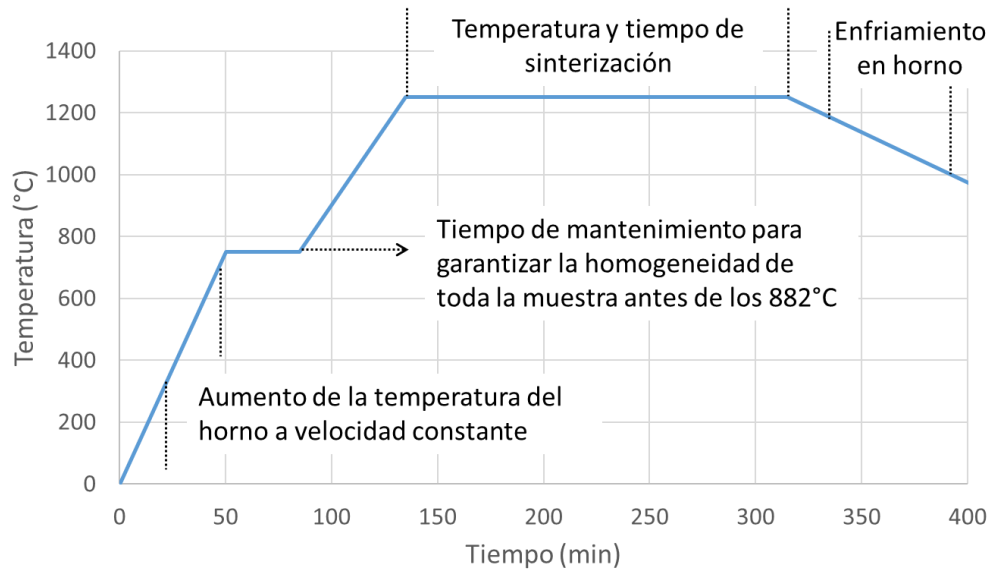


Figura 4.4. Ciclo de sinterización propuesto para las probetas de Ti-Nb-Mo

Debido a la variación alotrópica que presenta el titanio a los 882°C, será necesario realizar una parada antes de esta transformación para asegurar una temperatura homogénea en toda la muestra. Por este motivo, siguiendo el ciclo de la figura 4.4, el calentamiento de las muestras se realizará en dos tramos diferentes. En primer lugar, se incrementará la temperatura a 15°C/min hasta que alcanzar los 750°C, temperatura que se mantendrá 30 minutos. Transcurrida la media hora, el horno alcanzará los 1250°C a una velocidad de 10°C/min, manteniéndose esta temperatura durante 3 horas. Se apagará el horno y se realizará el enfriamiento dentro del mismo.

Tras la sinterización de las muestras, se realizará de nuevo un control dimensional, largo (**Ls**), ancho (**As**) y espesor (**Es**), con el que podremos realizar la evaluación de las contracciones sufridas por las muestras mediante las contracciones dimensionales (4.9) y la contracción volumétrica (4.10) que muestra la tabla 4.5. A continuación, se llevará a cabo un estudio de la porosidad abierta y la porosidad cerrada mediante el método de Arquímedes según la norma ASTM C 373, y por tanto, deberán seguirse las ecuaciones, desde la 4.11-4.17 propuestas en la tabla 4.5. Para la realización de estos cálculos, será necesario medir previamente la masa de la muestra en seco (**D**), la masa de la muestra sumergida tras saturarla de agua (**M**) y la masa de la muestra al aire tras saturarla de agua (**S**). Una vez realizados los cálculos pertinentes al método de Arquímedes, se podrá obtener finalmente la densidad experimental (4.15). Resulta de interés realizar el cálculo de un valor normalizado que permita comparar unos valores con otros como es la densidad relativa (4.16).

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Tabla 4.5. Plantilla modelo con las ecuaciones necesarias para la realización de la etapa.

Id.	Símbolo	Ud.	Descripción	Ecuación
4.8	V_s	(cm ³)	Volumen tras la sinterización	$V_s = A_s \cdot L_s \cdot E_s$
4.9	$\Delta A, \Delta L, \Delta E$	(%)	Contracciones dimensionales	$\Delta L = \frac{L_c - L_s}{L_c}$ $\Delta A = \frac{A_c - A_s}{A_c}$ $\Delta E = \frac{E_c - E_s}{E_c}$
4.10	ΔV	(%)	Contracción volumétrica	$\Delta V = \frac{V_v - V_s}{V_v} \cdot 100$
4.11	V_{teo}	(cm ³)	Volumen teórico de la muestra	$V_{teo} = \frac{D}{\partial_{teo}}$
4.12	V_r	(cm ³)	Volumen real de la muestra	$V_r = M - S$
4.13	P_{ab}	(%)	Porcentaje de porosidad abierta	$P_{ab} = \frac{M - D}{D - S} \cdot 100$
4.14	P_{ce}	(%)	Porcentaje de porosidad cerrada	$P_{ce} = 1 - \frac{D}{(D - S) \cdot \partial_{teo}} \cdot 100$
4.15	∂_{exp}	(g/cm ³)	Densidad experimental de la muestra	$\partial_{exp} = \frac{D}{M - S}$
4.16	∂_{rel}	(g/cm ³)	Densidad relativa	$\partial_{rel} = \frac{\partial_{exp}}{\partial_{teo}} \cdot 100$

FASE 3: FUSIÓN SUPERFICIAL POR LÁSER

Ante los problemas que pueda presentar la porosidad abierta resultante de las técnicas pulvimetalúrgicas, se realizará una técnica de modificación superficial por láser, desarrollando el estudio correspondiente de modificación de propiedades mecánicas y características de la superficie fundida. Esta fase se organizará en las etapas representadas en la figura 4.5.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.



Figura 4.5. Etapas necesarias para llevar a cabo la fase 3.

ETAPA 1: Evaluación de los distintos parámetros del tratamiento superficial

A fin de obtener cordones sin porosidades ni imperfecciones y con un espesor adecuado, se realizará en cada aleación 6 cordones distintos para evaluar las características obtenidas, y elegir así los parámetros del láser adecuados, probando tres densidades de energía distintas (50, 75 y 100 J/mm²). La selección de estas energías se ha realizado de acuerdo con la experiencia acumulada por los investigadores del Laboratorio Láser de la Universidad da Coruña en su sede de Ferrol.

Tabla 4.6. Valores de los distintos parámetros del láser.

#	Potencia (W)	Velocidad (mm/s)	F (W/mm ²)	Densidad energía (J/mm ²)
1	1000	10,00	318,32	50
2	1500	15,00	477,48	50
3	1000	6,67	318,32	75
4	1500	10,00	477,48	75
5	1500	7,5	477,70	100
6	2000	10	636,94	100

El haz debería tener un diámetro de 2 mm sobre la superficie de trabajo, por lo que se aplicará de forma desfocalizada. Recordamos que la alta reactividad del titanio hace necesaria la realización de este tratamiento en una atmósfera inerte, consecuentemente se utilizará argón de alta pureza como atmósfera protectora. Los parámetros de procesado utilizados serán los presentados en la tabla 4.6, considerando cada fila como una condición distinta de fusión superficial. En la figura 4.6. podemos ver como se realizará la disposición de los distintos cordones en ambas caras, superior e inferior, de cada aleación Ti-XNb-YMo estudiada con el fin de analizar la fusión obtenida y elegir que cordón presenta las características más adecuadas. De este modo, no se elegirán cordones excesivamente/insuficientemente anchos o profundos ni con imperfecciones indeseadas.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

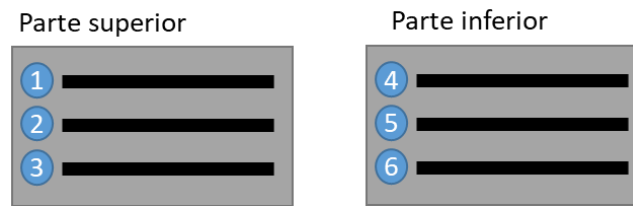


Figura 4.6. Esquema de la disposición de los cordones para su evaluación en las distintas aleaciones Ti-Nb-Mo.

ETAPA 2: Tratamiento superficial por láser de las muestras

Tras la elección de las condiciones más adecuadas de fusión superficial en las probetas de cada aleación, se realizará el tratamiento de fusión superficial por láser de las muestras mediante el solape del 50% o 40% de cada cordón, de acuerdo, igualmente, a la experiencia del equipo que realiza el tratamiento superficial. Se obtendrá un recubrimiento externo con el que se cerrará completamente la porosidad superficial, como muestra la figura 4.7.

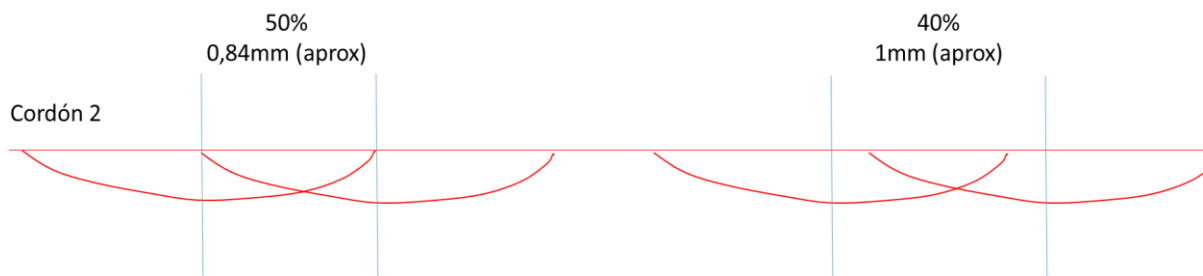


Figura 4.7. Esquema de los cordones resultantes en la superficie de las probetas.

FASE 4: CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS MUESTRAS

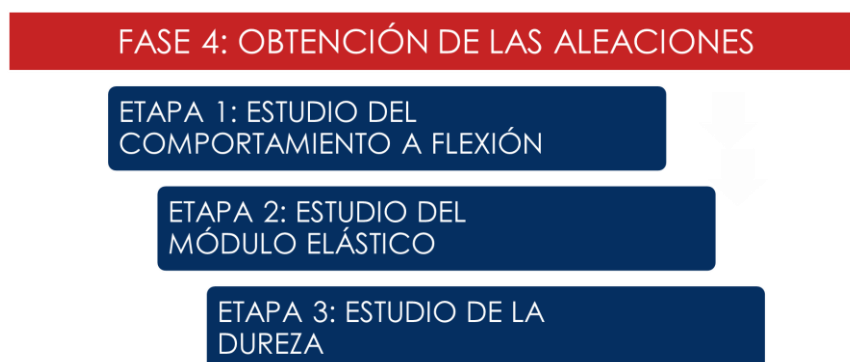


Figura 4.8. Etapas necesarias para llevar a cabo la fase 4. La caracterización mecánica de las aleaciones no necesita llevar un orden específico de sucesión de etapas, por lo que vemos que en la figura ya no existen las flechas indicando consecución.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Con el fin de conocer las propiedades mecánicas de las aleaciones fabricadas y observar la influencia tanto de la composición como de la fusión superficial, se propone la realización de tres ensayos mecánicos que nos permitan conocer el comportamiento de nuestro material. Se realizarán las etapas propuestas en la figura 4.8. Como puede verse en este esquema, la realización de estas etapas ya no es consecutiva (flechas).

ETAPA 1: Estudio del comportamiento a flexión

El objetivo de esta etapa es conocer la resistencia de cada aleación estudiada, por lo que se obtendrán las magnitudes de resistencia máxima a flexión y módulo de elasticidad. De esta forma, para determinar las dos propiedades mecánicas anteriores se realizará un ensayo de flexión a tres puntos.

TAREA 1: Ensayo de flexión a tres puntos

El ensayo se llevará a cabo en una máquina universal de ensayos, con una distancia entre apoyos de 25mm y a una velocidad de 0,5mm/min. Sería ideal el uso de un extensómetro óptico para ser capaces de registrar con precisión el resultado obtenido del ensayo. De estos ensayos se obtendrán la fuerza (**F**) y el desplazamiento (**D**), dos magnitudes con las que se calculará la tensión a la que se somete la probeta (4.20) y la deformación sufrida (4.21), tal como muestra la tabla 4.7. Para hacer posible la comparación entre distintas aleaciones se calcularán los valores de resistencia máxima (**R_{max}**) y deformación máxima (**Def_{max}**). Una vez finalizada esta tarea, se obtendrán dos mitades de probeta de más o menos 14 mm cada una, sobre las que se realizarán los siguientes ensayos de caracterización mecánica.

Tabla 4.7. Plantilla modelo a seguir para el estudio del comportamiento a flexión.

Id.	Símbolo	Ud.	Descripción	Ecuación
4.20	σ	(N/mm ²)	Tensión	$\sigma = \frac{3FL}{2bh^2}$
4.21	ϵ	$\left(\frac{\text{mm}}{\text{mm}}\right)$	Deformación	$\epsilon = \frac{6Dh}{L^2}$

ETAPA 2: Estudio del módulo elástico

La dificultad e incertidumbre de obtener el valor del módulo elástico a flexión nos lleva a adquirir el módulo elástico de las muestras mediante otros ensayos. Para cumplir el objetivo de esta etapa, se organizará en dos tareas, explicadas a continuación.

TAREA 1: Ensayo de ultrasonidos

Para realizar una medida correcta de la velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas a través de las distintas muestras ensayadas, se deberá asegurar el buen contacto del palpador con la superficie del material, por lo que será necesario el uso de una pasta conductora como interfaz material-palpador.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

En esta etapa se obtendrán los valores de las velocidades longitudinal (V_L) y transversal (V_T) de las ondas de ultrasonidos, con las que se realizará el cálculo del módulo elástico (4.22) y el coeficiente de Poisson (4.23) mediante las ecuaciones propuestas por la tabla 4.8. Se utilizarán los palpadores adecuados para cada caso.

Tabla 4.8. Plantilla modelo a seguir para la realización del estudio del módulo elástico.

Id.	Símbolo	Ud.	Descripción	Ecuación
4.22	E	Pa	Módulo de elasticidad	$E = \rho_{exp} \frac{V_T^2 \cdot (3 \cdot V_L^2 - 4 \cdot V_T^2)}{V_L^2 - V_T^2}$
4.23	ν	Adimensional	Coefficiente de Poisson	$\nu = \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{2 \cdot (V_L^2 - V_T^2)}$

TAREA 2: Ensayo de excitación por impulso

El segundo método utilizado para la obtención del módulo elástico será la realización de ensayos de excitación por impulso, Sonelastic, basados en la norma ASTM E1876 – 15. En este ensayo las muestras se colocarán bajo un micrófono especializado y posteriormente serán impactadas con un pequeño martillo, de forma que las vibraciones emitidas por este impacto puedan ser recogidas por el micrófono y analizadas por el software del equipo. El impacto se repetirá 8 veces para asegurar la fiabilidad de los resultados.

ETAPA 3: Estudio de la dureza

El objetivo de esta etapa es obtener el valor de la dureza de las aleaciones Ti-XNb-YMo a distintas distancias de la zona de fusión superficial para poder observar el efecto endurecedor. Para ello se realizará un ensayo de microdureza a cada aleación a diferentes distancias de la superficie. La figura 4.9 nos permite observar esquemáticamente el corte transversal de la pieza y las zonas en las que se realizará el ensayo de microdureza.

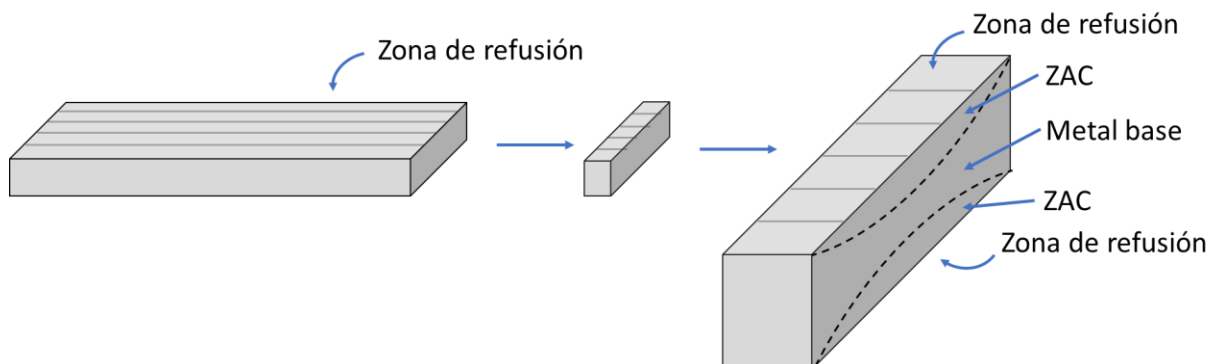


Figura 4.9. Esquema del corte transversal de las muestras sobre el que se haría el ensayo de microdureza.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

FASE 5: CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL



Figura 4.10. Etapas necesarias para llevar a cabo la de caracterización microestructural.

Esta fase tiene como objetivo principal el análisis de la microestructura de las aleaciones para poder analizar la influencia de la composición y la fusión por láser. Para poder cumplir este objetivo, se deben seguir las etapas indicadas en la figura 4.10.

ETAPA 1: Preparación metalográfica

Una vez estén seleccionadas las muestras a analizar, se efectuará la preparación metalográfica de las mismas de forma convencional (embutición, desbaste y pulido) muy cuidadosamente, tratando de no perder la fina capa fundida de la superficie. Esta etapa nos permite conseguir que todas las superficies estudiadas tengan la misma calidad y estén en las mismas condiciones iniciales.

ETAPA 2: Estudio de las fases presentes en las aleaciones

En esta etapa se determinarán las fases presentes mediante difracción de rayos X tanto en las aleaciones estudiadas tras la sinterización como en las aleaciones tras la fusión superficial. La adquisición del difractograma se realizará mediante una lámpara de cobre $K\alpha$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) y se filtrará la señal para reducir la radiación continua y el pico $K\beta$, obteniendo una radiación $K\alpha$ continua y monocromática. El ensayo consistirá en un barrido entre los 30° a 90° en 2θ con una velocidad de $0,02^\circ/s$. Las fases deberán ser identificadas mediante la aplicación del método de Rietveld.

ETAPA 3: Estudio microestructural

El estudio microestructural, junto con el estudio de las orientaciones cristalinas nos proporcionarán la información necesaria acerca de la distribución de fases, la forma y el tamaño de los granos de la microestructura de las aleaciones, además de poder relacionar estos nuevos datos con el resto de propiedades estudiadas en el proyecto. Se analizará de forma general la composición de la muestra junto al tamaño de grano, observando la diferencia microestructural entre la aleación base y la zona de fusión. Este estudio se realizará mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), empleando el detector de electrones retrodispersados (BSE, del inglés *Backscattered electron image*) y el detector

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

de energías dispersivas de rayos X (EDS, del inglés *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*). Dependiendo de la información que se quiera estudiar, se obtendrán imágenes a distintos aumentos (x500, x1000 e incluso x2500). También resultará interesante la utilización de recursos de análisis puntual, en línea o mapa en distintas zonas de la microestructura para conocer información sobre la variación de la composición de distintas zonas o intuir la difusión de las partículas que pueden no estar completamente difundidas tras la sinterización y posterior difusión por la fusión superficial.

ETAPA 4: Estudio de orientaciones cristalinas

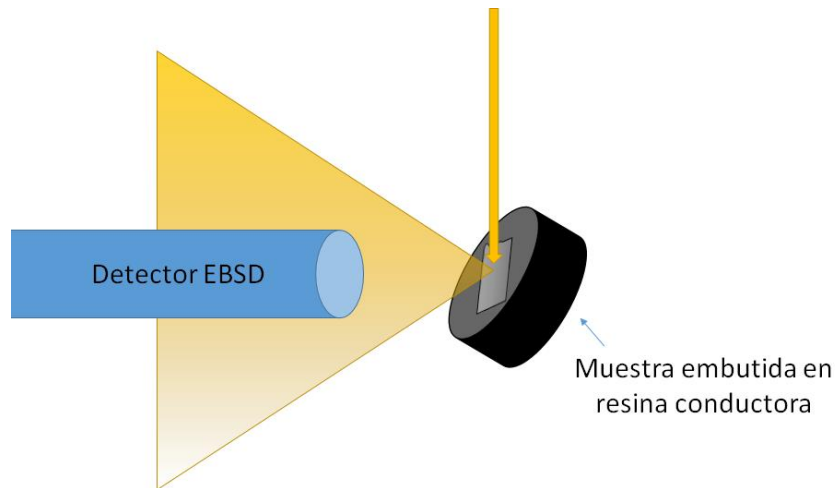


Figura 4.11. Esquema de la posición de la muestra para una medición EBSD.

El estudio de la orientación cristalina es la etapa final de esta fase de caracterización microestructural y se llevará a cabo mediante la realización de la técnica EBSD, del inglés *Electron Back Scattered Diffraction*. Deberá prestarse especial atención a la preparación metalográfica previa de las muestras para obtener una buena indexación de las fases presentes, por lo que preferiblemente se prepararán el mismo día del análisis EBSD. Para la realización del estudio, las muestras se colocarán con un ángulo de 70° respecto al haz incidente, tal como se puede ver en la figura 4.11. Este análisis requerirá de la selección de un área compuesta por al menos 100-200 granos en la que realizar el barrido EBSD, donde 2/3 de la imagen será de zona afectada térmicamente, lográndose ver también algo del metal base. Finalmente, se obtendrá distinta información sobre simetría, orientación y fases de las aleaciones.

FASE 6: CARACTERIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO QUÍMICO



Figura 4.12. Etapas necesarias para llevar a cabo la fase 6.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Un objetivo determinante en el estudio de los biomateriales es comprobar el comportamiento de estos materiales en un entorno corrosivo y determinar su capacidad para liberar concentraciones de iones dañinas para el cuerpo humano en condiciones de trabajo. Con este objetivo se realizará la fase 6 de caracterización química, para la que será necesario seguir las etapas mostradas en la figura 4.12.

ETAPA 1: Estudio de liberación de iones

Independientemente de su composición, todos los implantes metálicos liberan distintas cantidades de sus componentes en los tejidos circundantes donde han sido insertados. Esta liberación de iones metálicos se ha relacionado con la infección y fracaso clínico del implante (Sampath, 1992). Por este motivo, se caracterizará el comportamiento de las aleaciones Ti-Nb-Mo con fusión superficial por láser en saliva artificial mediante un ensayo de liberación de iones.

Tabla 4.9. Composición de la saliva artificial Fusayama modificada propuesta para el ensayo de liberación de iones.

Saliva artificial Fusayama modificada	
Componente	(g/L)
Urea	1
NaCl	0,4
KCl	0,4
CaCl ₂	0,8
H ₂ PO ₄	0,7
NaF	2,5
Na ₂ S	0,005

Las muestras serán preparadas metalográficamente como se explicó anteriormente y los bordes entre resina y metal serán esmaltados para evitar la penetración del electrolito en esa abertura, alterando los resultados del ensayo. El ensayo consistirá en la inmersión completa de las muestras en saliva artificial a 37°C durante 730 horas. Estas condiciones de ensayo simulan un tiempo real de 20 años con un ciclo definido de 3 cepillados de 2 minutos al día. El electrolito que se utilizará será saliva artificial con la modificación de Fusayama cuya composición se recoge en la tabla 4.9.

Tras el tiempo especificado, las muestras se limpiarán cuidadosamente con agua destilada y se guardarán en un desecador para un posterior análisis microscópico. Por otra parte, la solución de saliva artificial se analizará mediante espectroscopía de plasma ICP-OES con la que se registrarán las concentraciones de los distintos iones de titanio, niobio y molibdeno liberados durante la inmersión. Los análisis se realizarán en colaboración con el instituto de Tecnología Química de la UPV. Los resultados de este estudio deberán ser lo más representativos y fiables posible, por lo que cada se realizarán ensayos por triplicado para cada aleación.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

ETAPA 2: Estudio de la resistencia frente a la corrosión

En esta etapa se llevarán a cabo varios ensayos electroquímicos que nos permitan caracterizar los procesos que ocurren cuando las aleaciones Ti-Nb-Mo están en contacto con entornos fisiológicos que pueden resultar corrosivos y tratar de identificar la influencia de la fusión superficial a este comportamiento. La aleación Ti-Nb-Mo es bastante utilizada en la investigación biomédica en la actualidad, por lo que su comportamiento frente a corrosión en electrolitos como NaCl o incluso en saliva artificial, es conocido. Al no conocer en qué medida se alteran las propiedades de nuestras muestras con fusión superficial en un ambiente corrosivo parecido al bucal, resulta interesante estudiar su comportamiento en saliva artificial a temperatura controlada (37°C). La saliva artificial a utilizar será la misma que la mostrada en la tabla 4.9, sin embargo, no se le añadirá NaF.

El estudio se realizará mediante un ensayo de corrosión con un montaje de tres electrodos, de forma que la muestra será el electrodo de trabajo, el electrodo de referencia será de Ag/AgCl, KCl 3M y el contraelectrodo será de platino. El ensayo de corrosión seguirá la rutina propuesta en la figura 4.13.



Figura 4.13. Esquema de la rutina propuesta para el estudio de la resistencia frente a la corrosión.

TAREA 1: Limpieza catódica (*Cathodic Cleaning*)

La primera tarea de esta etapa consistirá en la aplicación de -1,1V durante 5 minutos a fin de activar la superficie a estudiar. Esta etapa se realiza simplemente para conseguir homogeneizar las superficies ensayadas y conseguir resultados más representativos.

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

La determinación del potencial a circuito abierto nos permite conocer el estado superficial de la aleación estudiada, es decir, la 'nobleza' de la muestra. Se deberá tener en cuenta que los valores obtenidos son completamente dependientes de las condiciones del ensayo y tan solo podrán considerarse para la comparación entre las muestras ensayadas en este estudio. De esta forma, se obtendrá el valor del OCP tras la estabilización del potencial del circuito sin el paso de corriente durante 30 minutos. Una vez registrada la curva del OCP, el dato que buscamos será calculado mediante el promedio de los 300 últimos valores registrados del potencial estabilizado.

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

Mediante la espectroscopía de impedancia electroquímica se cuantificará la respuesta de la muestra a una modulación a diferentes frecuencias de potencial sinusoidal de pequeña amplitud. Se registrará la impedancia de cada aleación desde 10⁴Hz - 5mHz con una amplitud de onda de 10mV. Los resultados serán estudiados por un software de modelaje con el que se obtendrán los parámetros necesarios que definan el comportamiento de la interfase entre el metal y el electrolito.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

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

La última tarea de la rutina del ensayo de corrosión consiste en una voltametría de barrido lineal a 0,0002V/s. Esta técnica es un barrido de potencial mediante el cual se registrará la densidad de corriente en función del potencial aplicado que aumenta de forma lineal. La ley de Faraday dicta que la velocidad de reacción es proporcional a la densidad de corriente que fluye a través de la interfaz electrodo/electrolito. La curva obtenida a partir de la densidad de corriente en función del potencial proporcionará información sobre los procesos cinéticos de las reacciones electroquímicas ocurridas durante el ensayo (Landolt, 2007).

La densidad de corriente (*i*) se corresponde a la suma de la densidad de corriente anódica parcial (*i_a*) y la densidad de corriente catódica parcial (*i_c*). El potencial concreto en el cual la corriente total cambia de corriente catódica a corriente anódica, se llama potencial de corrosión (***E_{corr}***). De esta forma, la densidad de corriente de corrosión (*i_{corr}*) es el valor de la densidad de corriente cuando se obtiene *E_{corr}*, y se caracteriza porque la densidad de corriente de ambas semirreacciones es equivalente (*i_a* = *i_c*), tal como muestra la figura 4.14. La velocidad de corrosión de un material es un parámetro muy interesante para comparar el comportamiento frente a la corrosión de las distintas aleaciones estudiadas. Está directamente relacionada con la densidad de corriente de corrosión, por lo que finalmente se obtendrá la ratio de pérdida de material siguiendo la ecuación (4.24) y la plantilla de la tabla 4.10. Suponemos que las curvas de polarización de las aleaciones estudiadas siguen la ecuación de Butler-Volmer, donde las rectas que interceptan en el punto (***E_{corr}***, *i_{corr}*) de la representación del logaritmo de la intensidad de corriente frente al potencial son las pendientes de Tafel (***b_a*** y ***b_c***) (Landolt, 2007).

$$V_c = \frac{i \cdot M \cdot S}{n \cdot F \cdot \delta} \cdot 4,02 \cdot 10^{11} \quad (4.24)$$

Tabla 4.10. Plantilla para ilustrar el cálculo de la velocidad de corrosión.

OBTENCIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN, <i>V_c</i> (μm/año)	
<i>i_{corr}</i>	Densidad de corriente de corrosión obtenida por Tafel
M	Masa atómica (g/mol) calculada a través del %atómico y el peso atómico de cada elemento.
S	Área (cm ³) expuesta, en nuestro caso 0,785 cm ²
n	Numero de valencia del titanio (en nuestro caso es 4)
F	Constante de Faraday, 96500 A·s/mol
δ	Densidad de la aleación (g/cm ³)

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

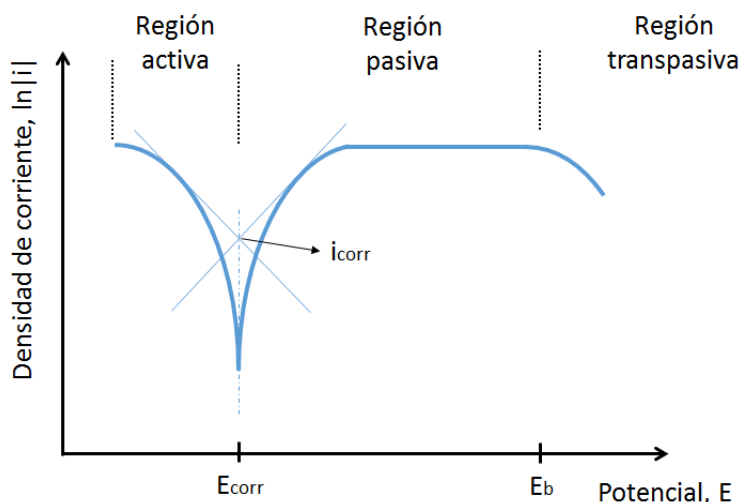


Figura 4.14. Esquema de una curva de polarización potenciodinámica.

La figura 4.14 muestra las tres regiones que pueden diferenciarse en una curva de polarización: región catódica (activa), anódica (pasiva) y transpasiva. El dominio catódico abarca los potenciales por encima de E_{corr} y la corriente está definida por la reducción de agua y oxígeno disuelto. A potenciales por debajo del E_{corr} se encuentra la región activa, caracterizada por la disolución iónica del metal en el medio. Por otra parte, el dominio pasivo se caracteriza por la aparición de una película de óxido que condiciona la velocidad de disolución del metal a un potencial determinado. Finalmente, las propiedades de la película pasiva cambian en el dominio transpasivo y se observa un incremento en la velocidad de disolución. El potencial de transpasivación E_b marca el fin del dominio pasivo y la transición de la región pasiva a la transpasiva.

Una vez realizados los ensayos y obtenidas las curvas potenciodinámicas, se obtendrán los valores del potencial de corrosión (E_{corr}) y de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}). Tras esto, se calculará la resistencia a la polarización (R_p) mediante la relación matemática de la 4.25, explicada mediante la plantilla de la tabla 4.11, y, por último, se ajustará un modelo eléctrico para intentar comprender el comportamiento de la interfase metal/electrolito. Si las curvas potenciodinámicas lo permitieran, resultaría interesante estudiar otros datos como la densidad de corriente de pasivación (i_p) o el potencial de rotura de la capa pasiva (E_b).

$$R_p = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3 \cdot I_{corr}(b_a + b_c)} \quad (4.25)$$

Tabla 4.11. Plantilla para ilustrar el cálculo de la resistencia a la polarización.

OBTENCIÓN DE LA RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN, R_p (Ω)	
b_a	Pendiente de Tafel anódica (V/A)
b_c	Pendiente de Tafel catódica (V/A)
I_{corr}	Intensidad de corriente de corrosión (A)

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

La caracterización química de las muestras es determinante para evaluar el posible aporte de un material al ámbito biomédico. Sin embargo, se deberá tener en cuenta que el comportamiento de las aleaciones estudiadas en esta fase no constituye un fundamento decisivo para su aplicación como prótesis o implante. Este primer estudio debería profundizarse con una caracterización biológica in vitro y, conforme a los resultados, podrían plantearse estudios in vivo.

5. MATERIALES Y MÉTODOS UTILIZADOS

5.1. OBTENCIÓN DE LAS ALEACIONES

Los materiales utilizados, es decir los polvos de titanio, niobio y molibdeno, proceden todos de la casa *Atlantic Equipment Engineers*. Las especificaciones técnicas de cada material muestran que el polvo de titanio tiene una pureza del 99,9% y un tamaño de partícula de -325mesh, que polvo de niobio es de grado >99% (el resto de sus componentes son solo trazas) y presenta tamaño de partícula de 1-5 micras y, por último, que el polvo de molibdeno de grado 99,98% tiene un tamaño de partícula de 2-8 micras.

Con el objetivo de asegurar las características de los polvos y corroborar la información del suministrador, se realizan las granulometrías de cada material mediante un equipo de difracción laser Mastersizer 2000 de Malver. Los resultados de este ensayo se presentan en la figura 5.1, donde podemos ver que los polvos de titanio se encuentran entorno a las 44 micras mientras que los polvos de niobio y molibdeno parecen formar aglomeraciones, dando como resultado unos valores dispersos y mayores a los esperados.

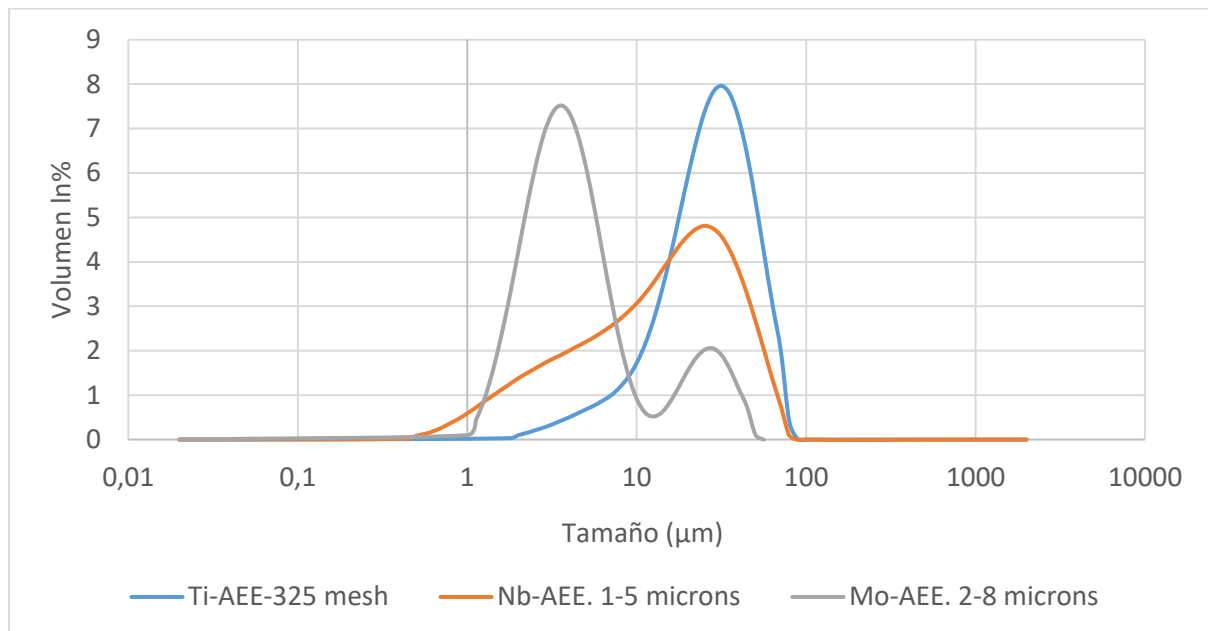


Figura 5.1. Granulometrías de los polvos utilizados.

La manipulación de los polvos se realiza en el interior de una caja de guantes de laboratorio CAMPUS del fabricante Jacomex que permite trabajar a presión y atmósfera controlada. La masa de cada elemento (m_{e_i}) se pesa mediante una balanza de precisión $\pm 0,001g$ del fabricante Kern, modelo PFB

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

300-3. Asimismo, la caja de guantes se ha equipado con pequeñas bandejas de plástico y diferentes botes en los que se vierten las distintas cantidades de masa calculadas para probetas de flexión de cada aleación, tal como muestra la figura 5.1. Al realizar las mezclas, la masa que realmente se utiliza para las aleaciones varía en cierta medida de los valores teóricos previamente calculados. Las variaciones en la masa real son mínimas, como se muestra en la tabla 5.1. Cada recipiente contiene individualmente la masa necesaria para realizar 9 probetas de flexión de cada aleación junto con 3 bolas de acero inoxidable de 10mm de diámetro para evitar aglomeraciones. Finalmente, el mezclado de los polvos de las aleaciones Ti-Nb-Mo se realiza en una túbula inversiva de Bioengineering durante 30 minutos a 45 rpm.



Figura 5.2. Máquina de guantes de laboratorio utilizada, equipada con los utensilios necesarios para la realización de las mezclas.

Tabla 5.1. Peso real y densidad teórica utilizada para la fabricación de las muestras.

Mezcla	Cantidad de probetas	Elemento	Masa teórica de cada elemento (g)	Masa realmente utilizada (g)	% en peso final	Densidad teórica final (g/cm ³)
Ti13Nb12Mo	10	Ti	69,159	69,154	0,750	5,175
		Nb	11,988	11,991	0,130	
		Mo	11,065	11,062	0,120	
Ti20Nb10Mo	10	Ti	66,218	66,215	0,700	5,308
		Nb	18,919	18,911	0,200	
		Mo	9,460	9,461	0,100	
Ti27Nb8Mo	10	Ti	63,120	63,121	0,650	5,449
		Nb	26,219	26,215	0,270	
		Mo	7,769	7,771	0,080	
Ti35Nb6Mo	10	Ti	59,205	59,204	0,590	5,631
		Nb	35,121	35,121	0,350	
		Mo	6,021	6,025	0,060	

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

La obtención de los compactos en verde se realizó mediante una prensa hidráulica universal de acción uniaxial Instron modelo 1343, equipada tal como muestra la figura 5.2. Se calculó la masa para una probeta de flexión adecuada para la matriz flotante de 30x12 mm, tal como se indica en la tabla 5.2. En la compactación, la fuerza aplicada sobre el polvo fue de 216kN, colocando una rótula esférica entre la prensa y la matriz para conseguir una adecuada distribución de las cargas. Es necesario la lubricación del punzón con estearato de zinc para cada compactación de los polvos, y, además, el montaje se limpia cada 4 compactaciones realizadas, evitando así el gripado entre el punzón y la matriz por la acción de los polvos.



Figura 5.3. Maquinaria utilizada en la etapa de compactación de los polvos.

Tabla 5.2. Peso de una probeta de flexión para cada aleación con la intención de obtener 6 mm de espesor.

Mezcla	Masa Flexión (g)
Ti13Nb12Mo	9.221
Ti20Nb10Mo	9.459
Ti27Nb8Mo	9.711
Ti35Nb6Mo	10.035

Todas las muestras se caracterizaron dimensionalmente mediante mediciones del ancho, largo y espesor con un calibre de RS components de sensibilidad 0,01mm y se pesaron con una balanza de precisión Kern PFB 300 con un peso máximo de 300g y sensibilidad de 0,001g.

Tras la compactación, las probetas se sinterizaron en un horno tubular de alto vacío CARBOLITE HVT 15-75-450, en condiciones de vacío de $3 \cdot 10^{-4}$ mbares y siguiendo el ciclo de sinterización propuesto en la planificación. Las muestras se introdujeron en el horno de la mejor forma posible, sobre rodillos de

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

circona en bandejas de circona como soporte evitando el contacto entre ellas, tal como muestra la figura 5.3. Finalmente se realizó de nuevo un control dimensional y de masa.

La densidad de las muestras se determinó experimentalmente mediante el ensayo de Arquímedes. Para ello, se utilizó una balanza de precisión KERN 770 con un peso máximo de 210g y una sensibilidad de 0,0001g, ya equipada con un montaje específico para este ensayo de la propia casa Kern. Se obtuvieron los pesos de la muestra en seco (D), sumergida tras saturarla de agua (S) y al aire tras saturarla de agua (M), los cuales han permitido calcular la densidad, porosidad abierta y porosidad cerrada para cada una de las muestras.

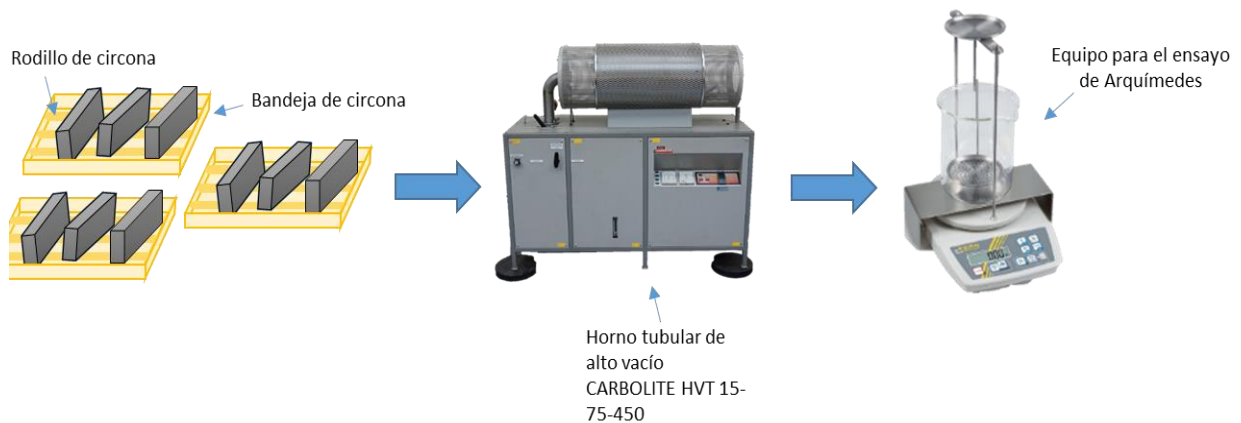


Figura 5.4. Disposición de las muestras sobre las bandejas de circona junto con los equipos necesarios para la etapa de sinterización.

Por otro lado, la porosidad obtenida en material acabado tiene también una importante influencia en las propiedades de dicho material, por lo que es importante su control y análisis. Para mejorar en cierta medida la información obtenida sobre las muestras en el ensayo de Arquímedes, se ha calculado la porosidad de los materiales mediante análisis de imagen. Para este análisis, se obtuvieron distintas imágenes mediante microscopía óptica de diferentes cortes transversales de las aleaciones en estado de pulido.

5. 2. FUSIÓN SUPERFICIAL POR LÁSER

5. 2. 1. Evaluación de los distintos parámetros del tratamiento superficial.

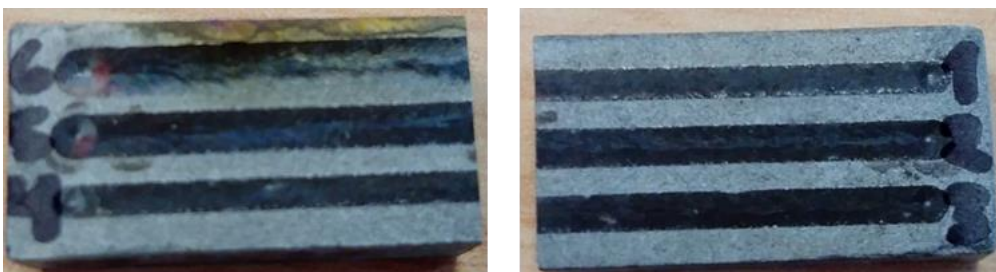


Figura 5.5. Superficies de la aleación Ti13Nb12Mo tras realizar los arcos mediante fusión por láser.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

La evaluación de los distintos parámetros del tratamiento superficial se realizó mediante el análisis de las distintas características que presentaban los cordones de cada condición del tratamiento superficial. La parte superior junto con la parte inferior fueron fundidas con un único cordón de cada condición, tal como muestra la figura 5.5. Se recuerdan los parámetros del láser en la tabla 5.3 para una mayor comprensión de los resultados.

Tabla 5.3. Valores de los distintos parámetros del láser.

#	Potencia (W)	Diámetro (mm)	Velocidad (mm/s)	F (W/mm ²)	Densidad energía (J/mm ²)
1	1000	2	10,00	318,32	50
2	1500	2	15,00	477,48	50
3	1000	2	6,67	318,32	75
4	1500	2	10,00	477,48	75
5	1500	2	7,5	477,70	100
6	2000	2	10	636,94	100

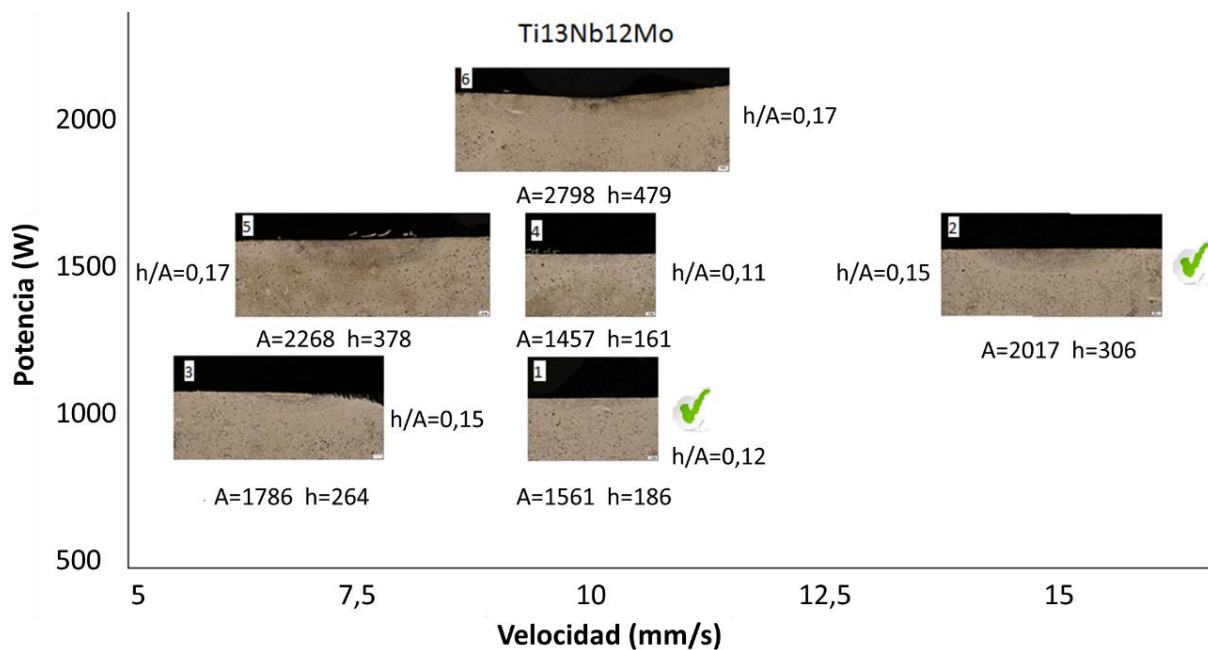


Figura 5.6. Diagrama de la evaluación de los cordones para la aleación Ti13Nb12Mo.

Los cordones fueron analizados mediante un gráfico potencia vs. velocidad, en la cual comparando con los distintos valores obtenidos de altura (h) y área (A) para cada cordón, las condiciones de fusión por láser fueron descartadas o seleccionadas (indicadas con un tick verde). A continuación, para mostrar cómo se ha realizado este estudio, se presenta en la figura 5.6 el diagrama correspondiente al estudio de los distintos cordones sobre la aleación Ti13Nb12Mo. En este caso, en primera instancia, se

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

descartan las condiciones 5 y 6 ya que se producen cordones muy anchos y profundos, dejando una zona afectada por el calor demasiado ancha. Los cordones obtenidos mediante los parámetros 3 y 4 se asemejan a los obtenidos por los parámetros 2 y 1 respectivamente. Sin embargo, estos últimos parecen los más recomendables para esta aleación, pues están exentos de cualquier defecto interno y presentan un ancho, penetración y relación entre ambos adecuada. El cordón 1 presenta levemente mayor espesor que el cordón 4, manteniendo una relación de aspecto bastante cercana (0,12 y 0,11 respectivamente). A pesar de que los cordones 2 y 3 presentan la misma relación de aspecto (h/A), el ancho del cordón 2 se aproxima más a los 2 mm del diámetro del haz. De esta forma, se eligen las condiciones 1 y 2 para realizar el tratamiento de fusión superficial por láser para esta aleación, realizando este mismo análisis para las otras aleaciones del estudio.

5. 3. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS MUESTRAS

5. 3. 1. Estudio del comportamiento a flexión

El estudio del comportamiento a flexión mediante ensayo de flexión a tres puntos se realizó mediante la prensa universal Shimadzu Autograph AG-100kN Xplus, mostrada en la figura 5.7. El equipo fue calibrado antes de realizar el ensayo, estableciendo los valores de referencia de posición, fuerza en cero y una velocidad de la cruceta de 0,1mm/min. La probeta se colocó ayudándose con una escuadra para que los apoyos quedaran perpendiculares a una distancia de 22 mm entre ellos. El ensayo utiliza control por desplazamiento por un extensómetro óptico que mide el desplazamiento de las referencias marcadas en las probetas.



Figura 5.7. Equipo utilizado para realizar los ensayos de flexión a tres puntos.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

5. 3. 2. Estudio del módulo elástico

El equipo utilizado para esta etapa ha sido un Karl Deutsh Echograph 1090 junto con los palpadores DS 6 PB 4-14 para las ondas longitudinales y el palpador YS 12 HB 1 para las transversales. Cuando el contacto entre el palpador y la superficie de la probeta fue adecuado, se obtuvieron los valores de las velocidades longitudinal (V_L) y transversal (V_T) de las ondas de ultrasonidos con los que se calcularon módulo de elasticidad (E) y coeficiente de Poisson (ν). Antes de calcular los valores deseados, se midieron los espesores de las muestras con un micrómetro de RS components de sensibilidad 0,001mm y se calculó su valor doble y triple para realizar el ensayo. Estos ensayos han sido realizados a las muestras antes del ensayo de flexión para evitar la aparición de grietas que impidan la correcta transmisión de las ondas. Para completar el estudio del módulo elástico se realizó la obtención del módulo elástico mediante ensayos de excitación por impulso, con el equipo Sonelastic equipado con un martillo de 7g, produciendo y registrando las vibraciones emitidas por el impacto entre el martillo y la muestra.



Figura 5.8. Equipo y materiales utilizados para el ensayo de ultrasonidos.

5. 3. 3. Estudio de la dureza

La dureza se ha determinado siguiendo la imagen representativa del ensayo de forma que se ha realizado una indentación cada 50 micras mediante un microdurómetro Matsuzawa MHT2, el cual permite una amplia selección de cargas aplicadas, desde 10 gf hasta 1 kp. Se han obtenido los valores de dureza correspondientes en función de la distancia a la zona de fusión superficial. En todos los casos los ensayos se realizaron sobre la superficie del material en estado de pulido y la aplicación de la carga (19,6 N) se mantuvo 15 segundos.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

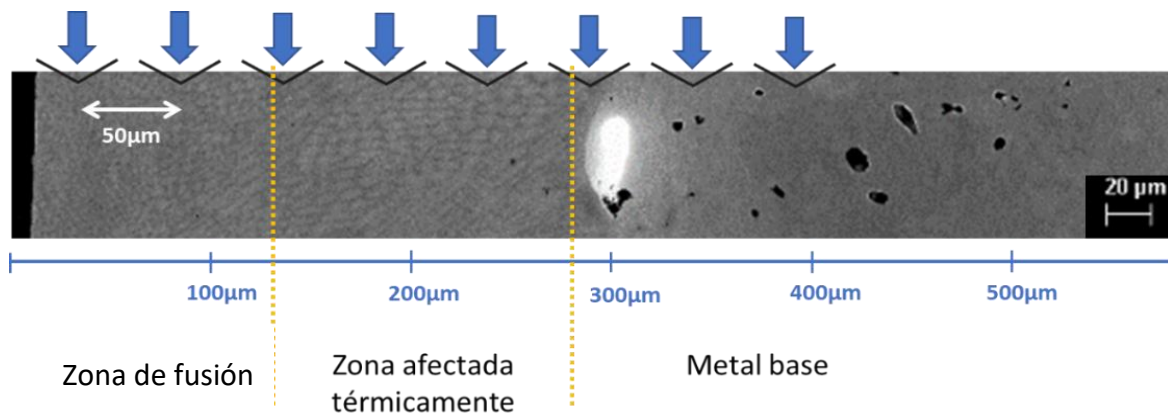


Figura 5.9. Esquema del ensayo de microdureza sobre una muestra.

5. 4. BIOCOMPATIBILIDAD MECÁNICA

Con el fin de tener un primer acercamiento a la biocompatibilidad mecánica, se realizó un estudio mediante Solidworks Student Edition 2018 (<https://software.upv.es>). Se ha utilizado un modelo simplificado compuesto por una corona de cerámica, el soporte metálico (implante) y el hueso esponjoso mandibular. Tal como muestra de forma esquemática la figura 5.10. De esta forma, se aplica la teoría del fallo elástico utilizada para determinar los esfuerzos estáticos permisibles en estructuras. Se utiliza una sujeción del tipo geometría fija en la mandíbula, se aplica una fuerza prácticamente normal, de forma que genere de algún modo tensiones a flexión, de 800N que es aproximadamente la fuerza máxima de mordida y se crea una malla fina sólida estándar.

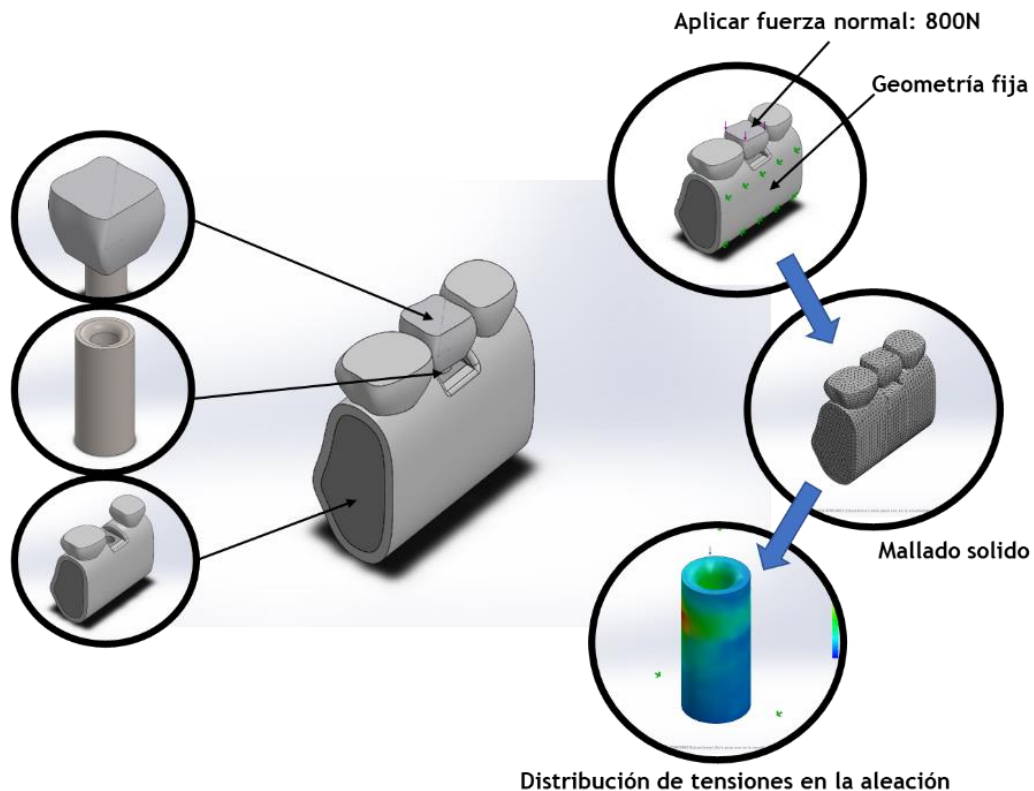


Figura 5.10. Esquema del estudio ensamblado en Solidworks

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Para finalizar con este análisis, se aplicó la teoría del fallo se aplica mediante la ecuación del criterio de Von Misses (5.1), permitiéndonos calcular el coeficiente de seguridad de los implantes:

$$VM_{coef} = \frac{\sigma_{VMmax}}{\sigma_{max}} \quad (5.1)$$

5. 5. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

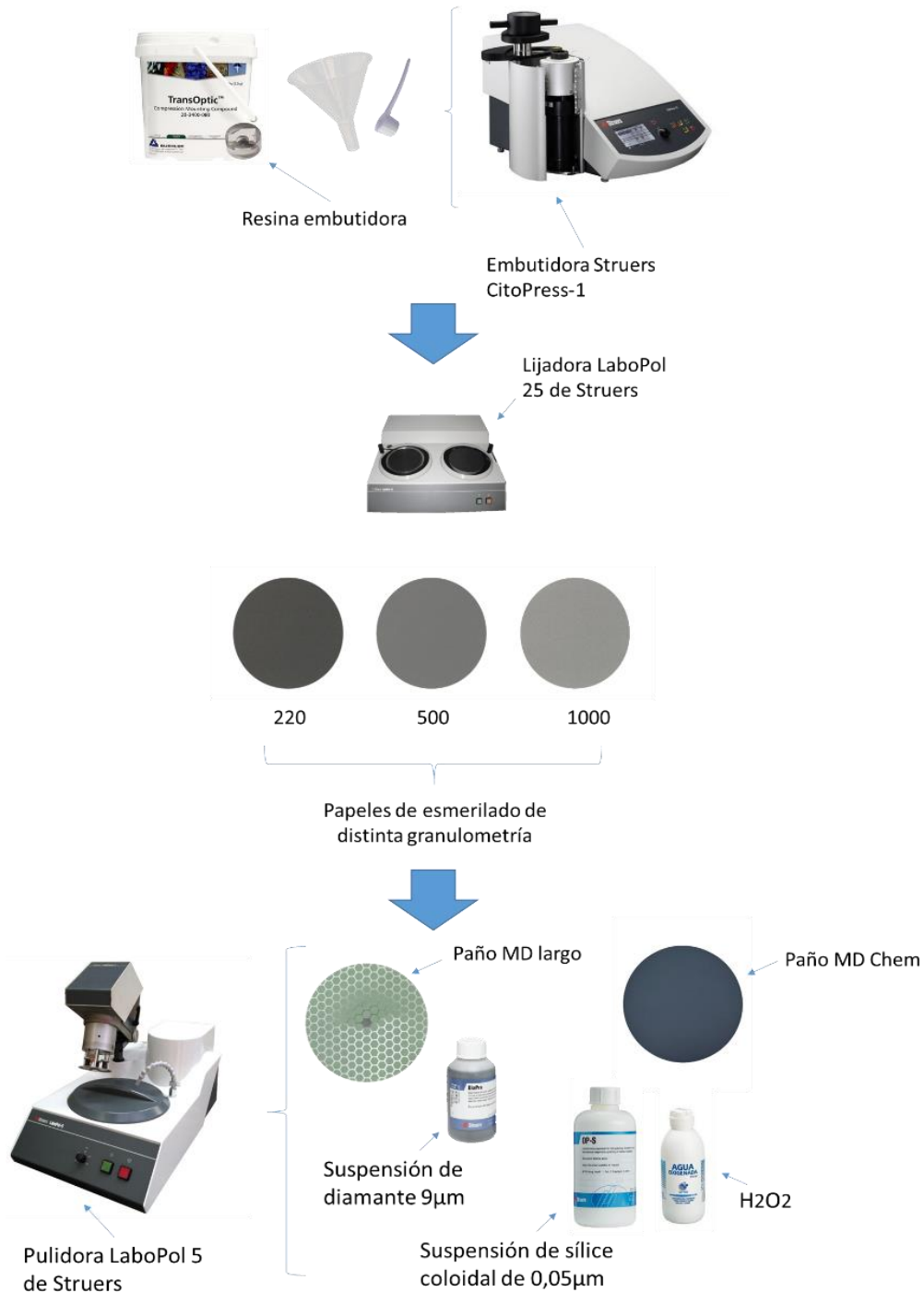


Figura 5.11. Equipos y materiales utilizados para la preparación metalográfica de las muestras.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

La preparación metalográfica de las muestras se ha realizado de forma convencional consistiendo simplemente en la embutición en resina transparente o conductora, desbaste y pulido final. Una vez embutidas las muestras, el desbaste consiste en pasar las mismas por papeles de esmerilado de granulometrías 220, 500 y 1000 en la lijadora LaboPol 25 de Struers. Es importante limpiar las muestras entre los distintos pasos de la preparación metalográfica, por lo que antes de que las muestras sean pulidas se utilizó el equipo de ultrasonidos Elmasonic S30H de ELMA durante 5 minutos.

Por último, se realizaron el primer y segundo pulido mediante la pulidora automática LaboPol 5 de Struers. El primero se realizó con un paño MD Largo y suspensión de diamante de $9\mu\text{m}$, mediante una fuerza de 20N durante 6 minutos a 150rpm. Seguidamente, se realizó el segundo pulido mediante un paño MD Chem y suspensión de sílice coloidal de $0,05\mu\text{m}$ con un 10% en volumen de agua oxigenada, mediante una fuerza de 20N a 150rpm hasta que se acabó la suspensión. Finalmente, las muestras se limpiaron mediante ultrasonidos durante 5 y 20 minutos tras el primer y segundo pulido respectivamente.

5. 5. 1. Estudio de las fases presentes en la microestructura de las muestras

Las fases de cada aleación se identificaron mediante los difractogramas obtenidos por el equipo D2 PHASER de Bruker de la figura 5.12, que operó a una tensión de 30kV y velocidad de paso de $0,02^\circ/\text{s}$, utilizando radiación $\text{Cu-K}\alpha$. Los difractogramas obtenidos fueron pasados por el software abierto MAUD (<http://maud.radiographema.eu/>), y se determinó la cantidad de fase de las muestras analizadas mediante la aplicación del método de Rietveld.

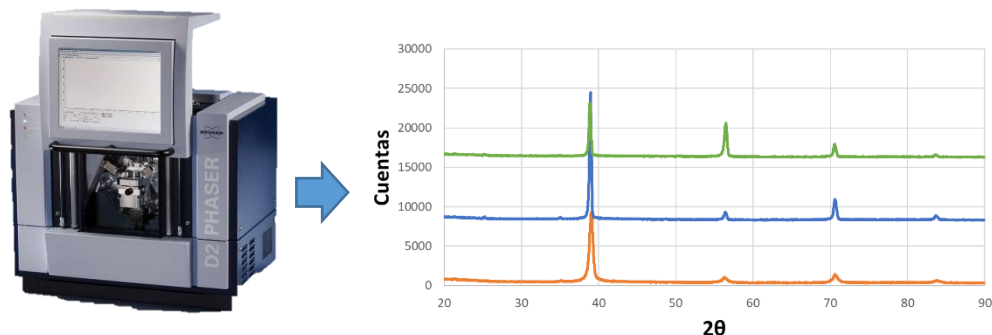


Figura 5.12. Equipo utilizado en la etapa de estudio de las fases presentes en la microestructura de las muestras junto con los difractogramas obtenidos de una de las aleaciones.

5. 5. 2. Estudio microestructural

El estudio microestructural se realizó mediante microscopía electrónica de barrido, adquiriendo una imagen a partir de la variabilidad entre los números atómicos de los elementos de la superficie. La adquisición de las imágenes microscópicas se llevó a cabo mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM) Zeiss modelo ULTRA 55, equipado con un detector para el análisis mediante energías dispersivas de rayos X, ISIS Link de la casa Oxford Instruments Ltd, y distribuyendo las muestras tal como muestra la figura 5.13. La información es tratada mediante el programa AZTEC, que permite realizar distintos análisis de un área determinada.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Realmente, el equipo utilizado en esta caracterización microestructural incluye los detectores necesarios para desarrollar tanto el estudio microestructural como el de las orientaciones cristalinas, tal como muestra la figura 5.14. De esta forma, el estudio microestructural se realiza mediante el detector de rayos EDS que permite el análisis composicional (figura 5.14 (1)), mientras que con el detector de electrones retrodispersados obtenemos una imagen a distintos tonos de gris, dependiendo de las fases existentes en la microestructura estudiada (figura 5.14 (2)).

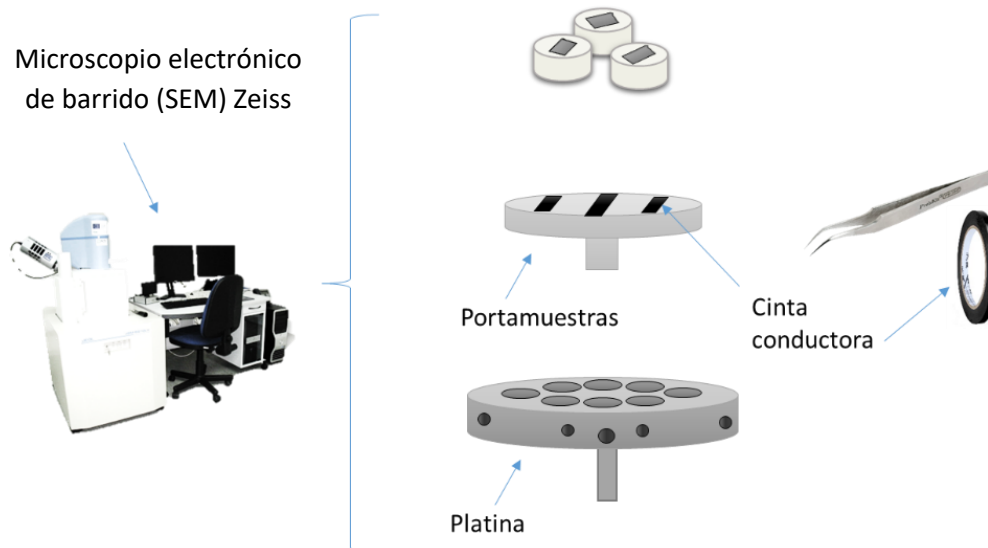


Figura 5.13. Equipo utilizado para el estudio microestructural de las aleaciones junto con la disposición de las muestras en el portamuestras del microscopio electrónico.

5. 5. 3. Estudio de las orientaciones cristalinas

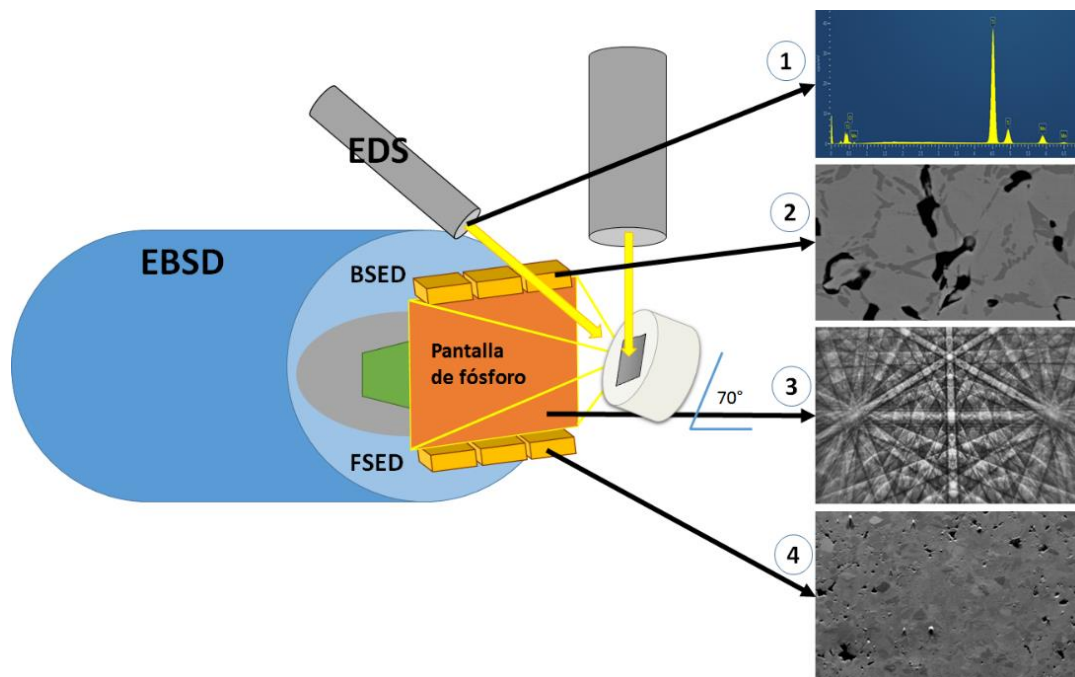


Figura 5.14. Esquema del funcionamiento del microscopio electrónico de barrido y sus imágenes obtenidas. (1) imagen EDS, (2) imagen electrones BSE, (3) líneas de Kikuchi y (4) imagen FSED.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Como se explicaba en el apartado anterior, el mismo microscopio JEOL modelo JSM6300, cuenta también con un detector de electrones retrodispersados difractados (EBSD) de Oxford Instruments. La técnica EBSD se basa en la obtención de la difracción de electrones de ciertos planos atómicos, llamadas líneas de Kikuchi, para su posterior identificación e indexación de fase correspondiente (figura 5.14 (3)). Cada muestra, embutida en resina conductora, es colocada con una inclinación de 70° para cumplir la ley de Bragg y conseguir la difracción de los electrones retrodispersados. La preparación metalográfica de las aleaciones Ti-Nb-Mo en esta etapa se realizó rigurosamente el mismo día que se estudiaron, facilitando así la correcta indexación de las líneas de Kikuchi. Se obtuvieron también las imágenes FSD (*Fare Scattered Diffraction*) que pueden ofrecer información sobre la topología superficial y que sobre todo presentan una referencia al posible movimiento que puede producirse durante el barrido de EBSD (figura 5.14 (4)).

5. 5. 4. Estudio superficial de las muestras

Los cortes transversales de cada una de las aleaciones fueron pulidos para determinar el espesor de la capa de fusión superficial junto con la porosidad de las distintas capas de las muestras. Se toman 8 imágenes a 100 aumentos mediante el microscopio óptico NIKON modelo LV100. Mediante el software Matlab R2018b (<https://software.upv.es>) se desarrolló un código capaz de obtener el área ocupada por la capa fundida en primer lugar y, por otra parte, por los poros en cada aleación.

5. 6. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

5. 6. 1. Estudio de liberación de iones

El ensayo de liberación de iones comienza tras la preparación metalográfica convencional de las muestras. Los bordes entre muestra y resina se recubrieron con esmalte para evitar la posible penetración del electrolito. La muestra a ensayar se mantuvo en inmersión completa dentro de un frasco de cierre hermético con 50mL de saliva artificial y permaneció a 37°C en la estufa SELECTA modelo 2000207 durante 730 horas.

Una vez finalizado el ensayo, cada muestra fue sacada y limpiada con agua destilada para un posterior análisis microscópico. El electrolito se conserva en los botes perfectamente cerrados hasta ser analizados por el equipo de espectroscopia de plasma ICP-OES VARIANT-715ES ubicado en el ITQ.

5. 6. 2. Estudio de la resistencia frente a la corrosión

Con el fin de conseguir cierta uniformidad en los ensayos, las muestras fueron preparadas metalográficamente de la forma convencional. El área ensayada de cada muestra fue de un diámetro de 1cm, es decir, 0,785cm². Se realizó un montaje de tres electrodos: electrodo de trabajo (muestra), electrodo de referencia (Ag/AgCl, 3MKCl) y contraelectrodo (platino). Al emplear el electrodo de referencia Ag/AgCl con un potencial de -0,205V respecto al electrodo de hidrógeno (SHE, Standard Hydrogen Electrode), todos los potenciales se registraron respecto a dicho potencial.

El medio utilizado para el ensayo es la saliva artificial modificada de Fusayama propuesta en la planificación. El ensayo se realizó a 37°C, mediante el control de un termostato y una lámpara de infrarrojos para mantener la temperatura. Se empleó el potencióstato AUTOLAB AU51095 junto al programa Nova 2.1.1 para registrar y trabajar con los datos del ensayo.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

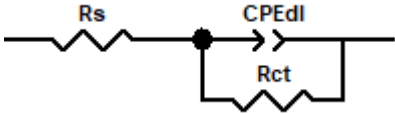
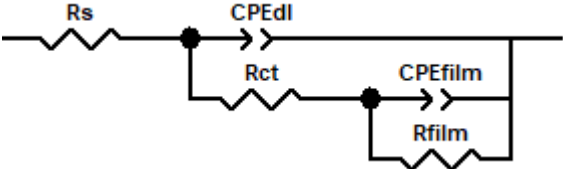
Se definieron los parámetros necesarios (potencial aplicado, voltametría, corriente aplicada, definición de la configuración del hardware...) que permiten el cálculo posterior de los parámetros buscados E_{corr} , I_{corr} y R_p . En primer lugar, dentro de 'cathodic cleaning' se definió un modo de ensayo potencioestático, un rango de corriente de 1mA y se aplicó potencial de -1,1 V, junto con la orden de guardar la señal obtenida durante 300s.

En el segundo paso de la rutina del programa, se determinó el potencial de circuito abierto (OCP). De esta forma, se registró durante 1800s el potencial en ausencia de corriente externa, partiendo de los -1,1V del paso anterior. El resultado es una curva potencial vs. tiempo, de la cual se utiliza el valor promedio de los últimos 300 valores registrados como el valor del OCP.

Seguidamente, los parámetros necesarios para el tercer paso del programa se definieron dentro del comando *Frequency Response Analyzer* (FRA) para realizar el estudio de la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS). Se estableció un rango de frecuencias de 10^{-4} -0,005Hz con amplitud de 0,01V, como proponía la planificación. La interpretación del comportamiento electroquímico de la superficie de las aleaciones no es sencilla, por lo que es necesario considerar un circuito equivalente que simule el comportamiento frente al ensayo de corrosión. El circuito equivalente que fue propuesto por Randles (Randles, 1947) tiene una gran aplicación en muchos sistemas electroquímicos debido a su sencillez (circuito capa compacta). De esta forma, los datos obtenidos en la espectroscopía de impedancias se analizaron con el software ZView 2.0 y se trataron de ajustar a los circuitos de la tabla 5.4. En casi todas las muestras el diagrama no se ajustó a los resultados obtenidos, por lo que fue necesario probar con otros circuitos eléctricos hasta encontrar el idóneo para modelar el comportamiento electrolítico de las capas pasivas presentes en las aleaciones estudiadas. Además, cabe destacar que fue necesaria la modificación del circuito de partida ya que no podía explicar realmente el comportamiento electrolítico del material modelando la capa pasiva como un condensador ideal. Por ello, se reemplazó el condensador por un elemento de fase constante (CPE), siguiendo la ecuación (5.2) (Bisquert *et al.*, 1998). Finalmente, se utiliza finalmente el modelo de la figura 1.17, consiguiendo un buen ajuste a las curvas obtenidas experimentalmente. Finalmente, el circuito que consiguió un valor de χ^2 menor a 10^{-3} fue el circuito eléctrico que simula una doble capa porosa, como se explicará en los apartados de resultados y discusión posteriores.

$$Z(\omega) = (1/Q) \cdot (j\omega)^{-n} \quad (5.2)$$

Tabla 5.4. Valores de chi-cuadrado obtenidos para el ajuste de los modelos eléctricos de capa compacta y doble capa porosa.

1. Circuito capa compacta		$\chi^2 = 200$
2. Circuito doble capa porosa		$\chi^2 = 10^{-3}$

6. RESULTADOS

Las aleaciones de este estudio se han obtenido mediante la técnica de pulvimetalurgia convencional, y posteriormente se han tratado superficialmente mediante fusión por láser. Tanto densidad como porosidad en verde se recogen en la tabla 6.1, donde todos los valores parecen ser semejantes.

Tabla 6.1. Resultados de las probetas en verde obtenidos a partir de los valores geométricos medidos.

	Densidad relativa en verde (%)	Porosidad (%)
Ti13Nb12Mo	81,533 ± 0,783	18,466 ± 0,783
Ti20Nb10Mo	81,333 ± 0,286	18,667 ± 0,286
Ti27Nb8Mo	81,445 ± 0,723	18,535 ± 0,723
Ti35Nb6Mo	81,492 ± 0,495	20,938 ± 0,495

La contracción experimentada por las aleaciones durante la sinterización se ha estudiado mediante la recopilación a posteriori de los resultados geométricos de las probetas. Mediante las ecuaciones propuestas en la planificación, se obtuvieron las contracciones pertinentes, recogidas en la tabla 6.2. Al observar los resultados obtenidos, no parece que las contracciones muestren ninguna tendencia especial al aumentar o disminuir los contenidos de Nb y Mo.

Tabla 6.2. Valores promedio obtenidos para las contracciones volumétricas experimentadas por cada aleación.

	Contracción volumétrica (%)	Contracción longitudinal (%)	Contracción Ancho (%)	Contracción Espesor (%)
Ti13Nb12Mo	16,20 ± 0,77	5,99 ± 0,22	6,67 ± 0,42	4,50 ± 0,67
Ti20Nb10Mo	15,84 ± 1,17	5,37 ± 0,42	5,71 ± 0,42	6,06 ± 0,82
Ti27Nb8Mo	16,36 ± 1,00	5,68 ± 0,17	5,94 ± 0,52	5,44 ± 0,74
Ti35Nb6Mo	15,14 ± 1,79	6,74 ± 0,24	6,71 ± 0,48	3,07 ± 1,34

Mediante el método de Arquímedes se obtuvieron los datos de densidad relativa y porosidad que muestran la tabla 6.3. En general puede apreciarse cierta disminución de la densidad relativa en las muestras al aumentar la concentración en niobio y disminuir la de molibdeno.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Tabla 6.3. Valores promedio de la densidad relativa y porosidad abierta de las muestras tras la sinterización obtenidos mediante el método de Arquímedes.

	Densidad relativa del sinterizado (%)	Porosidad abierta (%)
Ti13Nb12Mo	97,86 ± 0,21	0,59 ± 0,14
Ti20Nb10Mo	96,12 ± 0,38	0,88 ± 0,20
Ti27Nb8Mo	95,55 ± 0,13	0,59 ± 0,12
Ti35Nb6Mo	93,79 ± 0,31	1,35 ± 0,89

La porosidad abierta se vio reducida con el tratamiento de fusión superficial por láser. Se puede ver que la reducción es mayor al incrementar la densidad de energía aplicada, como puede verse en la tabla 6.5. Para una mayor comprensión, se recuerdan los parámetros de la fusión por láser en la tabla 6.4.

Tabla 6.4. Condiciones de tratamiento superficial por láser aplicadas.

Número de condición	Potencia (W)	Diámetro (mm)	Velocidad (mm/s)	F (W/mm ²)	Densidad energía (J/mm ²)
1	1000	2	10,00	318,32	50
2	1500	2	15,00	477,48	50
3	1000	2	6,67	318,32	75

Tabla 6.5. Valores promedios de la porosidad abierta y la reducción de la porosidad, por le tratamiento por láser, con respecto a las muestras sinterizadas obtenidos mediante el método de Arquímedes.

		Porosidad abierta (%)	Reducción de la porosidad (%)
Ti13Nb12Mo	Condición 1	0,40 ± 0,37	21,44 ± 10,02
	Condición 2	0,32 ± 0,24	38,52 ± 20,23
Ti20Nb10Mo	Condición 1	0,54 ± 0,23	42,58 ± 15,14
	Condición 2	0,35 ± 0,20	62,80 ± 12,94
Ti27Nb8Mo	Condición 2	0,37 ± 0,05	38,33 ± 11,41
	Condición 3	0,20 ± 0,26	65,22 ± 13,24
Ti35Nb6Mo	Condición 2	1,55 ± 0,28	33,93 ± 11,87
	Condición 3	1,25 ± 0,43	46,77 ± 16,73

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

6. 1. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS MUESTRAS

6. 1. 1. Estudio del comportamiento a flexión

De acuerdo a la planificación, los valores de fuerza y desplazamiento del ensayo de flexión a tres puntos se utilizan para calcular tensión y deformación. Finalmente, en la tabla 6.6 y la tabla 6.7 se muestran los valores de resistencia máxima y deformación máxima resultantes.

Tabla 6.6. Valores promedio de resistencia y deformación máxima tras el sinterizado de las muestras.

	Resistencia máxima (MPa)	Deformación máxima (mm/mm)
Ti13Nb12Mo	1234,67 ± 207,22	0,0088 ± 0,0013
Ti20Nb10Mo	824,33 ± 57,01	0,0075 ± 0,0021
Ti27Nb8Mo	1678,61 ± 9,34	0,0364 ± 0,0114
Ti35Nb6Mo	1141,98 ± 36,41	0,0124 ± 0,0092

Tabla 6.7. Valores promedio de la resistencia y deformación máxima para cada aleación tras el tratamiento superficial de fusión por láser.

		Resistencia máxima (MPa)	Deformación máxima (mm/mm)
Ti13Nb12Mo	Condición 1	1318,33 ± 370,21	0,0433 ± 0,0204
	Condición 2	1613,00 ± 456,38	0,0522 ± 0,0251
Ti20Nb10Mo	Condición 1	1328,67 ± 432,05	0,0575 ± 0,0410
	Condición 2	882,00 ± 414,88	0,0255 ± 0,0094
Ti27Nb8Mo	Condición 2	1531,67 ± 49,69	0,0769 ± 0,0124
	Condición 3	1467,33 ± 26,61	0,0709 ± 0,0121
Ti35Nb6Mo	Condición 2	726,67 ± 389,58	0,0345 ± 0,0225
	Condición 3	1141,00 ± 87,78	0,0532 ± 0,0119

6. 1. 2. Estudio del módulo elástico (E)

Como ya se ha comentado acerca de los ensayos de flexión, la información obtenida sobre el módulo elástico carece de certeza, por lo que se ha calculado el módulo elástico y el coeficiente de Poisson a partir del espesor, la densidad de Arquímedes y los valores medidos de velocidad longitudinal y transversal por ultrasonidos. Los resultados se presentan en la tabla 6.8 y tabla 6.9, en las cuales podemos comprobar la reducción del módulo tras el tratamiento superficial de fusión por láser. Esta reducción puede verse reflejada en la tabla 6.10. Observando los resultados obtenidos mediante ultrasonidos, podemos ver y comparar con los valores encontrados mediante el equipo de sonelastic mostrados conjuntamente en las mismas tablas 6.8, 6.9 y 6.10. Las cifras obtenidas mediante ambos equipos son semejantes, por lo que los resultados pueden considerarse fiables.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Tabla 6.8. Valores promedio del módulo elástico, obtenido por ultrasonidos, para cada aleación tras el sinterizado de las muestras.

	ULTRASONIDOS		EXCITACIÓN POR IMPULSO	
	Módulo elástico (GPa)	Coefficiente de Poisson, ν	Módulo elástico (GPa)	Coefficiente de Poisson, ν
Ti13Nb12Mo	96 ± 2	0,37 ± 0,01	92 ± 2	0,43 ± 0,03
Ti20Nb10Mo	85 ± 2	0,36 ± 0,02	85 ± 2	0,39 ± 0,06
Ti27Nb8Mo	72 ± 1	0,38 ± 0,01	79 ± 1	0,40 ± 0,04
Ti35Nb6Mo	71 ± 1	0,37 ± 0,02	69 ± 1	0,39 ± 0,01

Tabla 6.9. Valores promedio del módulo elástico, obtenido por ultrasonidos, para cada aleación tras el tratamiento superficial de fusión por láser.

		ULTRASONIDOS		EXCITACIÓN POR IMPULSO	
		Módulo elástico (GPa)	Coefficiente de Poisson, ν	Módulo elástico (GPa)	Coefficiente de Poisson, ν
Ti13Nb12Mo	Condición	77 ± 4	0,37 ± 0,01	77 ± 4	0,40 ± 0,05
	Condición	76 ± 1	0,38 ± 0,00	75 ± 2	0,44 ± 0,07
Ti20Nb10Mo	Condición	72 ± 2	0,36 ± 0,01	72 ± 2	0,37 ± 0,01
	Condición	74 ± 2	0,37 ± 0,01	74 ± 2	0,41 ± 0,04
Ti27Nb8Mo	Condición	71 ± 1	0,38 ± 0,00	71 ± 1	0,39 ± 0,01
	Condición	69 ± 1	0,38 ± 0,01	69 ± 2	0,38 ± 0,03
Ti35Nb6Mo	Condición	65 ± 2	0,36 ± 0,01	65 ± 0	0,34 ± 0,01
	Condición	64 ± 3	0,36 ± 0,01	64 ± 1	0,36 ± 0,01

Tabla 6.10. Porcentaje de reducción del módulo elástico, obtenido por ultrasonidos, de las probetas tras la fusión por láser superficial.

		Reducción del módulo elástico por ultrasonidos (%)	Reducción del módulo elástico por excitación por impulso (%)
Ti13Nb12Mo	Condición 1	15,79	16,30
	Condición 2	18,29	18,48
Ti20Nb10Mo	Condición 1	16,02	15,29
	Condición 2	13,93	12,94
Ti27Nb8Mo	Condición 2	11,45	10,12
	Condición 3	12,79	12,65
Ti35Nb6Mo	Condición 2	5,30	5,80
	Condición 3	6,84	7,25

Se aprecia una posible influencia del contenido en aleantes en el módulo elástico, ya que al aumentar el niobio y disminuir el molibdeno este disminuye notablemente. Puede apreciarse también la disminución del módulo elástico producida por el tratamiento de fusión superficial por láser.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

6. 1. 3. Estudio de la dureza

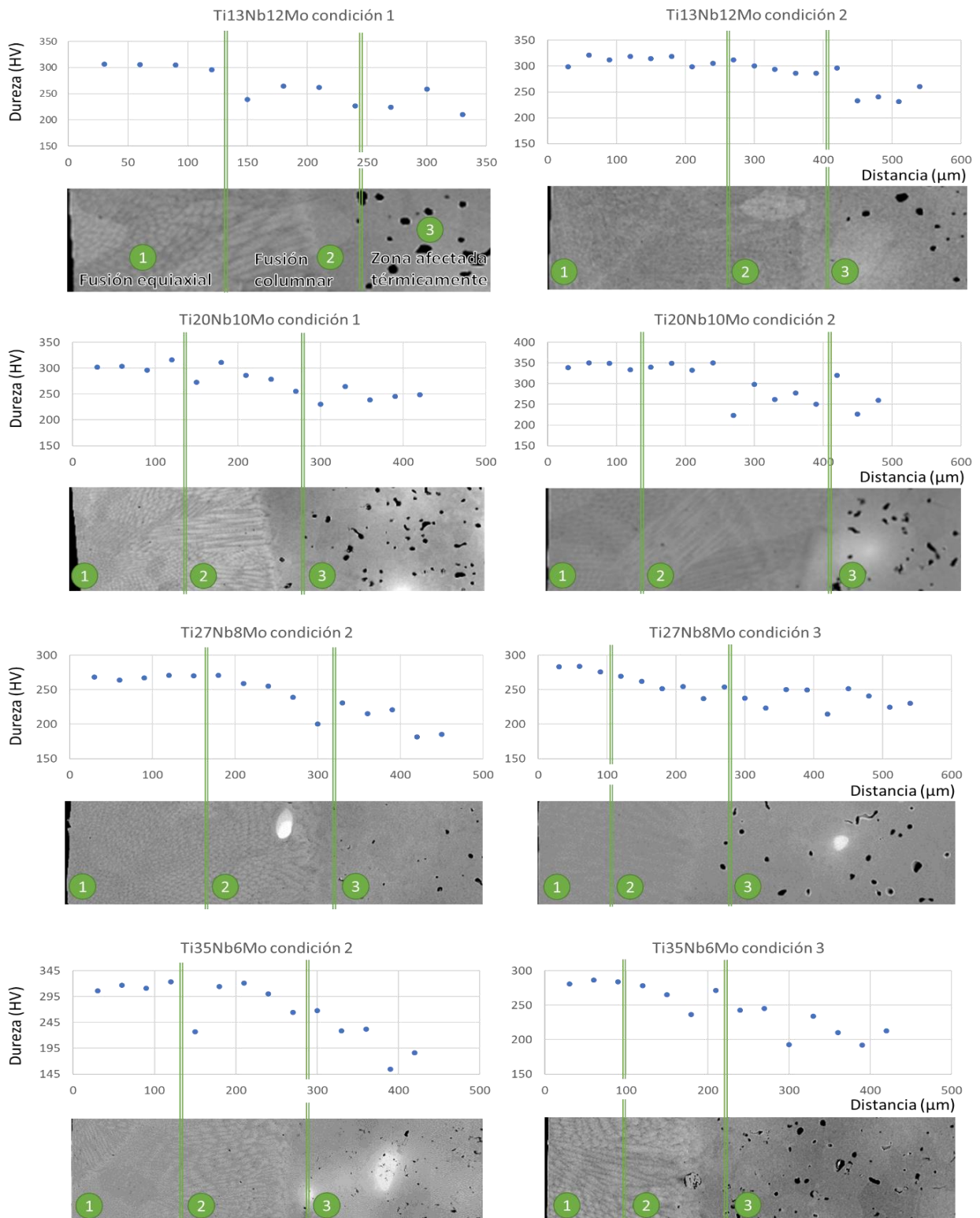


Figura 6.1. Representación gráfica de los valores promedio de la dureza en las diferentes zonas de las aleaciones Ti-Nb-Mo con fusión superficial por láser. La zona 1 se corresponde a la microestructura equiaxial de la fusión por láser, la zona 2 a la microestructura columnar de la fusión por láser y la zona 3 a la zona afectada térmicamente.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Los resultados obtenidos en el ensayo de microdureza presentan una gran variabilidad, como es común para este tipo de indentaciones. Por ello, los valores de dureza de la capa superficial se representan en la figura 6.1 de forma que pueda verse la evolución de estos valores y compararse entre zonas. La existencia de porosidad y partículas de niobio sin difundir en la microestructura dificulta la uniformidad de los valores de dureza para la zona afectada térmicamente y el metal base, por lo que no tiene sentido representarlos en un gráfico debido a su gran dispersión (este es el motivo de la alta desviación típica). Los promedios de los valores de dureza en estas zonas de gran dispersión se presentan en la tabla 6.11.

Tabla 6.11. Valores promedio de la dureza obtenida para las diferentes composiciones de las aleaciones Ti-Nb-Mo tras el tratamiento superficial.

		Dureza de la zona afectada térmicamente (HV)	Dureza de metal base (HV)
Ti13Nb12Mo	Condición 1	264 ± 24	282 ± 28
	Condición 2	263 ± 22	289 ± 32
Ti20Nb10Mo	Condición 1	261 ± 22	264 ± 20
	Condición 2	277 ± 21	282 ± 26
Ti27Nb8Mo	Condición 2	217 ± 22	226 ± 20
	Condición 3	211 ± 34	222 ± 26
Ti35Nb6Mo	Condición 2	190 ± 36	199 ± 23
	Condición 3	212 ± 35	218 ± 20

6. 2. BIOCOMPATIBILIDAD MECÁNICA

La simulación realizada mediante Solidworks nos ofrece los valores de Tensión de Von Misses y desplazamiento con un código de colores sobre los cilindros con dimensiones similares a los implantes. Todos los materiales se consideraron lineales, homogéneos e isotrópicos. Las propiedades elásticas correspondientes, como el módulo de Young (E) y el coeficiente de Poisson (μ) se determinaron a partir del conjunto de recursos que proporciona CES EduPack (software que se encuentra disponible en la ETSII) junto con los ensayos realizados para la caracterización mecánica de nuestras aleaciones. Finalmente, los resultados obtenidos se muestran en las tablas 6.12 y 6.13 y en la figura 6.2. El coeficiente de seguridad, calculado a partir de la teoría del fallo mediante la ecuación del criterio de Von Misses (5.1), de todos los materiales es cercano a cero, por lo que parece que no existe riesgo de rotura del implante.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Tabla 6.12. Valores obtenidos de la simulación en Solidworks de la pieza estudiada.

		Tensión Von Mises máxima (N/mm ²)	Desplazamiento máximo (mm)
Ti13Nb12Mo	Condición 1	48,54	9.723E-03
	Condición 2	48,54	9.723E-03
Ti20Nb10Mo	Condición 1	50,21	1.033E-02
	Condición 2	49,43	9.992E-03
Ti27Nb8Mo	Condición 2	50,00	1.055E-02
	Condición 3	50,00	1.055E-02
Ti35Nb6Mo	Condición 2	50,59	1.107E-02
	Condición 3	50,39	1.113E-02

Tabla 6.13. Valor del coeficiente de seguridad obtenido tras la aplicación del criterio del fallo.

		Coeficiente de seguridad
Ti13Nb12Mo	Condición 1	0,037
	Condición 2	0,030
Ti20Nb10Mo	Condición 1	0,038
	Condición 2	0,056
Ti27Nb8Mo	Condición 2	0,033
	Condición 3	0,034
Ti35Nb6Mo	Condición 2	0,069
	Condición 3	0,044

Puede verse que las distribuciones obtenidas en la figura 6. 2 son muy semejantes, incluso los valores recogidos en la tabla 6.15 quedan muy cercanos. Cabe destacar la zona enrojecida en el cuello del implante justo en el lugar donde conectaría con la superficie del hueso.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

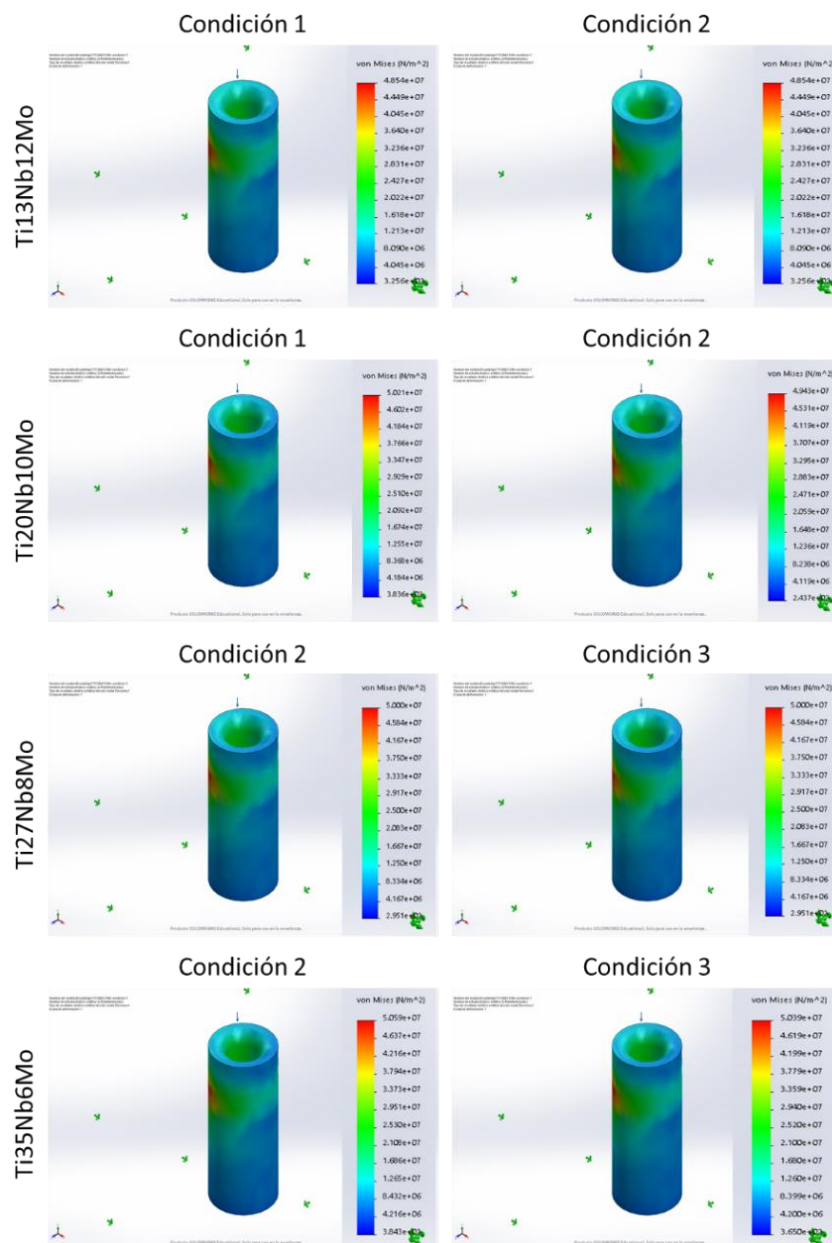


Figura 6.2. Representación gráfica de la tensión de Von Mises de la simulación en Solidworks para cada material Ti-Nb-Mo. Cabe destacar que al ser tan solo una aproximación, el cilindro analizado es homogéneo y no contratamiento superficial, lo que resultaría mucho más complejo.

6. 3. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

6. 3. 1. Identificación de las fases de las aleaciones

En los difractogramas obtenidos en las figuras 6.3, 6.4, 6.5 y 6.6, se distinguen picos β y α'' , confirmando una estructura β calculada mediante el % de molibdeno equivalente y el diagrama Bo-Md. Tras estudiar los difractogramas de las aleaciones con fusión superficial, se puede ver como aparece la intensidad correspondiente a la fase α'' , aunque el software MAUD no es capaz de encontrar

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

menos de un 5% de fase presente en la aleación, por lo que en el resto de aleaciones con un porcentaje menor no parece que haya presencia de esta fase. Debe tenerse en cuenta el espesor de la capa fundida que es la que presenta mayoritariamente la transformación a martensita α'' y que los rayos X afectan un espesor bastante superior en este caso. Además, se ha realizado la preparación metalográfica de la superficie disminuyendo todavía más el espesor de esta capa fundida por lo que la única fase determinada por MAUD ha sido fase β .

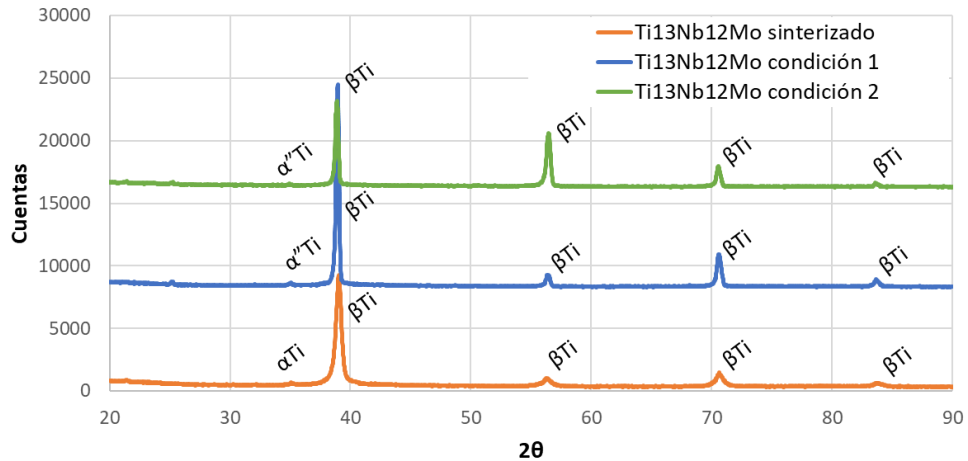


Figura 6.3. Difractograma obtenido para las aleaciones Ti13Nb12Mo.

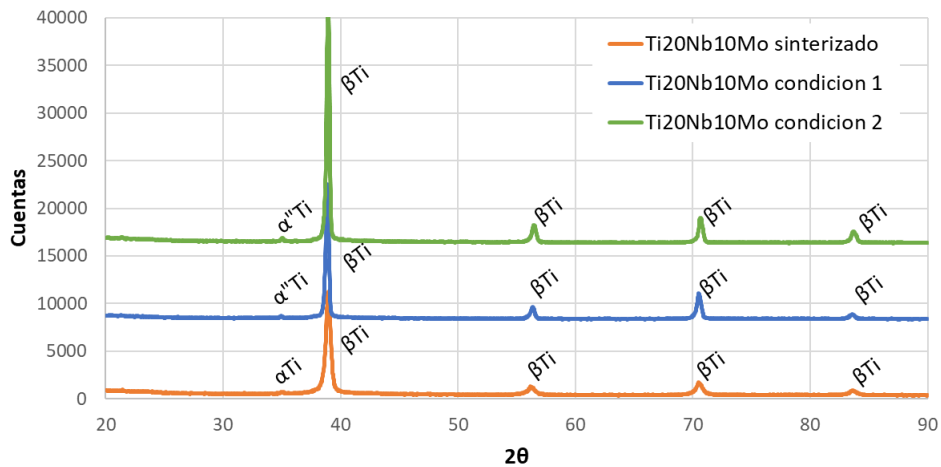


Figura 6.4. Difractograma obtenido para las aleaciones Ti20Nb10Mo.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

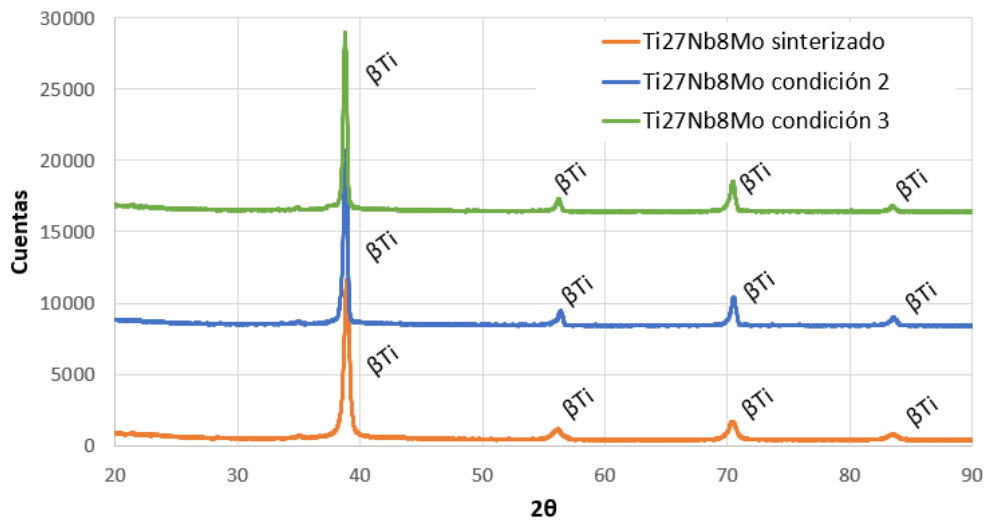


Figura 6.5. Difractograma obtenido para las aleaciones Ti₂₇Nb₈Mo.

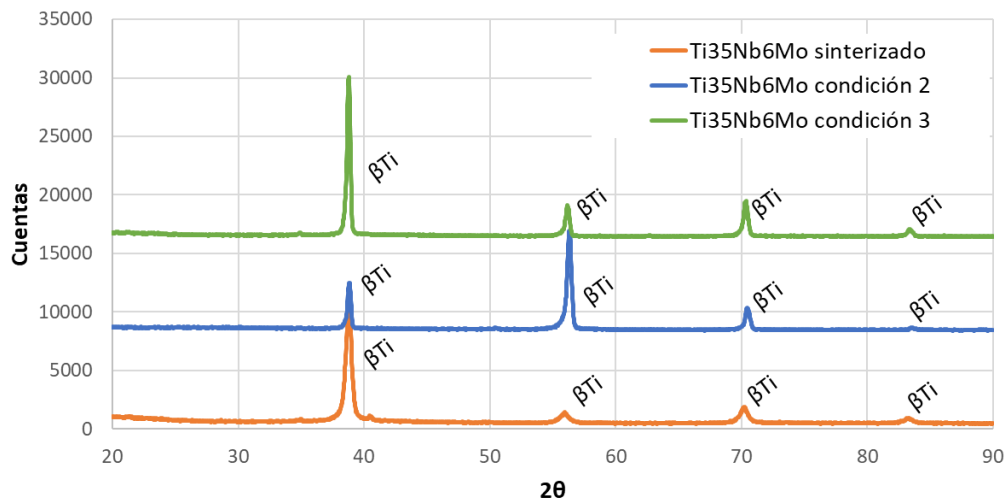


Figura 6.6. Difractograma obtenido para las aleaciones Ti₃₅Nb₆Mo.

6.3.2. Estudio microestructural

El estudio de las distintas zonas de las muestras mediante análisis de imagen con el software Matlab ha permitido calcular el área de la capa de fusión superficial junto con el porcentaje de porosidad distinguiendo entre zona afectada térmicamente y metal base. Los valores del área de la capa de fusión superficial recogidos en la tabla 6.14 se obtuvieron mediante la segmentación de las imágenes de los cortes transversales en estado de pulido de las muestras, preparadas metalográficamente, por microscopía óptica, tal como muestra la figura 6.7.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Tabla 6.14. Valores promedios del área de la capa de fusión de cada muestra.

		Área de la capa de fusión superficial (μm^2)	Espesor de la capa de fusión superficial (μm)
Ti13Nb12Mo	Condición 1	148413 \pm 233	220 \pm 17
	Condición 2	224120 \pm 310	260 \pm 20
Ti20Nb10Mo	Condición 1	157450 \pm 142	206 \pm 12
	Condición 2	228396 \pm 106	284 \pm 4
Ti27Nb8Mo	Condición 2	208340 \pm 245	268 \pm 15
	Condición 3	150806 \pm 217	253 \pm 8
Ti35Nb6Mo	Condición 2	249838 \pm 381	337 \pm 44
	Condición 3	146717 \pm 126	204 \pm 6

Los resultados del estudio de la porosidad, obtenidos igualmente mediante la segmentación de imágenes, se encuentran recogidos en la tabla 6.15. Puede observarse un aumento de la porosidad al aumentar el niobio y disminuir el molibdeno, tanto para la zona afectada térmicamente como en el metal base, aunque en la mayoría de los casos se dan entre el 3% y el 6%. La aleación de Ti35Nb6Mo condición 3 parece tener una porosidad algo inferior a la obtenida en la condición 2, pero en todos los casos debe tenerse en cuenta que esta porosidad, fundamentalmente, corresponde al metal base por lo que dependerá de las condiciones de sinterización en cada caso.

Tabla 6.15. Valores promedios de los porcentajes de porosidades de cada aleación Ti-Nb-Mo.

		Porosidad (%)	
		Zona afectada térmicamente	Metal base
Ti13Nb12Mo	Condición 1	3,88 \pm 0,83	3,74 \pm 0,96
	Condición 2	3,04 \pm 1,02	3,52 \pm 2,34
Ti20Nb10Mo	Condición 1	4,09 \pm 1,25	4,77 \pm 1,00
	Condición 2	4,71 \pm 0,99	6,29 \pm 0,69
Ti27Nb8Mo	Condición 2	5,28 \pm 0,57	5,61 \pm 1,10
	Condición 3	5,99 \pm 1,43	7,48 \pm 0,81
Ti35Nb6Mo	Condición 2	9,96 \pm 0,78	9,70 \pm 1,38
	Condición 3	3,33 \pm 1,82	6,86 \pm 1,29

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

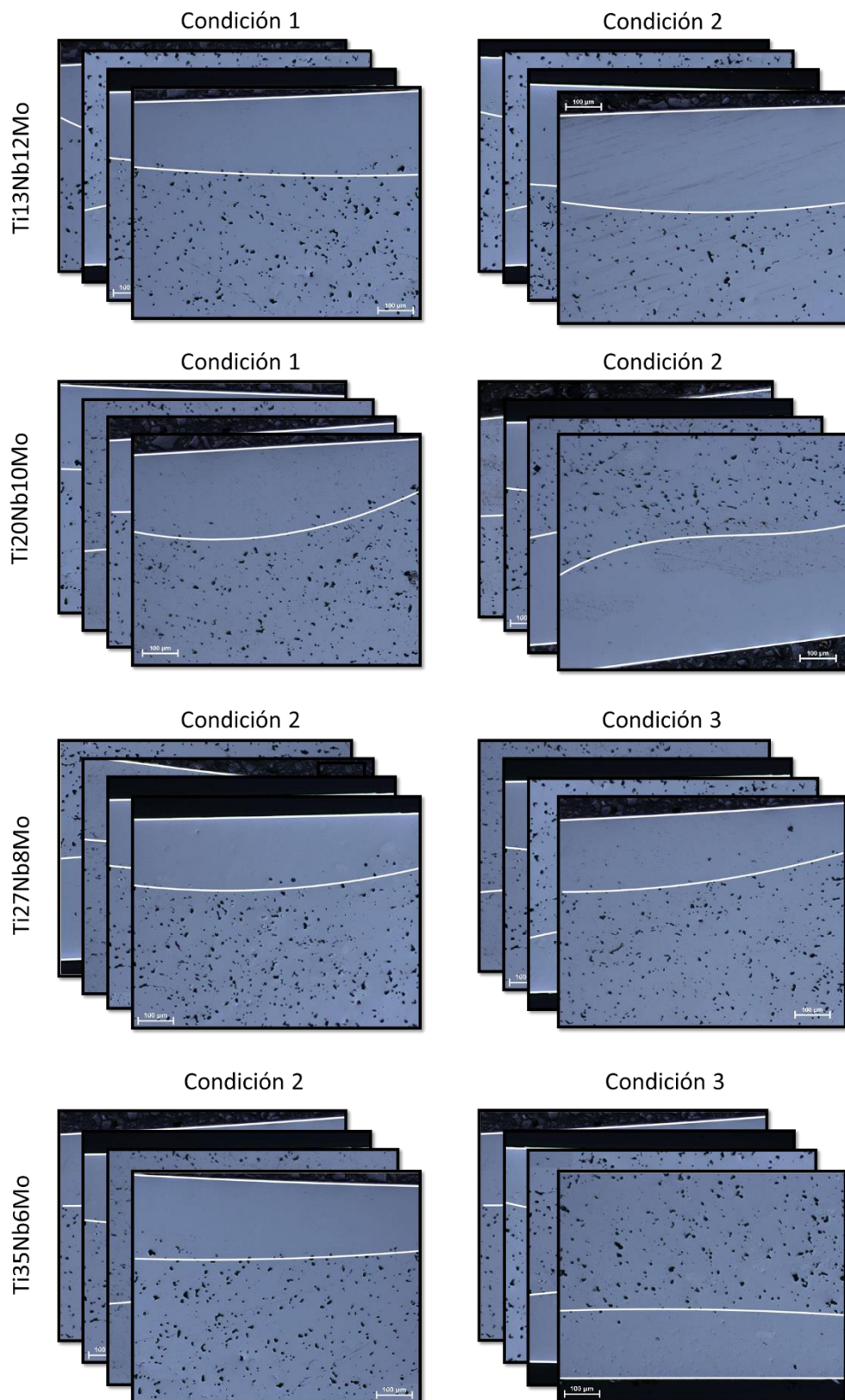


Figura 6.7. Imágenes segmentadas mediante Matlab para el cálculo del espesor de la capa de fusión superficial por láser de cada aleación de Ti-Nb-Mo. Las líneas blancas muestran los polinomios obtenidos tras la segmentación de la capa de fusión superficial.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Las imágenes obtenidas mediante el detector de electrones retrodispersados del microscopio electrónico proporciona nueva información sobre la microestructura de las diferentes composiciones de las aleaciones de Ti-Nb-Mo. En este tipo de imágenes se puede observar perfectamente el cambio microestructural que se produce, tal como muestra la figura 6.8 y, más detalladamente, la figura 6.9. De esta forma, se pueden percibir un patrón de distribución de los elementos alterado justo en los cordones y una morfología de los granos distinta, distinguiendo unos granos de morfología equiaxial en la zona más superficial del cordón junto con un crecimiento de grano columnar en la zona más profunda del cordón.

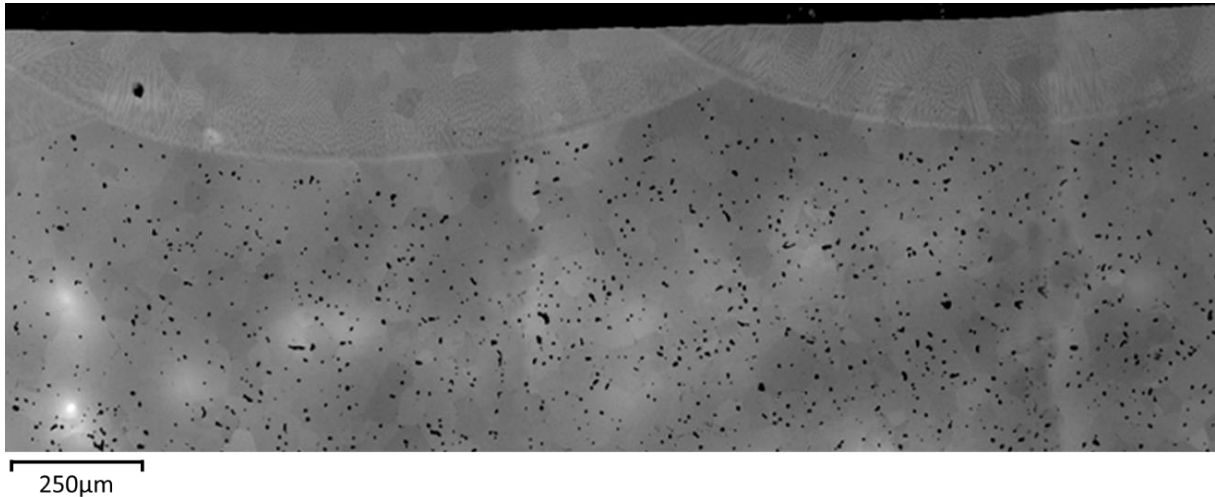


Figura 6.8. Microestructura de la aleación Ti13Nb12Mo tratada mediante fusión por láser en la condición 1.

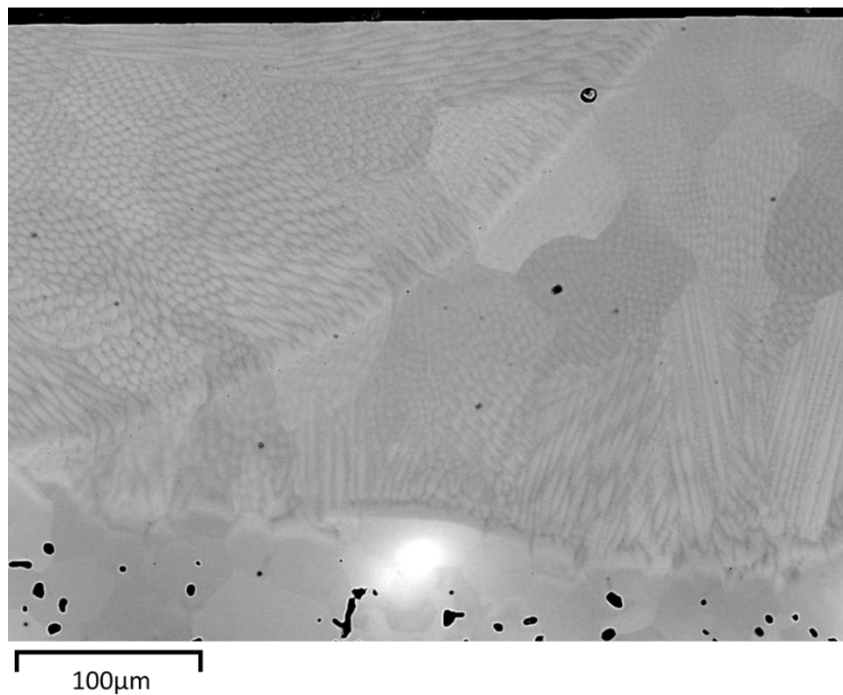


Figura 6.9. Detalla de la microestructura de la zona de fusión superficial de la aleación Ti20Nb10Mo condición 2.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

La distribución de los elementos puede analizarse de forma más exacta mediante el método de análisis *line scan* que ofrece el software AZTEC. Este análisis se realiza sobre las franjas claras y oscuras que aparecen en los cordones de la fusión superficial por láser, como puede verse en la figura 6.10. Al cruzar sobre estas franjas oscuras, la concentración de titanio detectada aumenta mientras que disminuyen la de niobio y molibdeno.

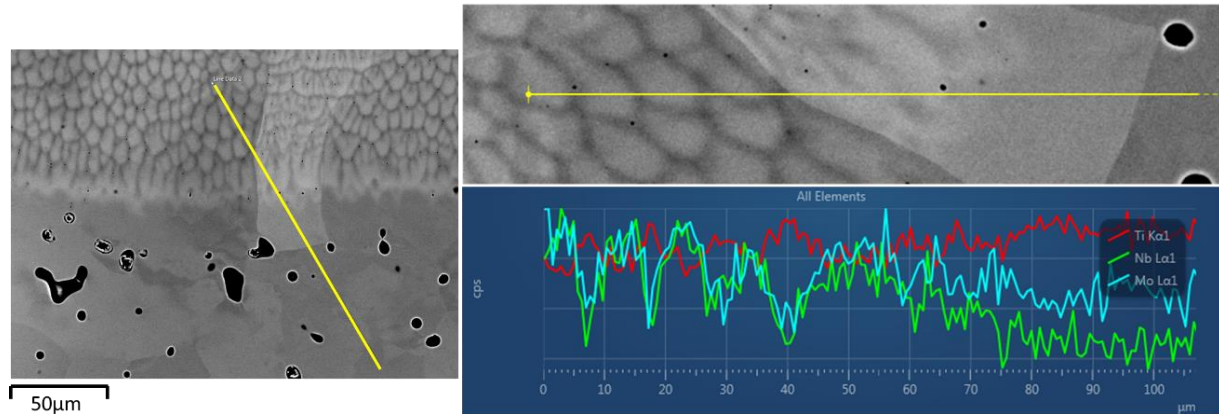


Figura 6.10. Análisis en línea de la microestructura de la aleación Ti20Nb10Mo en su condición 1.

Puede verse también en las imágenes por electrones retrodispersados la aparición aleatoria de partículas brillantes a lo largo de la microestructura. Estas partículas fueron igualmente analizadas mediante el método *line scan*, tal como muestra la figura 6.11. Cuando la línea cruza sobre estas partículas, la cantidad de niobio detectada aumenta en gran medida mientras que disminuye el contenido de titanio.

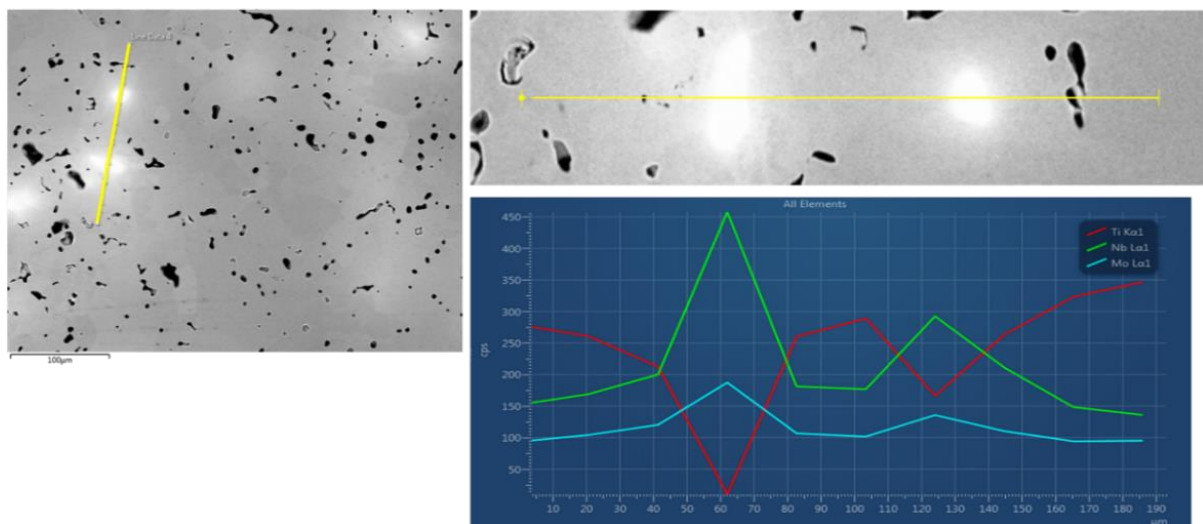


Figura 6.11. Microestructura de composición Ti27Nb8Mo condición 3 en la que se realiza un análisis en línea de las partículas de Nb sin difundir.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Esta falta de difusión se aprecia perfectamente en algunas zonas, como la región estudiada en la figura 6.12, mediante los mapas de distribución composicional de cada elemento obtenido mediante energías dispersivas, observando una falta de titanio considerable en las partículas en las cuales el niobio se ve resaltado debido al aumento en su concentración.

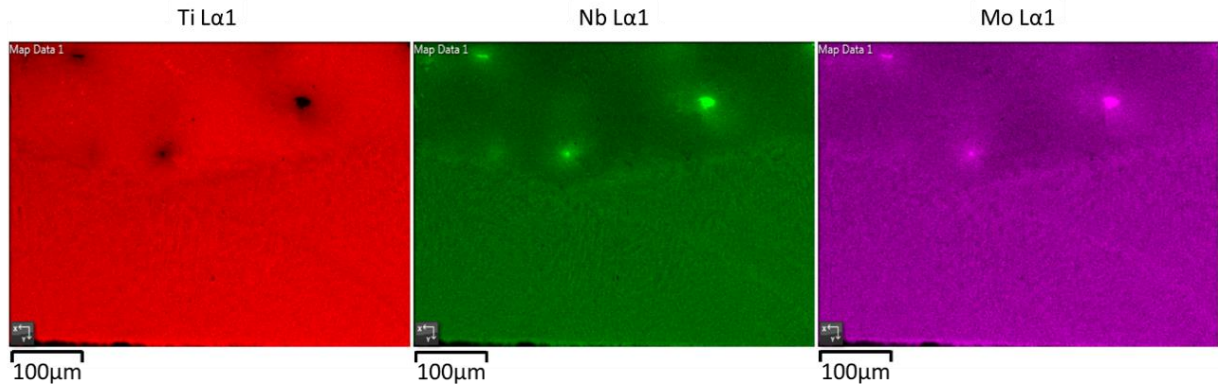


Figura 6.12. Mapa de la distribución del titanio, niobio y molibdeno de la aleación Ti27Nb8Mo en su condición 3.

Tabla 6.16. Proporciones porcentuales de las fases encontradas en las aleaciones Ti-Nb-Mo.

		% α	% α''	% β
Ti13Nb12Mo	Condición 1	0,01	3,35	96,64
	Condición 2	0,02	1,55	98,43
Ti20Nb10Mo	Condición 1	0,04	1,97	97,99
	Condición 2	0,07	9,77	90,16
Ti27Nb8Mo	Condición 2	0,05	16,54	83,41
	Condición 3	0,04	5,14	94,81
Ti35Nb6Mo	Condición 2	0,10	3,19	96,71
	Condición 3	0,02	1,76	98,22

Las propiedades mecánicas y físicas dependen en gran medida de la morfología y distribución de las fases, la cual se muestra en la figura 6.13, además de la proporción entre las mismas, por lo que resultará interesante tenerla en cuenta para analizar los resultados (tabla 6.16). Verificamos que todas las aleaciones presentan transformaciones a martensita α'' . Encontramos también en estas imágenes que la transformación a martensita α'' penetra a la zona afectada por el calor, aunque claramente en menor medida.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

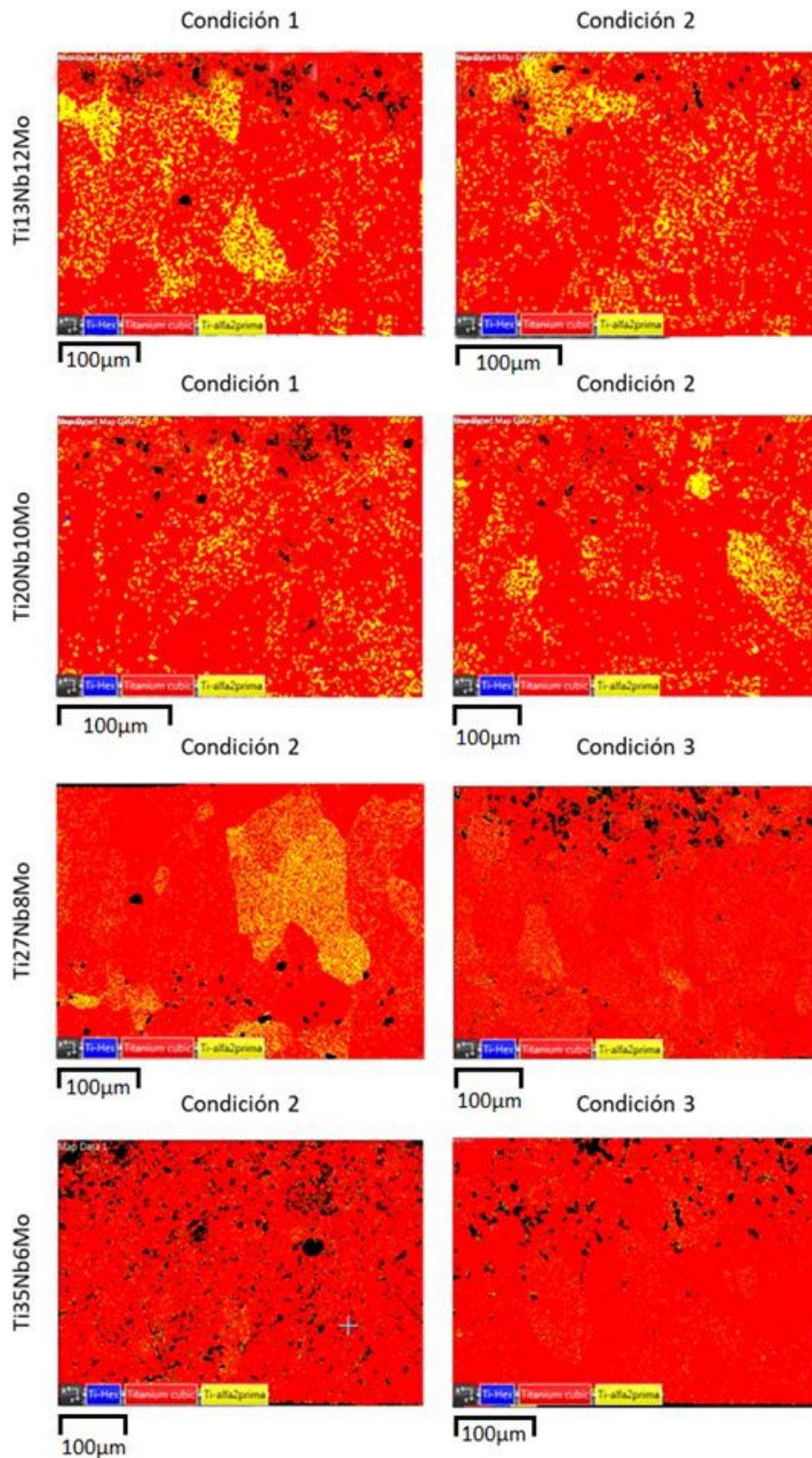


Figura 6.13. Fases obtenidas para las muestras con fusión superficial de Ti-Nb-Mo. La fase azul es titanio hexagonal, la fase roja se corresponde al titanio cúbico y la fase amarilla al titanio ortorrómbico de la fase martensítica.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

El tamaño de los granos de cada aleación también es una característica de importancia, aunque tal como muestra la tabla 6.17, observamos una gran dispersión de los tamaños debido a las distintas microestructuras generadas por el tratamiento superficial por láser. Estos valores promedio se recalcularon mediante el software Matlab mediante la etiqueta de los granos detectados por el equipo de EBSD debido a la indexación errónea de los granos debido a los problemas de indexación que presenta la aparición de los precipitados de α'' .

Tabla 6.17. Tamaño de grano para las distintas composiciones y distintas condiciones de las aleaciones.

		Tamaño de grano software AZTEC (μm)	Tamaño de grano recalculado mediante Matlab (μm)	
			Zona columnar	Zona equiaxial
Ti13Nb12Mo	Condición 1	45,75 \pm 32,22	130,14 \pm 21,10	41,19 \pm 11,53
	Condición 2	47,71 \pm 36,27	114,18 \pm 23,84	54,29 \pm 15,74
Ti20Nb10Mo	Condición 1	40,7 \pm 28,92	90,43 \pm 18,67	47,41 \pm 7,58
	Condición 2	16,92 \pm 8,71	100,89 \pm 5,73	50,91 \pm 2,19
Ti27Nb8Mo	Condición 2	30,41 \pm 6,27	80,73 \pm 3,24	36,23 \pm 1,62
	Condición 3	26,74 \pm 8,46	73,19 \pm 4,03	35,82 \pm 2,74
Ti35Nb6Mo	Condición 2	13,22 \pm 13,50	59,07 \pm 9,79	24,80 \pm 4,47
	Condición 3	16,21 \pm 14,01	81,90 \pm 8,41	34,575 \pm 3,65

A continuación, podemos ver en la figura 6.14 un ejemplo de imagen obtenida mediante la técnica EBSD para analizar la distribución de fases. En ella se han marcado algunos puntos con el patrón originado de líneas de Kikuchi correspondiente. A partir de las líneas de Kikuchi se determinan las fases presentes en el material y la orientación preferente de cada grano, por lo que permitió obtener información sobre la orientación cristalina, morfología de los granos, las desorientaciones entre granos, etc. El posterior análisis de los mapas de Euler y las figuras de polo inversas (IPF) nos permite observar la distribución de los granos tanto en la zona fundida como en la zona afectada por el calor. Estas imágenes pueden explicarnos las diferencias obtenidas entre la determinación del tamaño de grano obtenido por AZTEC o por Matlab, puesto que Matlab consideraría prácticamente solo los granos de fase β , mientras que AZTEC combina tanto los granos fase β como los de α'' con las limitaciones que se hayan indicado por el investigador: tamaño de grano mínimo en píxeles y desorientación en el borde de grano para considerar granos diferentes.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

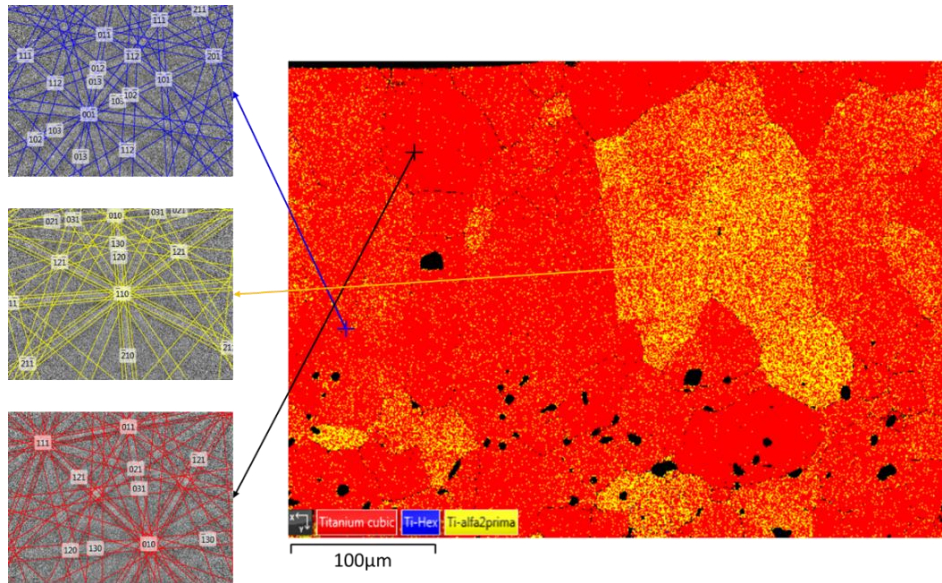


Figura 6.14. Imagen EBSD de la muestra Ti35Nb6Mo condición 2, junto con el análisis de las líneas de Kikuchi para cada fase presente.

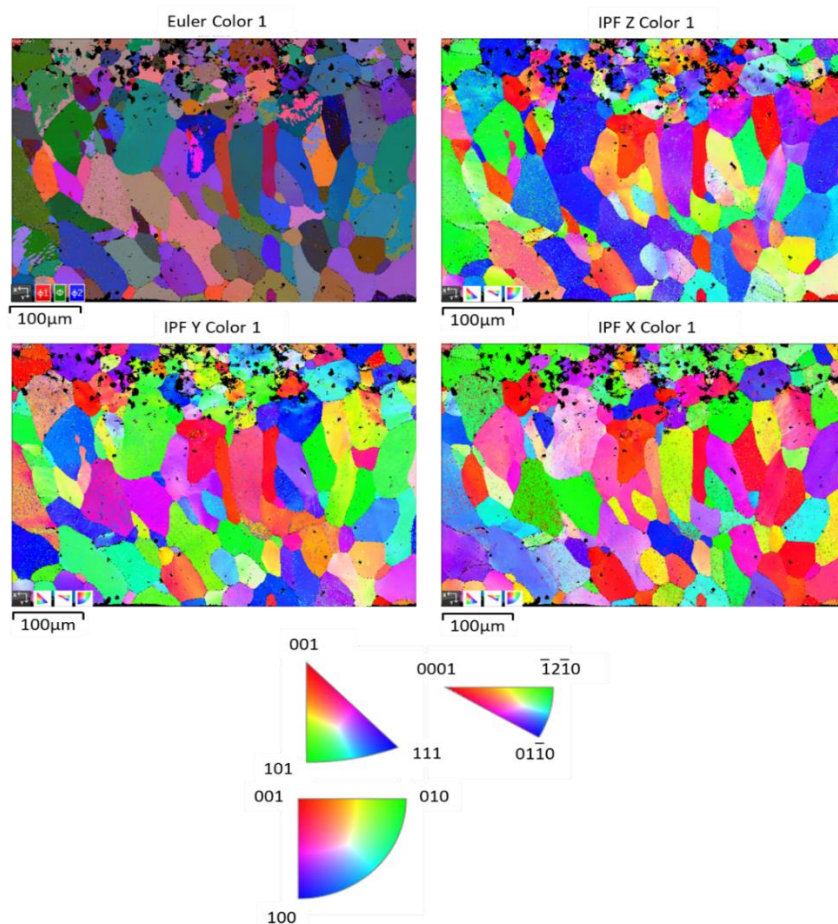


Figura 6.15. Muestra Ti27Nb8Mo condición 3. Mapa de color de Euler acompañado de los diagramas IPF en las direcciones X, Y, Z.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

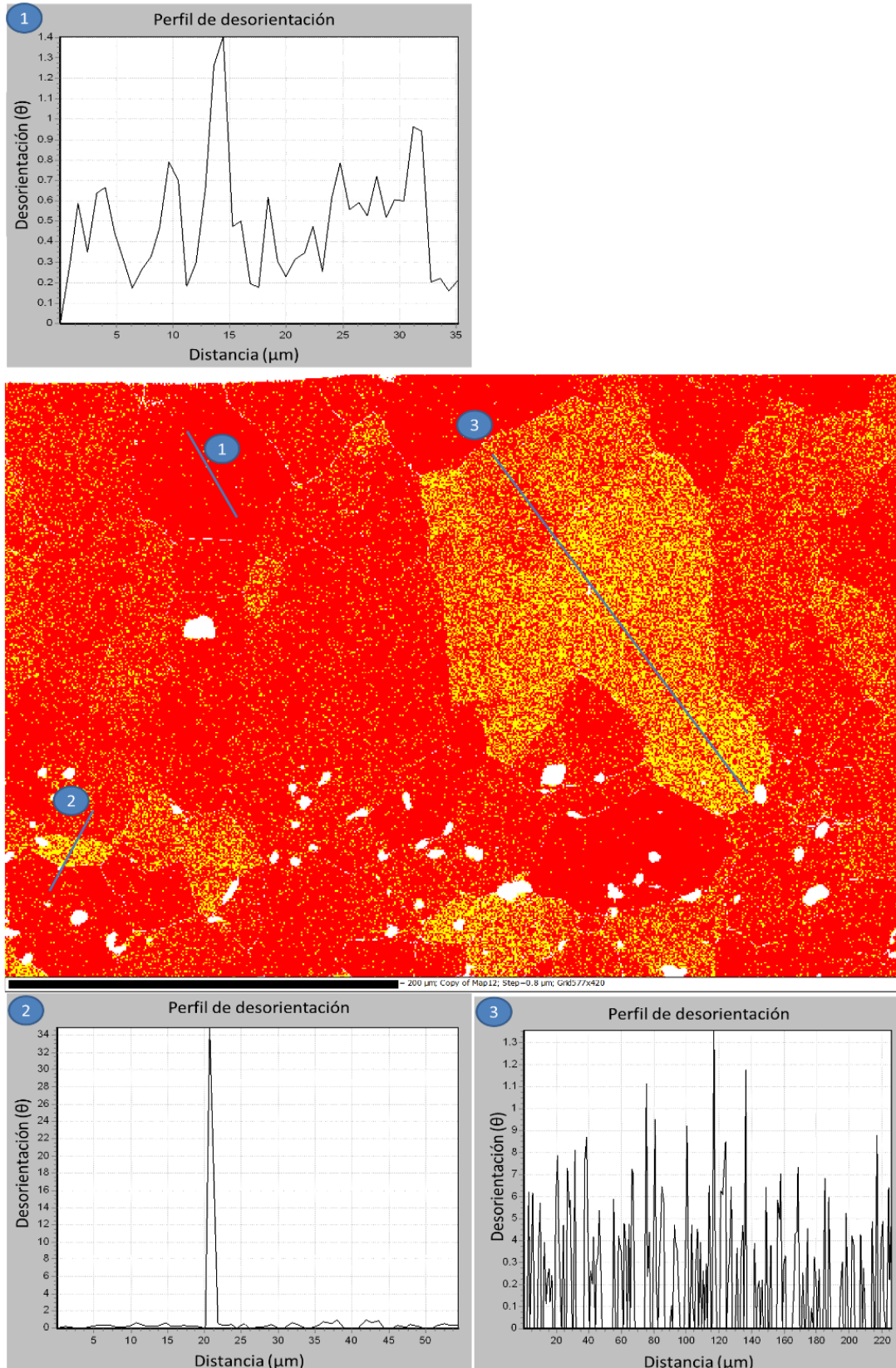


Figura 6.16. Perfil de desorientación en distintas zonas de la aleación Ti27Nb8Mo condición

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

El estudio de orientaciones cristalinas puede proporcionar, si es el caso, información sobre texturas u orientaciones preferentes en las superficies observadas. Para ello, se necesita una representación de la superficie en un espacio tridimensional conocido como el espacio de Euler y definido por los ángulos φ_1 , Φ y φ_2 . Por otro lado, los diagramas IPF (del inglés *inverse pole figure*) son la imagen resultante del barrido EBSD donde a cada punto analizado se le asigna un color acorde a su dirección cristalográfica en base a la leyenda presente en la figura 6.15. Una orientación preferencial de los granos sería una tendencia de estos a presentar orientaciones particulares, es decir, los colores que veríamos en estos mapas tridimensionales explicados serían muy parecidos. Por este motivo, se afirma que en la figura 6.15 puede verse un ejemplo de esta orientación aleatoria para una muestra pulvimetalúrgica.

Los mapas EBSD nos muestran una gran indexación de fase β junto con la detección de transformación a martensita α'' , en algunos casos en cantidades importantes. Algunos granos se encuentran indexados casi en su totalidad por fase α'' , lo que ha generado algunos problemas a la hora de la detección del tamaño y la orientación de los granos, ya que esta transformación a α'' con su subsecuente desorientación respecto a la fase β , tal como podemos ver en la figura 6.16, puede significar errores en la detección de algunos parámetros de la microestructura.

6. 4. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

6. 4. 1. Estudio de liberación de iones

Tras haber permanecido sumergidas en saliva artificial durante 730 horas en una estufa a 37°C, las muestras se limpian con agua destilada y se analizan en el microscopio óptico. Se presentan en la figura 6.17 la microestructura obtenida tras el ataque químico para cada aleación. Las concentraciones de cada uno de los elementos liberados de la aleación están recogidas en función del área expuesta y las horas del ensayo en la tabla 6.20. No parece apreciarse ninguna relación entre el comportamiento de las distintas aleaciones durante este ensayo, destacando la reducción de liberación de iones de las aleaciones Ti27Nb8Mo condición 3 y Ti35Nb6Mo condición 2.

Tabla 6.18. Concentraciones promedio de iones Ti, Nb y Mo en saliva artificial tras 730 horas de inmersión.

		Concentración de iones titanio ($\mu\text{g/L}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{h}$)	Concentración de iones niobio ($\mu\text{g/L}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{h}$)	Concentración de iones molibdeno ($\mu\text{g/L}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{h}$)
Ti13Nb12Mo	Condición 1	4,13 \pm 1,22	84,50 \pm 25,72	1,06 \pm 0,45
	Condición 2	3,70 \pm 0,17	82,44 \pm 16,24	0,72 \pm 0,12
Ti20Nb10Mo	Condición 1	3,53 \pm 0,39	78,60 \pm 11,90	0,70 \pm 0,13
	Condición 2	4,00 \pm 1,07	98,36 \pm 35,78	0,85 \pm 0,28
Ti27Nb8Mo	Condición 2	2,25 \pm 0,19	72,70 \pm 3,28	0,38 \pm 0,02
	Condición 3	1,18 \pm 0,64	42,15 \pm 15,21	0,33 \pm 0,02
Ti35Nb6Mo	Condición 2	0,98 \pm 0,83	40,97 \pm 21,30	0,38 \pm 0,07
	Condición 3	2,39 \pm 1,18	99,89 \pm 22,14	0,37 \pm 0,02

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

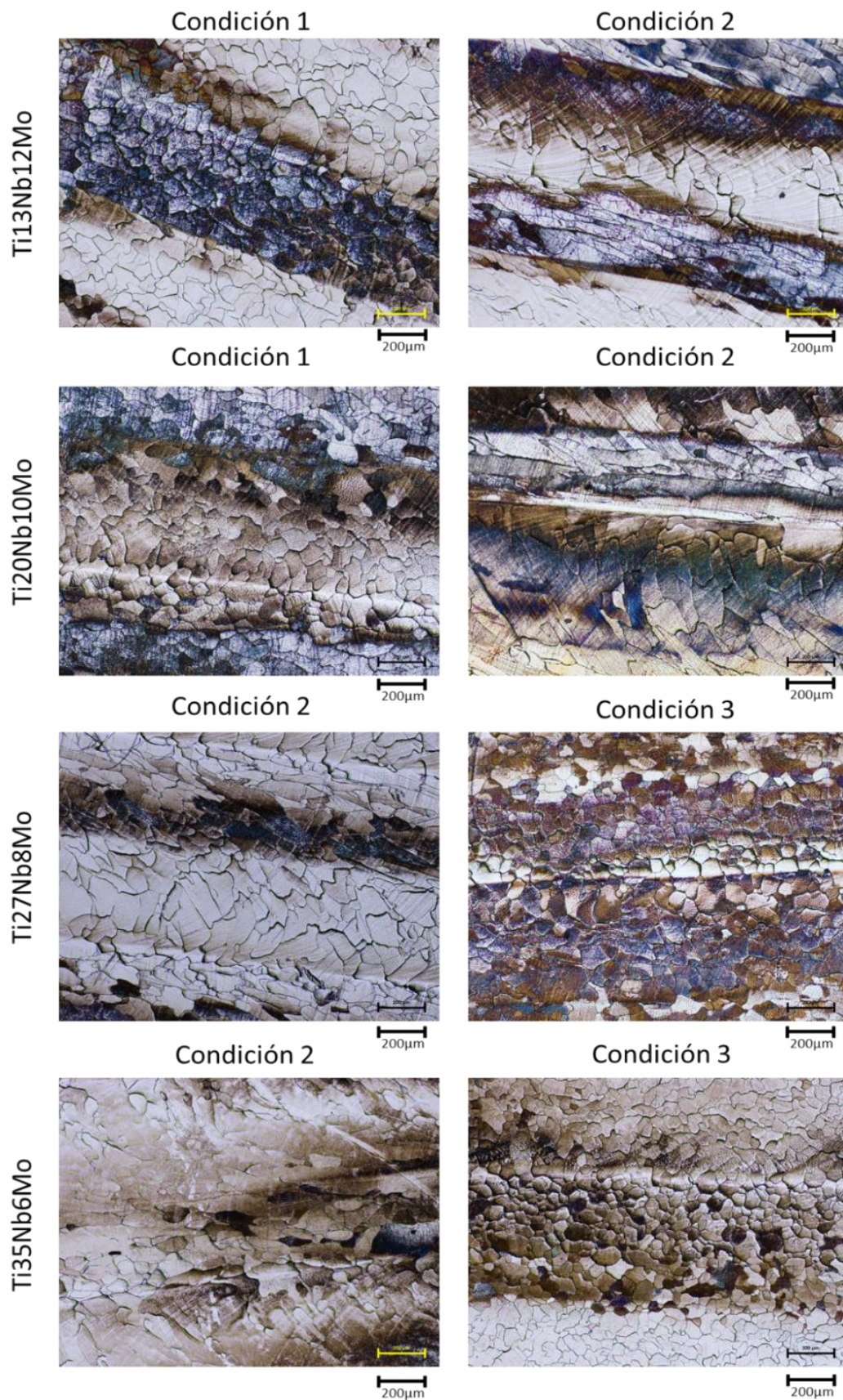


Figura 6.17. Micrográficas de las aleaciones tras el ensayo de liberación de iones.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Los valores de la liberación de niobio y molibdeno obtenidos son muy dispares. Podemos observar que incluso en la aleación Ti13Nb12Mo en la cual los porcentajes de niobio y molibdeno son parecidos, la liberación del niobio es mucho superior incluso que la del titanio. Por otro lado, vemos que las concentraciones de molibdeno liberado disminuyen al reducirse la concentración de molibdeno de la aleación, lo que es coherente. Sin embargo, las concentraciones liberadas de niobio no parecen tener relación con la cantidad de niobio presente en la aleación

6. 4. 2. Estudio de la resistencia frente a la corrosión

Los valores promedios del potencial a circuito abierto (OCP) para las distintas aleaciones Ti-Nb-Mo, tanto para muestras sin tratamiento superficial como para las muestras tratadas mediante fusión por láser, se recogen en las tablas 6.21 y 6.22. Las aleaciones que exhiben el potencial más bajo indican un peor comportamiento frente a la corrosión. Al observar los potenciales a circuito abierto obtenidos en este ensayo, no parece manifestarse ninguna influencia significativa de la composición. Sin embargo, se aprecia cierta mejora del comportamiento en las muestras con fusión superficial.

Tabla 6.19. Valores promedio del potencial a circuito abierto de las aleaciones Ti-Nb-Mo sin tratamiento superficial.

	Potencial a circuito abierto (V)
Ti13Nb12Mo	- 0,28 ± 0,03
Ti20Nb10Mo	- 0,28 ± 0,02
Ti27Nb8Mo	- 0,27 ± 0,03
Ti35Nb6Mo	- 0,20 ± 0,05

Tabla 6.20. Valores promedio del potencial a circuito abierto para las diferentes aleaciones Ti-Nb-Mo y sus condiciones.

		Potencial a circuito abierto (V)
Ti13Nb12Mo	Condición 1	- 0,22 ± 0,04
	Condición 2	- 0,17 ± 0,03
Ti20Nb10Mo	Condición 1	- 0,23 ± 0,04
	Condición 2	- 0,20 ± 0,01
Ti27Nb8Mo	Condición 2	- 0,05 ± 0,02
	Condición 3	- 0,16 ± 0,03
Ti35Nb6Mo	Condición 2	- 0,22 ± 0,03
	Condición 3	- 0,08 ± 0,05

Las curvas potenciodinámicas obtenidas fueron analizadas tal como proponía la planificación, de forma que se obtuvieron los valores del potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), resistencia a la polarización (R_p) y el índice de velocidad de corrosión (v_c) que nos daría una idea de la pérdida de material por liberación iónica en un año. Al comparar los valores obtenidos y

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

mostrados en las tablas 6.23 y 6.24 se observa la clara diferencia entre los ensayos realizados para muestras con fusión superficial y los realizados para las muestras sinterizadas (sin tratamiento superficial). Los resultados nos indican que el cierre de la porosidad superficial parece mejorar la resistencia frente a la corrosión de las aleaciones Ti-Nb-Mo.

A parte de los datos extraídos de las curvas, la observación de las mismas también nos da información. El comportamiento de las aleaciones sin tratamiento de fusión superficial (figura 6.18) es claramente peor que el de las muestras con fusión superficial (figura 6.19), presentando curvas desplazadas hacia la izquierda (y por tanto potenciales de corrosión más negativos) junto con la rotura de la capa pasiva en algunas de ellas. En cuanto a los valores presentados en las tablas anteriores, vemos que los potenciales de corrosión de las aleaciones con tratamiento superficial son muy similares. En cambio, los parámetros obtenidos para las aleaciones sin tratar indican un comportamiento mucho menos noble, con potenciales de corrosión más negativos, intensidades de corriente mayores, menores resistencias a la polarización y mayores velocidades de corrosión.

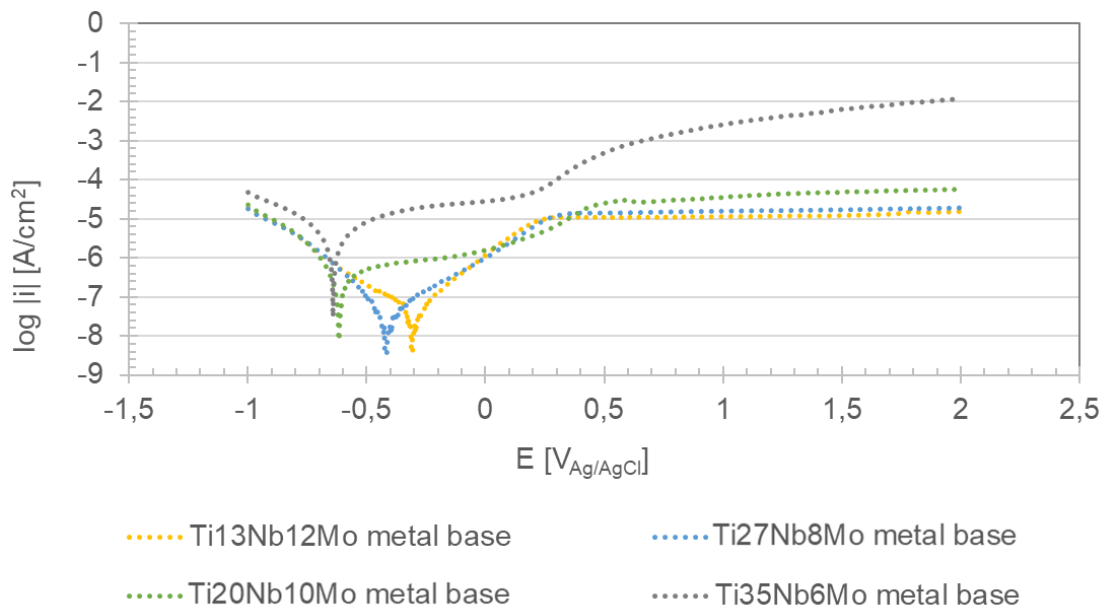


Figura 6.18. Curvas potenciodinámicas de las aleaciones estudiadas sin tratamiento superficial.

Tabla 6.21. Valores promedio del potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), resistencia a la polarización (R_p) y velocidad de corrosión (v_c) para cada aleación sin tratamiento superficial.

	E_{corr} (V)	i_{corr} (A)	Resistencia a la polarización (Ω)	Velocidad de corrosión ($\mu\text{m/año}$)
Ti13Nb12Mo	- 0,31 ± 0,07	$1,25 \cdot 10^{-8}$	$1,16 \cdot 10^6$	0,11
Ti20Nb10Mo	- 0,40 ± 0,10	$8,81 \cdot 10^{-7}$	$2,86 \cdot 10^5$	7,62
Ti27Nb8Mo	- 0,38 ± 0,12	$3,09 \cdot 10^{-8}$	$1,53 \cdot 10^6$	0,27
Ti35Nb6Mo	- 0,64 ± 0,01	$1,19 \cdot 10^{-6}$	$1,02 \cdot 10^5$	10,29

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

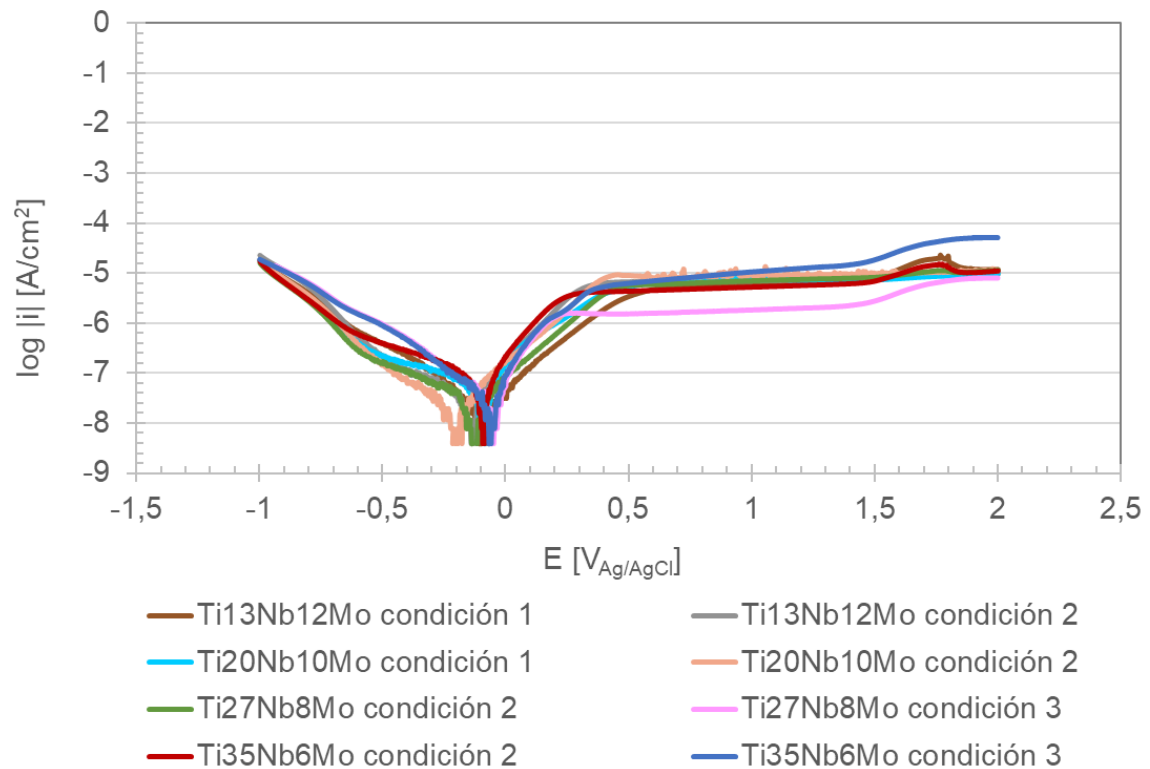


Figura 6.19. Curvas potenciodinámicas de las aleaciones estudiadas sin tratamiento superficial.

Tabla 6.22. Valores promedio del potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), resistencia a la polarización (R_p) y velocidad de corrosión (v_c) para cada condición y aleación estudiada.

		E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)	Resistencia a la polarización (Ω)	Velocidad de corrosión ($\mu\text{m/año}$)
Ti13Nb12Mo	Condición 1	- 0,17 ± 0,08	1,12·10 ⁻⁸	2,26·10 ⁶	0,09
	Condición 2	- 0,15 ± 0,10	9,82·10 ⁻⁹	2,98·10 ⁶	0,08
Ti20Nb10Mo	Condición 1	- 0,22 ± 0,09	1,12·10 ⁻⁸	1,44·10 ⁶	0,09
	Condición 2	- 0,21 ± 0,03	2,25·10 ⁻⁸	2,63·10 ⁶	0,19
Ti27Nb8Mo	Condición 2	- 0,04 ± 0,08	9,24·10 ⁻⁹	3,96·10 ⁶	0,08
	Condición 3	- 0,20 ± 0,03	8,94·10 ⁻⁹	4,31·10 ⁶	0,08
Ti35Nb6Mo	Condición 2	- 0,16 ± 0,03	7,89·10 ⁻⁹	3,22·10 ⁶	0,07
	Condición 3	- 0,08 ± 0,05	1,34·10 ⁻⁸	2,01·10 ⁶	0,12

En cuanto a los diagramas de Bode, presentados en las figura 6.20 y, observamos cierta homogeneidad entre todas las aleaciones entre el rango 75-85°, destacando aquellas aleaciones sin tratamiento superficial que han quedado con ángulos más bajos, en especial las que menos resistencia a la polarización presentaban.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

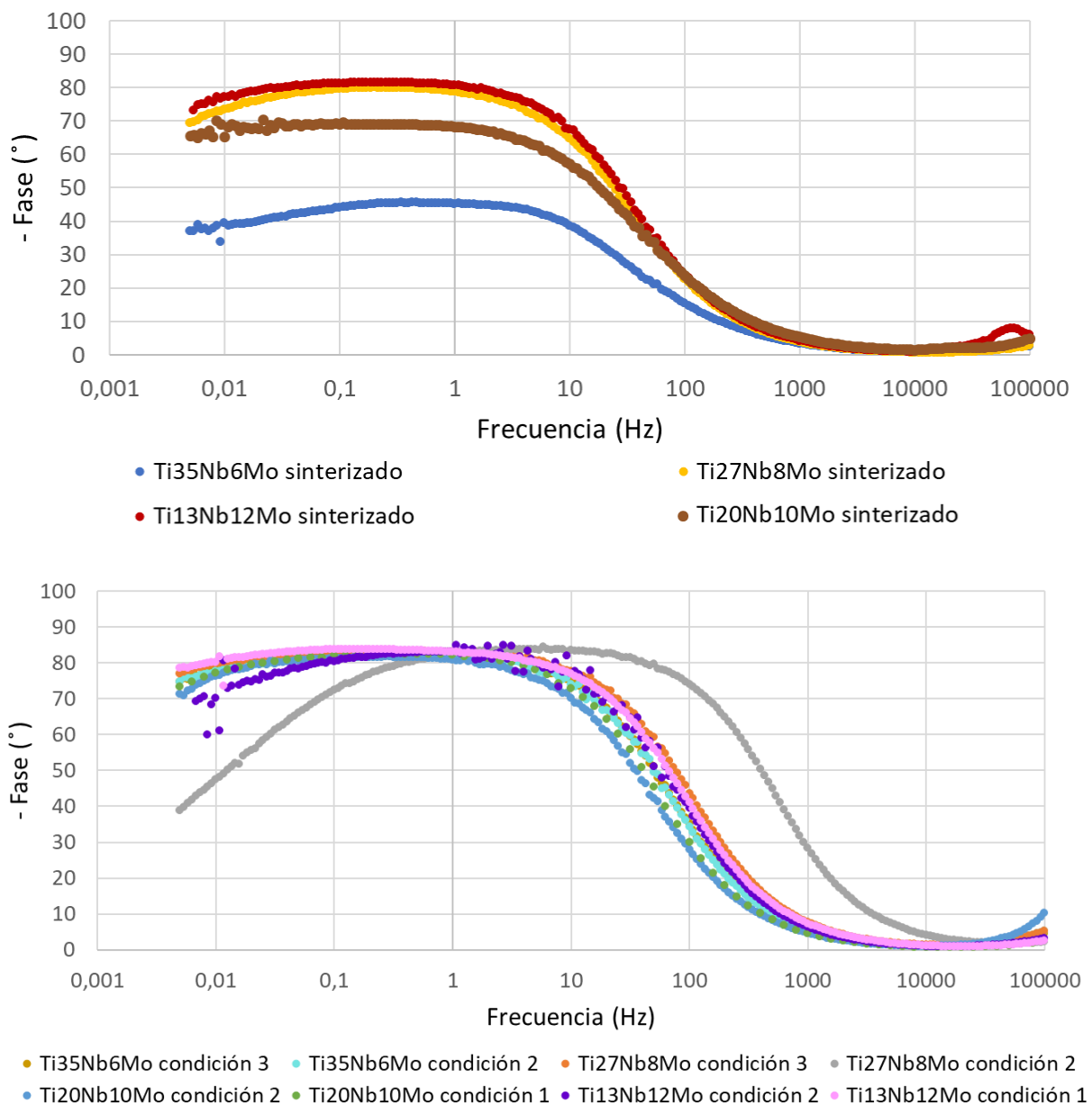


Figura 6.20. Diagramas de Bode de todas las muestras Ti-Nb-Mo, arriba de los sinterizados y debajo de las muestras con tratamiento superficial.

El circuito equivalente de la figura 6.19 ha sido el que finalmente ha obtenido valores de ajuste de chi-cuadrado (χ^2) es del orden de 10^{-3} . Los parámetros empleados para el ajuste del modelo eléctrico se recogen en la tabla 6.25. Se han obtenido R_s , R_{ct} , y R_{film} para las resistencias, CPE_{dl} y CPE_{film} para los elementos de fase constante y ndl y n_{film} para los exponentes. Podemos observar resistencias de la capa pasiva más altas para las aleaciones con tratamiento superficial de fusión por láser, mientras que los elementos de fase constante que disminuyen al aumentar la resistencia. Puede verse a simple vista que la resistencia principal de la capa pasiva de las aleaciones estudiadas se debe a R_{film} .

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

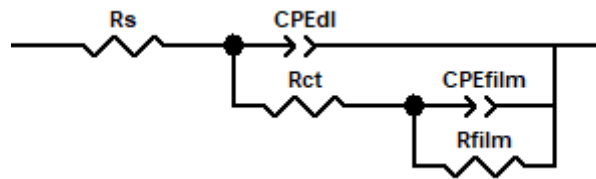


Figura 6.21. Circuito eléctrico que simula Circuito equivalente paralelo, para representar una capa de óxido porosa, donde R_s es la resistencia de la disolución, CPE_{dl} y R_{ct} el elemento de fase constante y la resistencia a la transferencia de carga y CPE_{film} y R_{film} el elemento de fase constante y la resistencia de la capa pasiva.

Tabla 6.23. Valores resultantes del ajuste de los espectros de impedancias mediante el circuito equivalente de la figura 6.19.

		R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	ndl	R_{ct}	CPE_{film} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n_{film}	R_{film}
Ti13Nb12Mo	Metal base	23,4	$1,81 \cdot 10^{-6}$	0,65	100	$3,54 \cdot 10^{-5}$	0,95	$2,26 \cdot 10^{-6}$
	Condición 1	31,6	$2,59 \cdot 10^{-5}$	0,61	80	$2,52 \cdot 10^{-5}$	0,93	$2,02 \cdot 10^6$
	Condición 2	20,3	$2,76 \cdot 10^{-6}$	0,62	125	$2,28 \cdot 10^{-5}$	0,95	$2,82 \cdot 10^6$
Ti20Nb10Mo	Metal base	30	$4,25 \cdot 10^{-8}$	0,79	116,4	$3,83 \cdot 10^{-5}$	0,94	338570
	Condición 1	10,2	$7,32 \cdot 10^{-7}$	0,60	150	$2,61 \cdot 10^{-5}$	0,92	$1,30 \cdot 10^6$
	Condición 2	30,8	$2,58 \cdot 10^{-6}$	0,55	165,2	$2,53 \cdot 10^{-5}$	0,92	$4,26 \cdot 10^6$
Ti27Nb8Mo	Metal base	34,5	$1,06 \cdot 10^{-6}$	0,71	158	$4,14 \cdot 10^{-5}$	0,90	$1,53 \cdot 10^6$
	Condición 2	23,64	$1,90 \cdot 10^{-5}$	0,94	1500	$1,06 \cdot 10^{-5}$	0,85	$9,10 \cdot 10^6$
	Condición 3	35,2	$3,42 \cdot 10^{-6}$	0,92	500	$1,46 \cdot 10^{-6}$	0,91	$1,41 \cdot 10^6$
Ti35Nb6Mo	Metal base	25,5	$4,04 \cdot 10^{-7}$	0,68	90,5	$9,01 \cdot 10^{-5}$	0,81	$1,87 \cdot 10^5$
	Condición 2	33,5	$2,15 \cdot 10^{-6}$	0,93	1000	$1,01 \cdot 10^{-5}$	0,92	$3,42 \cdot 10^6$
	Condición 3	15	$4,25 \cdot 10^{-6}$	0,69	145	$2,55 \cdot 10^{-6}$	0,93	$2,10 \cdot 10^6$

Los parámetros empleados para el ajuste al modelo eléctrico se recogen en la tabla 6.25. Se han obtenido R_s , R_{ct} , y R_{film} para las resistencias, CPE_{dl} y CPE_{film} para elementos de fase constante y ndl y n_{film} para los exponentes. En todos los casos, el valor de chi-cuadrado (χ^2) fue del orden de 10^{-3} . Se observan resistencias más altas de la capa pasiva para las muestras tratadas superficialmente junto con unos exponentes n cercanos a 1. Si observamos las muestras sin tratamiento superficial vemos que ocurre justo al revés, las resistencias son más bajas y los exponentes no se acercan a 1.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

7. DISCUSIÓN

El titanio es un material muy prometedor dentro del ámbito médico, por lo que encontramos gran cantidad de investigadores que trabajan sus aleaciones, la mayoría procedentes de colada (González and Mirza-Rosca, 1999)(Guo *et al.*, 2015)(Chaves *et al.*, 2015)(Helth *et al.*, 2017)(Pilz *et al.*, 2018). Sin embargo, en este trabajo se apuesta por la capacidad que tiene la pulvimetalurgia de reducir los costes de producción al conseguir piezas próximas a la forma final y la facilidad que ofrece para variar las composiciones de las aleaciones mediante mezcla elemental. Con ello, se pretende contribuir al desarrollo de aleaciones biomédicas fabricadas mediante esta técnica alternativa.

La densificación y la porosidad del material son propiedades fundamentales a la hora de caracterizar las aleaciones pulvimetalúrgicas. Según el mezclado de polvos, la presión de compactación y el ciclo de sinterización, se alcanzan distintas densidades estrechamente relacionadas con las propiedades mecánicas de cada aleación (Qian, Schaffer and Bettles, 2010). En general, puede verse la contracción sufrida por las muestras a simple vista comparando las densidades relativas en verde y la densidad relativa tras la sinterización. La porosidad de las aleaciones parece aumentar con el incremento de niobio y disminución del molibdeno. Los valores de las contracciones sufridas por las muestras no difieren de forma significativa entre las distintas composiciones.

Sin embargo, el interés no se encuentra en la porosidad abierta de los sinterizados, sino en la porosidad abierta de las aleaciones tras el tratamiento de fusión superficial por láser. En el caso de las aleaciones de Ti13Nb12Mo y Ti20Nb10Mo se puede observar una reducción proporcional de la porosidad al aumentar la potencia del haz del láser. Por otro lado, en las muestras de Ti27Nb8Mo y Ti35Nb6Mo la reducción de la porosidad aumenta al incrementar la densidad de energía del haz del láser.

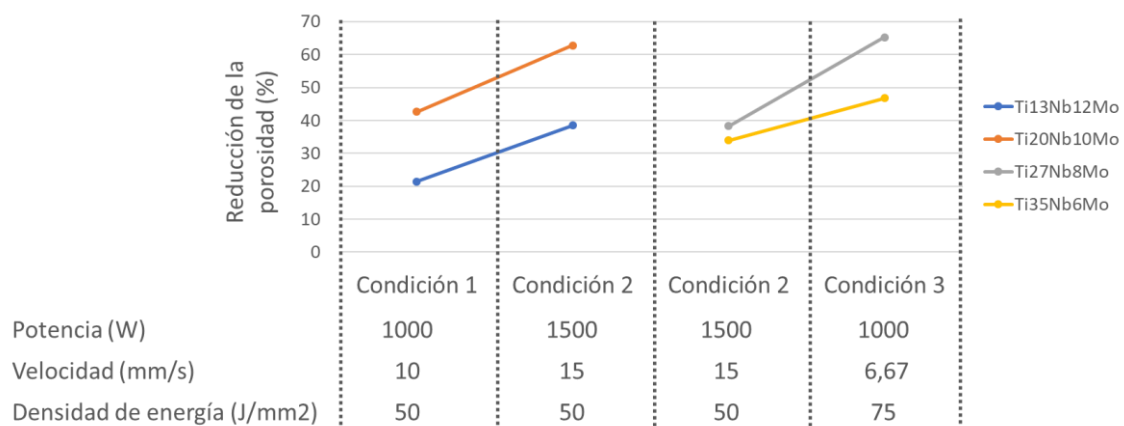


Figura 7.1. Representación gráfica de la reducción de la porosidad comparando las distintas condiciones a las que se han sometido las probetas.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Resulta evidente que una reducción en la velocidad de aplicación del tratamiento superficial conllevaría un aumento del área del cordón obtenido debido al mayor tiempo de interacción entre el láser y la superficie. Sin embargo, la figura 7.2 muestra que no es así, siendo la interacción de los factores potencia, velocidad y densidad de energía, junto con las distintas concentraciones de los componentes lo que condiciona las características finalmente obtenidas tras el tratamiento. Puede verse en la figura anteriormente mencionada como la condición 2 consigue un aumento del espesor del cordón superficial.

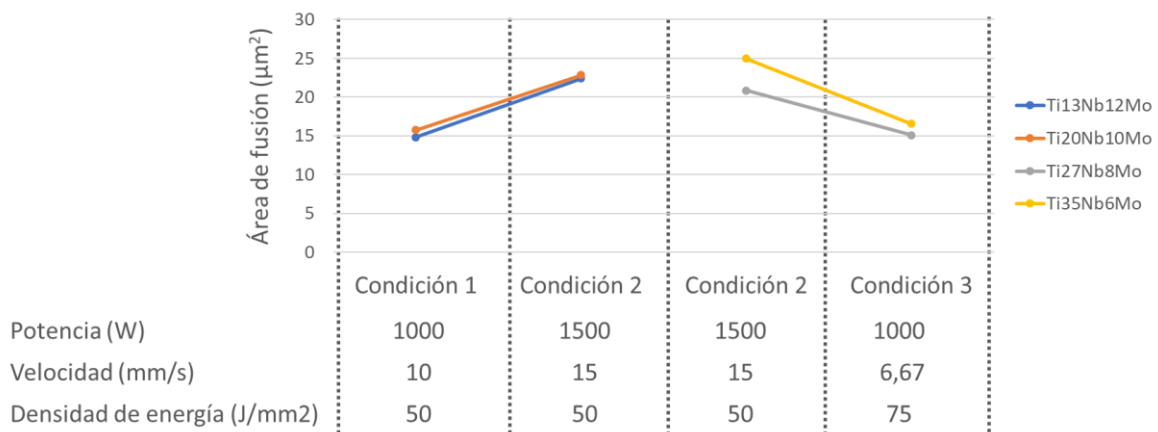


Figura 7.2. Representación gráfica del área de los cordones obtenidos comparando las distintas condiciones a las que se han sometido las probetas.

Sin embargo, la fusión por láser puede producir grietas o defectos indeseados en la superficie, por ello es necesaria una etapa de evaluación de los distintos parámetros del tratamiento superficial tal como indica la planificación. Además, la exposición térmica también deja una zona afectada por el calor justo debajo de la superficie fundida, degradando su integridad y propiedades mecánicas. Normalmente, esta zona que ocupa alrededor de 400-600µm bajo la capa de fusión por láser podría reducirse utilizando láseres muy veloces mucho más caros (Dunn *et al.*, 2016).

De forma generalizada, una mayor porosidad en la aleación se traduce en una reducción de las propiedades mecánicas (Niinomi, 2008). Observando los resultados obtenidos para las distintas composiciones de las aleaciones Ti-Nb-Mo, puede verse cierto aumento de la resistencia máxima a flexión al incrementar el contenido de molibdeno en la aleación. La composición de cada aleación juega un papel decisivo en las propiedades mecánicas de la aleación final. Tanto el niobio como el molibdeno tienen un fuerte efecto β-estabilizante en las aleaciones de titanio, pero el molibdeno parece aumentar las características mecánicas en mayor medida que el niobio. Tras la realización de un análisis de la varianza (ANOVA, por sus siglas en inglés) de los datos, encontramos que la variabilidad de los datos de Resistencia a flexión se descompone en contribuciones estadísticamente significativas debidas al contenido en molibdeno, la densidad relativa y el tamaño de grano, como ya puede intuirse en la figura 7.3.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

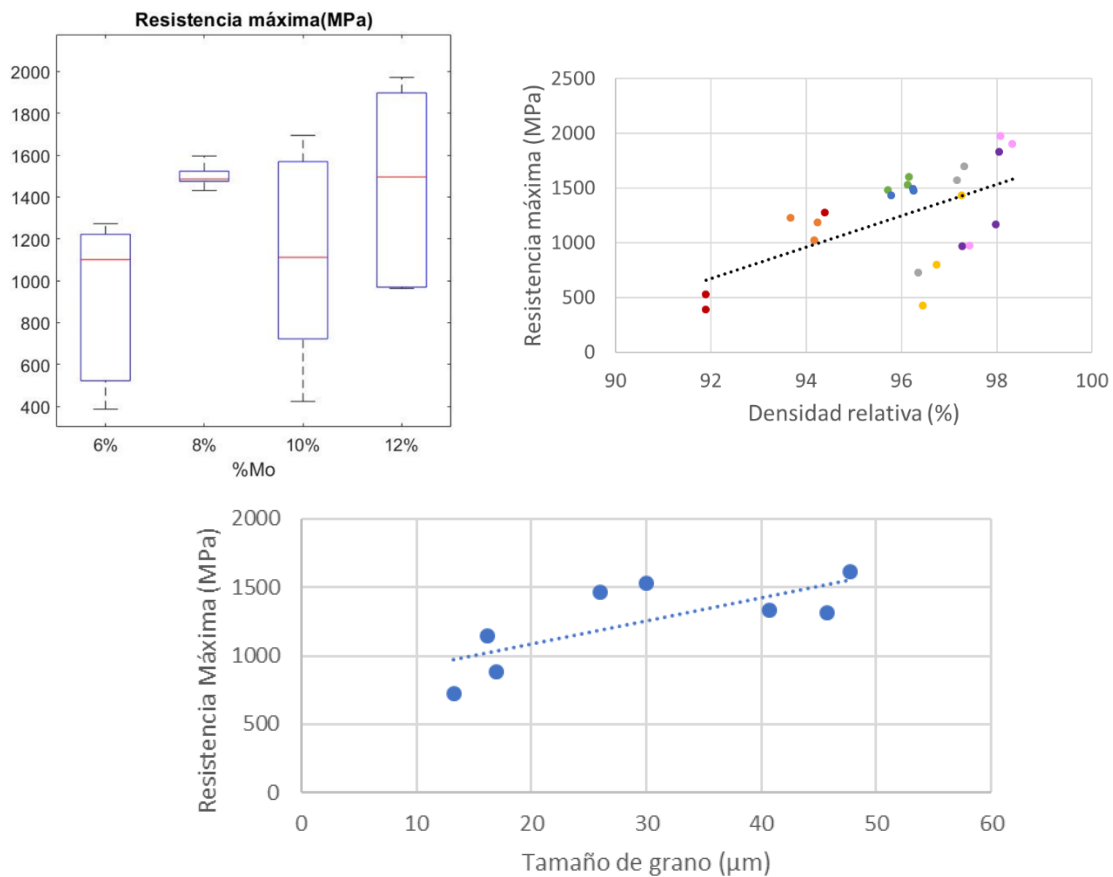


Figura 7.3. Representaciones gráficas de la resistencia máxima obtenida en los ensayos de flexión a tres puntos. Se muestra un boxplot en función del contenido en molibdeno de la aleación (izquierda) y dos gráficos de dispersión en función de la densidad relativa y el tamaño de grano

Los valores de resistencia a flexión obtenidos se consideran relativamente altos, ya que se sitúan muy por encima de resistencia a flexión del hueso que oscila en torno a los 110-184MPa (CES EduPack). Al comparar con los valores de resistencia a flexión de otros materiales médicos como el Ti6Al4V de forja, representado en la figura 7.3 en la franja de 903-1090MPa (CES EduPack), a pesar de que los valores obtenidos no son mayores para todas las aleaciones, la diferencia es bastante reducida.

Inicialmente, se analizaron y trataron las gráficas obtenidas directamente de los ensayos de flexión a tres puntos, eliminando los desplazamientos producidos por el reajuste del equipo. Asimismo, hay que tener en cuenta que en todas las gráficas de los diferentes ensayos de flexión muestran grandes variaciones de la energía de deformación absorbida, esto quiere decir que las curvas presentan una gran variación entre ellas. Esto puede deberse a la suma de esfuerzos cortantes, de compresión y tracción que intervienen durante el ensayo de flexión junto a la porosidad inherente al método pulvimetalúrgico. De esta forma, aunque podrían calcularse los valores del módulo a flexión, presentarían una gran variabilidad entre ellos y no podrían ser considerados representativos. Esta variabilidad negativa en los resultados del módulo elástico se resuelve mediante la realización del ensayo de ultrasonidos y Sonelastic®.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

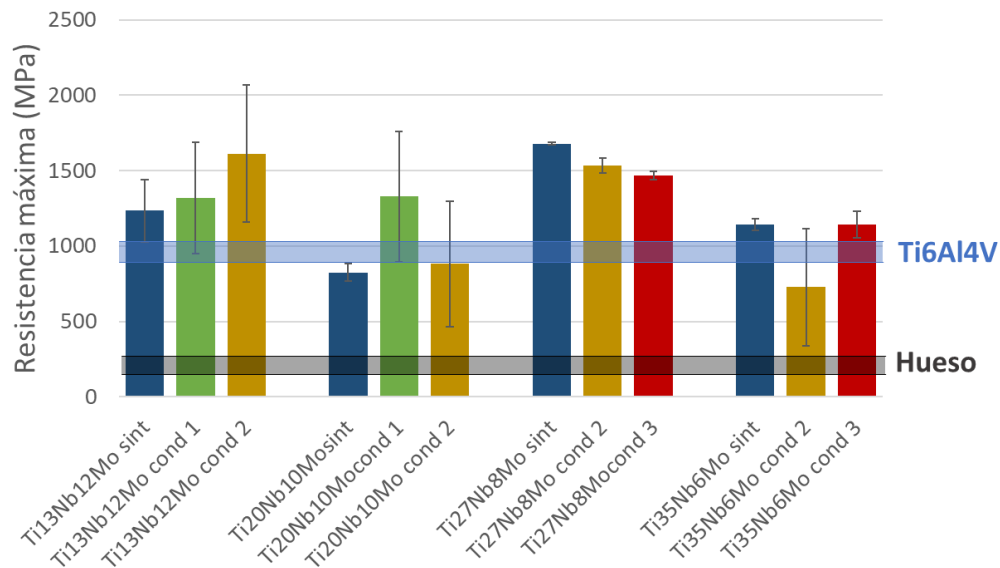


Figura 7.4. Representación gráfica de los valores de resistencia máxima obtenida comparados con los valores del hueso y Ti6Al4V.

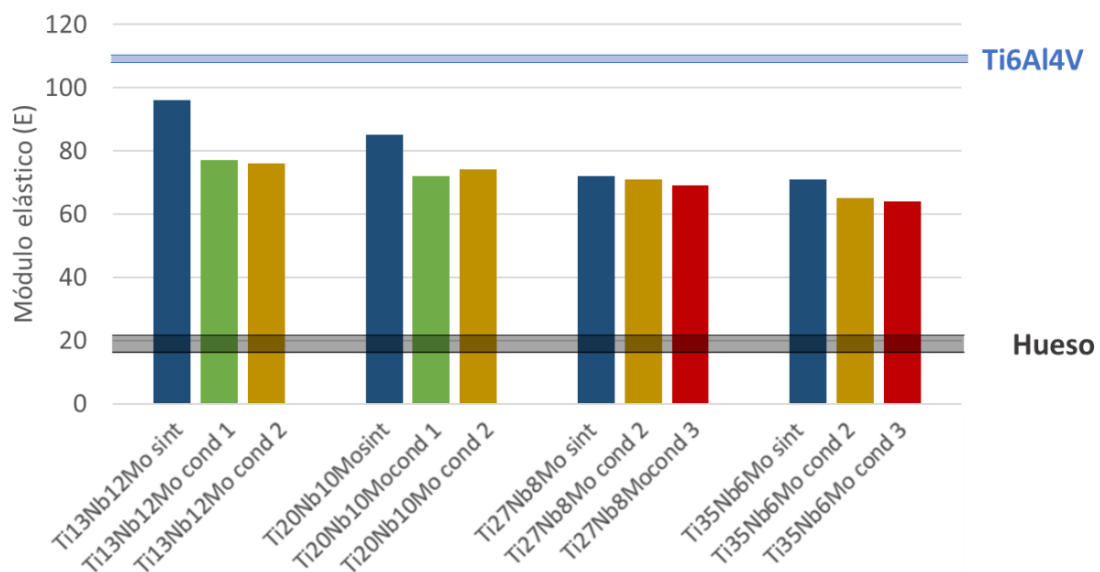


Figura 7.5. Representación gráfica de los valores del módulo elástico obtenido comparados con los valores del hueso y Ti6Al4V.

Al analizar los valores obtenidos para el módulo de elasticidad puede verse una disminución del mismo al disminuir el contenido en molibdeno, y además mediante un análisis de varianza confirmamos que este efecto de las distintas concentraciones de las aleaciones es estadísticamente significativo. Sin embargo, parece que no hay una evidencia estadística en la contribución del tratamiento superficial de las muestras. En la representación gráfica de la figura 7.5 podemos comparar los módulos elásticos de las aleaciones de Ti-Nb-Mo con otras aleaciones biomédicas como la Ti6Al4V junto con los valores del módulo elástico del hueso (CES EduPack). De esta forma, puede comprobarse que el módulo de Young obtenido para las aleaciones estudiadas es más bajo que el módulo elástico de la aleación

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Ti6Al4V de colada, una aleación referencia para los estudios de materiales biomédicos (Niinomi, 1998). Sin embargo, como ocurre con la gran mayoría de las aleaciones biomédicas investigadas en la actualidad (Biesiekierski *et al.*, 2012)(Bai *et al.*, 2016)(Pilz *et al.*, 2018), el valor del módulo elástico de las aleaciones Ti-Nb-Mo se encuentra muy por encima del módulo elástico del hueso.

En cuanto a la dureza de las aleaciones, se ha dividido el análisis en distintas partes para comprobar que el tratamiento de fusión por láser tiene un efecto endurecedor sobre la superficie de la muestra. Evaluando globalmente los resultados obtenidos para el metal base y la zona afectada térmicamente de las aleaciones estudiadas, se puede concluir que la dureza se ve afectada por las distintas concentraciones de niobio y molibdeno de las aleaciones, mientras que la diferencia entre los valores obtenidos para la zona afectada térmicamente y el metal base no parecen contribuir de forma significativa en la dureza del material. Este primer análisis se realiza a simple vista al ver que las desviaciones típicas presentadas en la figura 7.6 para los valores de dureza de la ZAC y metal base coinciden. Es evidente que el tratamiento de fusión por láser produce una serie de importantes cambios microestructurales que influyen en la dureza de las aleaciones, pero en primer lugar se debe comprobar si la zona afectada por el calor de este tratamiento realmente pierde propiedades de forma importante.

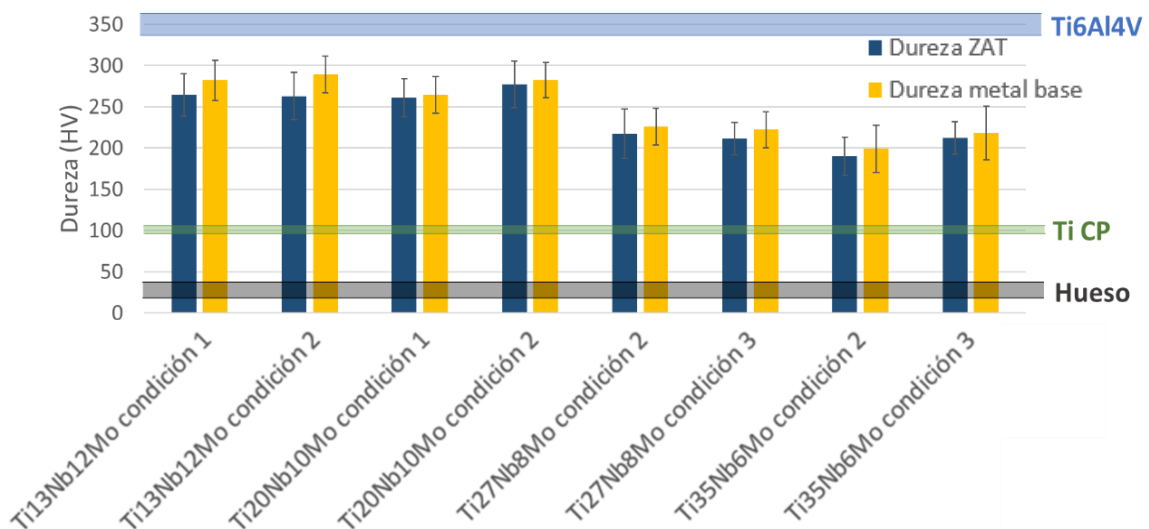


Figura 7.6. Representación gráfica de los valores de la dureza para la zona afectada térmicamente y el metal base de las distintas composiciones y condiciones de las aleaciones Ti-Nb-Mo.

De este modo, se realiza un análisis de varios factores para la dureza de la zona afectada térmicamente y la dureza del metal base. La tabla 7.1 muestra la contribución de la zona ensayada (ZAC o metal base), el contenido de niobio y la condición de la fusión superficial aplicada a cada probeta a los valores obtenidos de la dureza. Al ser los valores-P menores que 0,05, se afirma con un nivel de confianza del 95% que los factores estudiados en el análisis tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la dureza de la aleación Ti-Nb-Mo.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Tabla 7.1. Tabla ANOVA que descompone la variabilidad de la dureza de la zona afectada térmicamente y del metal base en contribuciones debidas a varios factores.

Análisis de Varianza para Dureza - Suma de Cuadrados Tipo III

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Zona	5422,69	1	5422,69	8,54	0,0036
B:%Nb	258409,	3	86136,3	135,72	0,0000
C:Condición de fusión	9898,26	2	4949,13	7,80	0,0005
RESIDUOS	284972,	449	634,682		
TOTAL (CORREGIDO)	674184,	455			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

Teniendo en cuenta algunos valores de biomateriales de forja como el Ti6Al4V y el TiCP mostrados en la figura 7.6 (CES EduPack), podemos ver una dureza superior al Ti CP por parte de las aleaciones del estudio, aunque siguen por debajo de los valores encontrados para Ti6Al4V. Al observar los resultados obtenidos con casos de otras aleaciones pulvimetalúrgicas, podemos ver que los rangos de dureza quedan muy cercanas a las propias aleaciones de forja correspondientes, dependiendo en gran medida de la temperatura de sinterización a la que se produjeron los materiales (Bolzoni *et al.*, 2012)(Bolzoni and Gordo, 2017).

Se concluye pues, que a pesar del efecto endurecedor que parece presentar el molibdeno, destaca con más importancia la distribución de la dureza a lo largo de toda la matriz desde la zona del cordón producido por la fusión por láser hasta el metal base. La porosidad y las partículas de niobio sin disolver generaban una fuente de error y dispersión, aun así, se puede distinguir el deterioro de las propiedades mecánicas de la zona afectada térmicamente, observándose una reducción de la dureza junto con una todavía mayor dispersión de los valores obtenidos (ver desviación típica de los resultados).

Tal como se ha comentado hasta ahora, en las zonas de fusión superficial la dureza obtenida es superior al metal base correspondiente. Esto puede deberse en primer lugar a una mayor homogeneidad de la matriz estudiada, lo cual puede comprobarse en los estudios complementarios de microscopia, junto con la desaparición de la porosidad, la cual disminuye las propiedades mecánicas de cualquier material. Este aumento de la dureza superficial puede proporcionar interesantes mejoras ante el comportamiento frente al desgaste de un material (Nakayama *et al.*, 1996), lo cual resulta muy importante en el campo biomédico al requerir un movimiento de contacto entre distintos componentes. Una resistencia al desgaste relativamente baja conduce a un desgaste excesivo, inestabilidad mecánica y química y aflojamiento del implante (Guleryuz and Cimenoglu, 2005).

Por otro lado, cabe destacar que en general los valores de dureza obtenidos para la zona de fusión superficial descienden a medida que avanzaba la distancia del análisis. Este descenso se atribuirá a la evolución microestructural producida por el tratamiento superficial. El láser se utiliza para inducir la fusión de una fina capa en la superficie del metal que modifica las propiedades superficiales del material debido a la rápida fusión seguida de una rápida solidificación. El contacto íntimo entre la masa fundida y el sustrato sólido provoca una extracción de calor muy rápida durante la solidificación, lo que provoca tasas de enfriamiento muy altas del orden de 105 a 108 K/s (Kurz and Fisher, 1989). Las altas velocidades de enfriamiento a las que está sometida esta capa superficial dan lugar a la formación de diferentes microestructuras a partir del metal base. Por lo tanto, se realiza un análisis de la contribución de varios factores a la dureza de la zona fundida, el cual puede verse en la tabla 7.2. Al

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

ser los valores-P menores que 0,05, se afirma con un nivel de confianza del 95% que los factores estudiados en el análisis tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la dureza de la aleación Ti-Nb-Mo. El tamaño de grano de la capa fundida es analizado y agrupado en 'zona equiaxial' y 'zona columnar' más adelante.

Tabla 7.2. Tabla ANOVA que descompone la variabilidad de la dureza de zona fundida en contribuciones debidas a varios factores.

Análisis de Varianza para Dureza-zonas - Suma de Cuadrados Tipo III

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
COVARIABLES					
Tam grano	3466,42	1	3466,42	21,65	0,0012
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:%Nb-simple	5243,34	3	1747,78	10,91	0,0024
B:Condición refusión	1441,19	2	720,594	4,50	0,0442
RESIDUOS	1441,16	9	160,128		
TOTAL (CORREGIDO)	10204,3	15			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

Las imágenes obtenidas por electrones retrodispersados nos muestran el contraste entre la microestructura de la región con tratamiento superficial y la estructura porosa típica del metal pulvimetalúrgico. Pueden observarse también que los grosores de las capas de fusión superficial son ligeramente distintos unos de otros, causado por la interacción de los distintos parámetros del láser (velocidad, potencia, densidad de energía...). Las transiciones de la morfología de solidificación en la región resuelta fueron analizadas por SEM como se muestra en las micrografías de mayor aumento.

La imagen de la figura 7.7 de la sección transversal de la aleación con fusión superficial por láser permite ver perfectamente las tres zonas en las que dividimos el espécimen: zona fundida por el láser, zona afectada térmicamente (ZAT) y el metal base (MB). En esta imagen se han marcado aproximadamente las diferentes zonas microestructurales, ya que dentro de la zona fundida por láser hay una gran variedad entre las características de los granos y aunque se puede apreciar el crecimiento columnar de los granos, también podemos encontrar granos equiaxiales en la zona columnar. De esta forma, la zona fundida por láser puede dividirse en dos zonas. En primer lugar, una zona de microestructura equiaxial la cual ha experimentado una velocidad de enfriamiento muy rápida ya que es la zona en contacto con el aire. En segundo lugar, una microestructura columnar con granos de 100-250 μm de diámetro la cual ha sufrido una velocidad de enfriamiento algo más lenta por lo que estos granos columnares han nucleado desde la ZAT y crecido verticalmente a través de la zona fundida.

Al mismo tiempo, no existe un límite bien definido entre el metal base y la zona afectada térmicamente, cuya microestructura varía gradualmente con la distancia de la zona fundida por láser. La microestructura de la ZAC consiste en granos equiaxiales poco definidos en los cuales se sigue detectando todavía la presencia de α'' en su interior.

La microestructura de las aleaciones ha podido ser más o menos predicha gracias al porcentaje de molibdeno equivalente, pero sobre todo a la teoría del orbital. Al observar la representación de las distintas aleaciones en el diagrama Bo-Md, según M. Bignon y colaboradores (Bignon *et al.*, 2019), las aleaciones Ti-Nb-Mo quedan muy cerca de una estructura martensítica, siendo posible la precipitación de α'' tras un tratamiento térmico.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

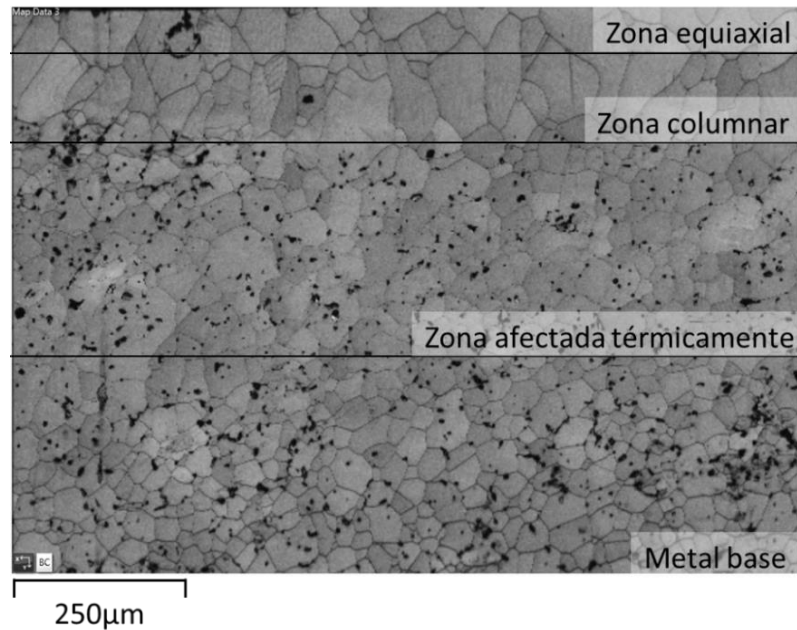


Figura 7.7. Imagen de contraste de bandas para la sección transversal de la aleación Ti7Nb8Mo condición 2 con las distintas zonas microestructurales marcadas.

La nucleación de la fase martensítica crece de forma radial dentro del grano hasta ser bloqueada por el borde de grano. Esto nos da una idea de las dificultades de detección de estas lamelas, ya que se necesitaría un perfecto estado de la superficie junto con un análisis a muchos aumentos en el interior del grano. Como puede verse en los resultados, no se consiguió una buena detección de las lamelas α'' , sino que en las imágenes resultantes aparecían píxeles amarillos al azar. Por este motivo se realizó un estudio a mayores aumentos tratando de encontrar esa estructura lamelar dentro de un grano β . La imagen de color de fases muestra el mismo problema anterior, una distribución de píxeles α'' aparentemente aleatoria. Sin embargo, al observar el mapa de distribución de estos elementos se puede comprobar la formación de estas líneas que serían α'' .

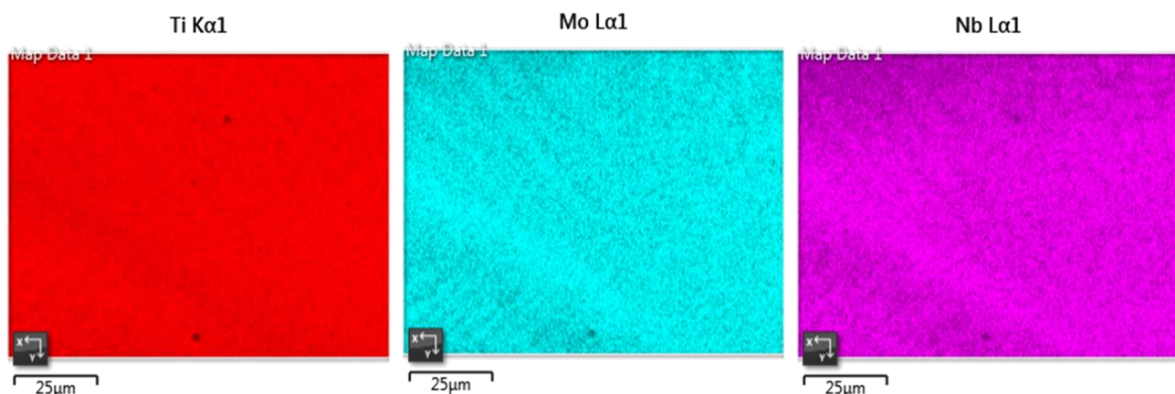


Figura 7.8. Mapa composicional obtenido por microscopía electrónica a x1000 aumentos de la muestra Ti13Nb12Mo condición 2.

Resulta evidente la diferencia microestructural entre la zona fundida, la zona afectada térmicamente y el metal base, pero además es de interés estudiar otra diferencia que puede ser fundamental: la porosidad. En cuanto a la porosidad de la zona afectada térmicamente, se aprecia una diferencia significativa entre las distintas composiciones de las aleaciones; sin embargo, no se produce una influencia considerable por parte de la fusión láser, sino que toda la variabilidad de esta porosidad se

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

debe a la contribución de la composición de la aleación. Esto puede verse a simple vista en la figura 7.9 que nos muestra la distribución de los valores de porosidades hallados mediante análisis de imagen con el software Matlab en función de los factores 'Condición fusión' y '%Nb' para determinar que medias son significativamente diferentes de otras, con lo que podemos ver la influencia del niobio sobre la porosidad de las aleaciones.

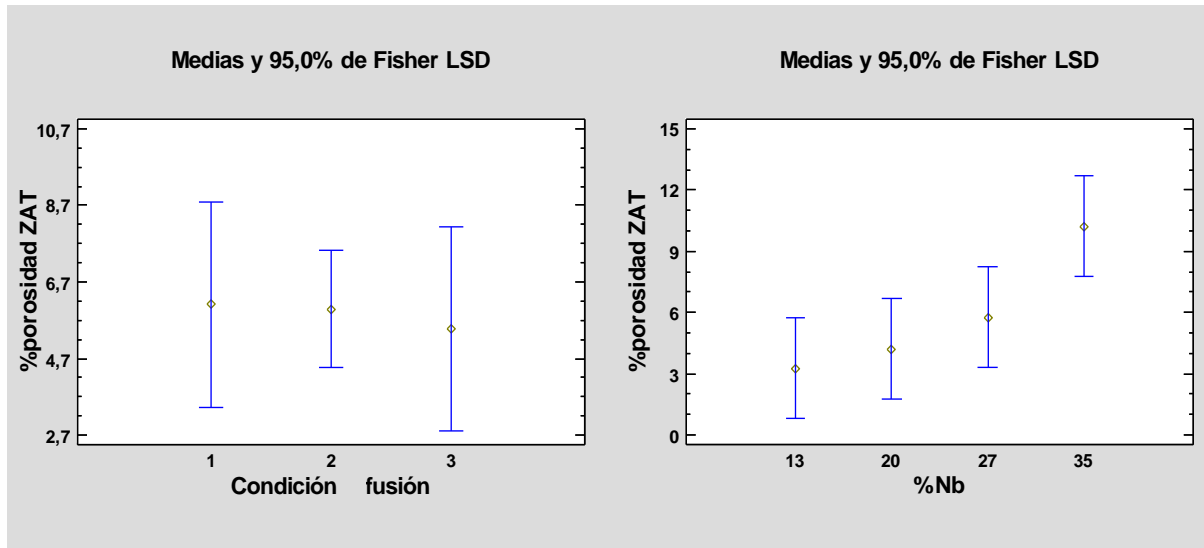


Figura 7.9. Gráfico de medias y dispersión para los valores de la porosidad en la zona afectada térmicamente en función de la condición de fusión y de la composición de la aleación.

Todas estas propiedades anteriores, tanto mecánicas como microestructurales, son determinantes en los dos resultados más importantes de este estudio: el comportamiento en liberación de iones y frente a corrosión. La interacción entre el biomaterial implantado y el tejido circundante permite la difusión de iones y micropartículas, lo que muchas veces se ha relacionado con complicaciones clínicas. Como ya se ha mencionado varias veces en esta memoria, el titanio se oxida espontáneamente creando una capa pasiva cuyas propiedades físicas y químicas son determinantes en la liberación de iones y la velocidad de corrosión (Landolt, 2007). Por eso, en la fase de caracterización química de este trabajo tiene el objetivo de investigar el efecto de las propiedades mecánicas, los cambios en la microestructura producidos por el tratamiento superficial de fusión por láser y las distintas composiciones de las aleaciones Ti-Nb-Mo. Sin embargo, extrapolar conclusiones y comparar con los resultados de la literatura bibliográfica es muy difícil debido a la gran variabilidad en las condiciones experimentales que puede alterar de una forma u otra los resultados de cada ensayo, por lo que los valores obtenidos son útiles únicamente para comparar las muestras de un mismo estudio con las mismas condiciones de ensayo.

La biocompatibilidad de las aleaciones en el entorno médico puede vincularse con parámetros como la cantidad de elementos liberados bajo ciertas condiciones clínicas, ya que esta liberación de material metálico puede producir reacciones alérgicas que se conviertan en graves problemas para el cuerpo humano. Antes de la discusión de los resultados de esta caracterización, cabe destacar que la corrosión y la liberación de iones son dos procesos íntimamente relacionados que en ocasiones no se diferencian correctamente en la literatura científica. Mientras que la corrosión es un proceso electroquímico, en la liberación de iones intervienen procesos que dependen de la aleación en sí junto con

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

las características propias del fluido con el que interacciona. Se recuerda que los componentes de la aleación se han elegido precisamente por no ser citotóxicos, es decir tanto el niobio como el molibdeno presentan interesantes y prometedoras cualidades dentro de la biomedicina (Cremasco *et al.*, 2011).

Conocer la capa de óxido superficial de las aleaciones estudiadas es fundamental para entender de qué manera se han conseguido los resultados obtenidos. Autores como Chelairu *et al.* demuestran que el óxido formado por la aleación Ti-Nb-Mo tiene un mejor comportamiento tanto en liberación de iones como frente a la corrosión que el formado por Ti-Nb o por Ti-Mo (Chelairu *et al.*, 2014). El óxido formado por el niobio en aleaciones Ti-Nb-Mo está reportado por muchos autores por formar óxidos estables como el Nb₂O₅. Por otro lado, el niobio no sólo aumenta la resistencia a la corrosión del titanio con una rápida tasa de repasivación, sino que también muestra una excelente biocompatibilidad (Mohammed, Khan and Siddiquee, 2014)(Olivares-Navarrete *et al.*, 2011). Tanto en los ensayos de liberación de iones como en los ensayos de corrosión, el medio utilizado fue saliva artificial Fusayama modificada, que presenta un pH y una composición perjudicial para la capa pasiva protectora. Compuestos de esta saliva artificial (como, por ejemplo, el fosfato), serán adsorbidos por la capa de óxido TiO₂ e incorporados a la misma (Connor and McQuillan, 1999), modificando y deteriorando su carácter protector. Así mismo, la influencia negativa de los iones flúor en el comportamiento químico del titanio CP y de la aleación Ti6Al4V ya ha sido demostrado por otros autores (Toumelin-Chemla, Rouelle and Burdairon, 1996)(Schiff *et al.*, 2002). Por último, encontramos también en la literatura bibliográfica la susceptibilidad del titanio y sus aleaciones a presentar corrosión por picadura en soluciones fluoradas utilizadas en la limpieza dental (Moreno *et al.*, 2013)(Manam *et al.*, 2017). Esta corrosión por picadura está relacionada con la formación de óxidos de Ti(OH)₂F⁺ hidratados y sales como [TiF₆]²⁻, TiH₂, Na₃Ti₃F₁₄, TiF₄[TiF₆]³⁻ en presencia de HF (Souza *et al.*, 2015).

Hasta la actualidad, la posible toxicidad del titanio es incierta y la información en la bibliografía sobre ella es más bien escasa. En comparación con otros iones metálicos como el Co⁺² o Cr⁺³ (Takeda *et al.*, 1989), el efecto del titanio suele considerarse no citotóxico. Sin embargo, Varios estudios recientes sugieren que, a pesar de la considerada actividad biológica inerte del titanio debido a su rápida oxidación, casos de pacientes con implantes de titanio revelan una serie de efectos adversos asociados con este metal, incluyendo inflamación, dolor, citotoxicidad, alergia a los metales, genotoxicidad, carcinogenicidad y fallo del implante (Wang, Sanderson and Wang, 2007)(Leung *et al.*, 2008)(Chan *et al.*, 2011). Cabe destacar que los implantes fallidos causan una profunda deposición de material en órganos distantes, por lo que es importante conocer el comportamiento en liberación de iones del biomaterial y si es posible, estudiar de qué forma se podría mejorar. Para poder comprender y comparar en cierta medida los resultados obtenidos con los mecanismos del metabolismo humano implicados con la presencia de estos iones en el cuerpo, se han recogido distintos datos nutricionales de población.

Según Schroeder y compañía, las dietas típicas pueden contener aproximadamente 0,3-0,5 mg de titanio. El titanio tomado por vía oral permanece en su mayor parte sin absorber debido a que la rápida oxidación de este metal y de sus iones impide su permeabilidad a través de los sistemas excretores humanos. Concentraciones de titanio que se encuentran generalmente en la orina (aproximadamente 10 µg/L) sugieren una absorción de <5%, suponiendo una ingesta diaria de al menos 300 µg, aunque esta estimación puede ser errónea debido a posibles rutas de excreción no consideradas. Se puede observar que las concentraciones de iones titanio liberado obtenidas se encuentran todas por debajo

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

de los 10 $\mu\text{g/L}$ que contendría la orina humana generalmente. Además, estas concentraciones se producen tras 730 horas de ensayo, que equivalen a 20 años de implantación, por lo que las concentraciones de titanio serían menores gracias a los mecanismos de excreción (Schroeder, Balassa and Tipton, 1963).

En cuanto al niobio, se estima que una dieta que contiene 100 g de proteínas, 250 g de carbohidratos y 100 g de grasa contendrá 620 μg de niobio. Además, el niobio excretado sería también de 620 μg (Schroeder and Balassa, 1965). De esta forma, vemos que a pesar de que las concentraciones de niobio parecían muy altas en un primer momento, adecuando la dieta no resultarían nocivas gracias a los rápidos y eficaces mecanismos de excreción del cuerpo. Cabe destacar el gran interés en realizar un estudio a nivel celular, es decir cultivos celulares sobre las aleaciones Ti-Nb-Mo, para hallar si estos iones pueden tener efectos nocivos localmente.

Por último, se analizan las concentraciones obtenidas de iones de molibdeno. Al ser el molibdeno un elemento químico esencial, no debería ser tan citotóxico como el resto de componentes. La ingesta diaria estimada de molibdeno oscila entre 50 y 126 $\mu\text{g/día}$ (Pennington and Jones, 1987)(Buss and Rose, 1992) y la excreción urinaria se promedia en 69 $\mu\text{g/día}$ (Paschal *et al.*, 1998). Al observar estos datos con los resultados obtenidos en la caracterización química de las aleaciones para este ion, vemos que las concentraciones de molibdeno son realmente bajas, mucho más que la media urinaria, por lo que no deberían existir problemas de toxicidad general.

Para obtener conclusiones contundentes sobre el comportamiento de estas aleaciones al liberar iones, se deben considerar varios factores. Analizamos en primer lugar el área específica. La superficie ensayada es evidentemente proporcional a los iones liberados, por lo que los resultados del ensayo (tabla 6.20) dependen del área específica expuesta al electrolito. De esta forma, para poder comparar las distintas concentraciones obtenidas es necesario dividir el valor correspondiente entre la superficie ensayada de cada una de las muestras. El estado de la superficie de la muestra también será un factor condicionante del ensayo, o lo que es lo mismo: la capa de óxido superficial, el tipo de procesado y el tratamiento posterior de las aleaciones. Dentro de este factor encontramos distintas características ligadas a los procesos de fabricación y tratamientos posteriores de las aleaciones como son la distribución de fases microestructurales o el tamaño de grano. Por último, un factor que ya se ha tenido en cuenta anteriormente, el efecto del líquido en las aleaciones.

Al comparar las distintas concentraciones obtenidas para cada aleación, se debe tener en cuenta que cada superficie contaba con una concentración y una condición de tratamiento superficial distinta, por lo que es importante analizar en qué medida cada factor contribuye a la disminución o aumento de la liberación de iones. Las tablas 7.3, tabla 7.4 y tabla 7.5 nos muestran distintos análisis de varianza para las concentraciones de los iones titanio, niobio y molibdeno obtenidas. Esos análisis nos permiten afirmar un nivel de confianza del 95% que las concentraciones de titanio y molibdeno de cada aleación tiene un efecto estadísticamente significativo sobre la liberación de titanio y la liberación de molibdeno respectivamente. Sin embargo, se puede observar que la liberación de iones de niobio no parece estar relacionada con la cantidad de niobio de la aleación. Por este motivo, se realiza un segundo análisis de la varianza al porcentaje en peso de iones liberados de niobio mostrado en la tabla 7.6. En este análisis, se puede ver el aumento estadísticamente significativo de las concentraciones obtenidas para los iones niobio al incrementar el contenido de niobio, tal como se muestra en la figura 7.10. Podemos observar que las concentraciones del 27% de niobio parecen ser más estables. Las concentraciones

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

normalizadas por el contenido en masa de cada elemento se presentan en la parte derecha de la figura 7.10, dejando ver la tendencia más clara a aumentar la liberación de cada elemento conforme aumenta la cantidad del mismo en la aleación.

Tabla 7.3. Tabla ANOVA que descompone las concentraciones de titanio tras el ensayo de liberación de iones en contribuciones debidas a varios factores.

Análisis de Varianza para Iones Ti - Suma de Cuadrados Tipo III

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
COVARIABLES					
Porosidad superficial	0,284384	1	0,284384	0,69	0,4176
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:%Ti	8,07043	3	2,69014	6,55	0,0043
B:Condición	0,0921881	2	0,046094	0,11	0,8945
RESIDUOS	6,57171	16	0,410732		
TOTAL (CORREGIDO)	22,5044	22			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

Tabla 7.4. Tabla ANOVA que descompone las concentraciones de molibdeno tras el ensayo de liberación de iones en contribuciones debidas a varios factores.

Análisis de Varianza para Iones Mo - Suma de Cuadrados Tipo III

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
COVARIABLES					
Porosidad superficial	0,0213942	1	0,0213942	0,99	0,3341
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:%Mo	0,439207	3	0,146402	6,76	0,0033
B:Condición	0,00460282	2	0,00230141	0,11	0,8997
RESIDUOS	0,367948	17	0,021644		
TOTAL (CORREGIDO)	1,1485	23			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

Tabla 7.5. Tabla ANOVA que descompone las concentraciones de niobio tras el ensayo de liberación de iones en contribuciones debidas a varios factores.

Análisis de Varianza para Iones Nb - Suma de Cuadrados Tipo III

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
COVARIABLES					
Porosidad superficial	42,5779	1	42,5779	0,10	0,7547
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:%Nb	2083,19	3	694,395	1,64	0,2166
B:Condición	476,263	2	238,132	0,56	0,5793
RESIDUOS	7179,59	17	422,329		
TOTAL (CORREGIDO)	9470,85	23			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

Tabla 7.6. Tabla ANOVA que descompone el porcentaje en peso del niobio liberado tras el ensayo de liberación de iones en contribuciones debidas a varios factores.

Análisis de Varianza para %Nb liberado - Suma de Cuadrados Tipo III

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
COVARIABLES					
Porosidad superficial	0,000568127	1	0,000568127	0,44	0,5182
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Condición	0,000265787	2	0,000132893	0,10	0,9037
B:%Nb	0,0567231	3	0,0189077	14,49	0,0001
RESIDUOS	0,0221824	17	0,00130485		
TOTAL (CORREGIDO)	0,129497	23			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Por otro lado, hay que destacar que este ensayo no es ideal. En el entorno fisiológico encontramos proteínas u otras moléculas orgánicas que pueden afectar al comportamiento de los biomateriales implantados (Yu *et al.*, 2015). No obstante, todavía hay mucha incertidumbre alrededor del efecto de las proteínas sobre la superficie metálica del implante. Por ejemplo, el efecto de la albúmina, que es la proteína más abundante en el torrente sanguíneo, ha sido reportado por otros autores como promotor de disminución de la tasa de corrosión en unos casos, y aumento de la tasa de corrosión en otros o incluso inerte (Yu, Addison and Davenport, 2015).

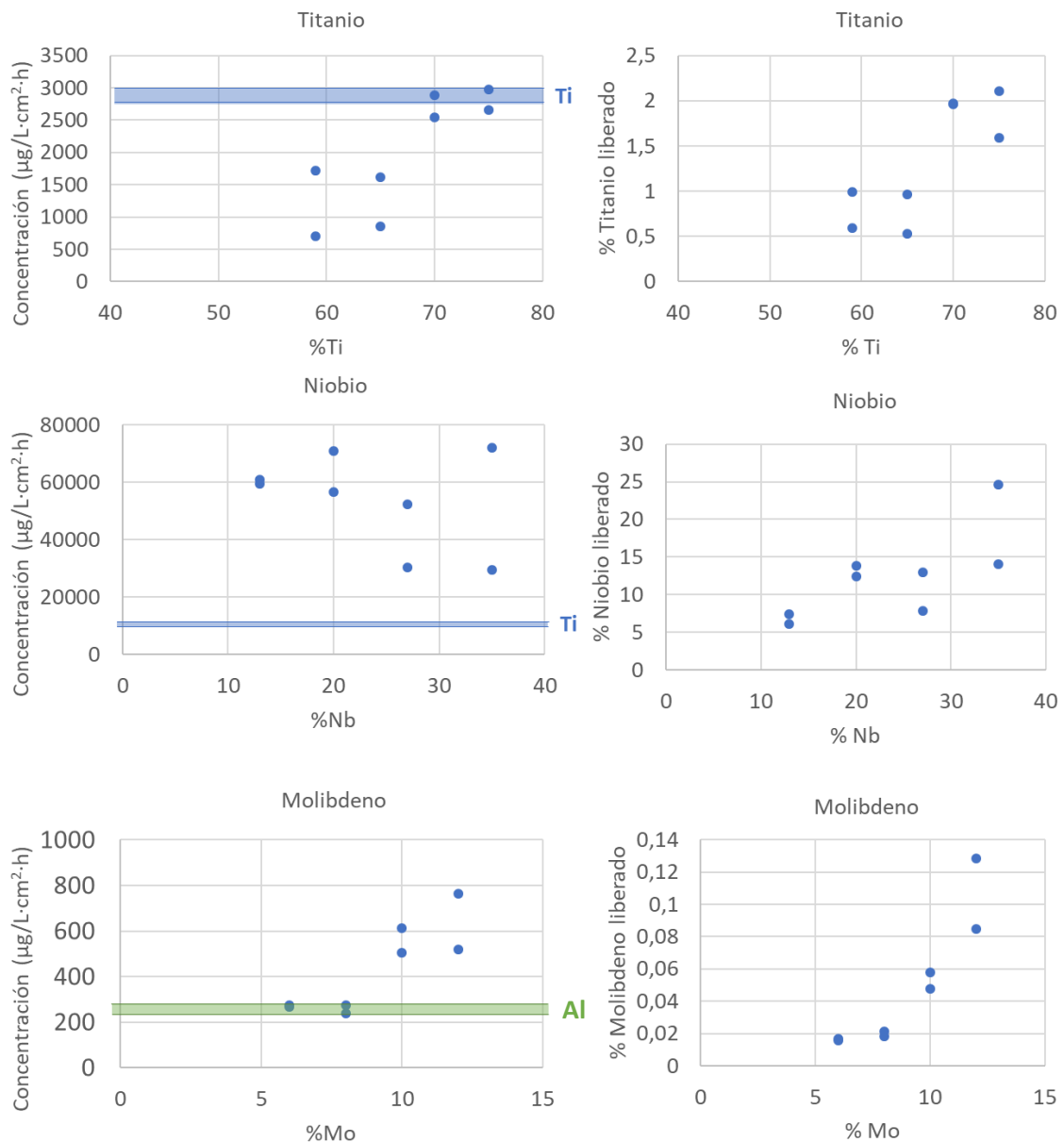


Figura 7.10. Representación gráfica de los valores de liberación de iones obtenidos con respecto a los valores para la aleación Ti6Al4V de forja (izquierda), junto con la representación del porcentaje en peso de los iones liberados para los distintos elementos de la aleación (derecha).

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Finalmente, se tienen en cuenta algunos resultados para la aleación modelo Ti6Al4V en las mismas condiciones de ensayo (Ariadna, 2018). A la hora de comparar estos resultados, se han presentado los valores de las concentraciones finales obtenidas, ya que no se puede conocer con seguridad la velocidad de liberación de cada componente. Podemos ver en la figura 7.10 como se han comparado los valores de la concentración de iones liberados para la aleación Ti6Al4V de forja. Los valores de las concentraciones de titanio se encuentran por debajo en todos los casos, sin embargo, vemos que las concentraciones de niobio son mucho más altas que cualquiera de los componentes liberados de la Ti6Al4V. Como mencionábamos anteriormente, los rápidos mecanismos de excreción de niobio del cuerpo junto al alto valor de la ingesta diaria inocua de niobio podrían permitir en cierta medida estas concentraciones obtenidas. Se concluye pues, que las concentraciones resultantes de los iones metálicos no superan los valores límites perjudiciales y, además, excepto el niobio, son equiparables a las concentraciones obtenidas por la aleación Ti6Al4V. En cuanto al molibdeno, las concentraciones más bajas se encuentran dentro del rango de las concentraciones obtenidas para los iones aluminio, ya que la aleación Ti6Al4V tan solo contiene un 6% de aluminio.

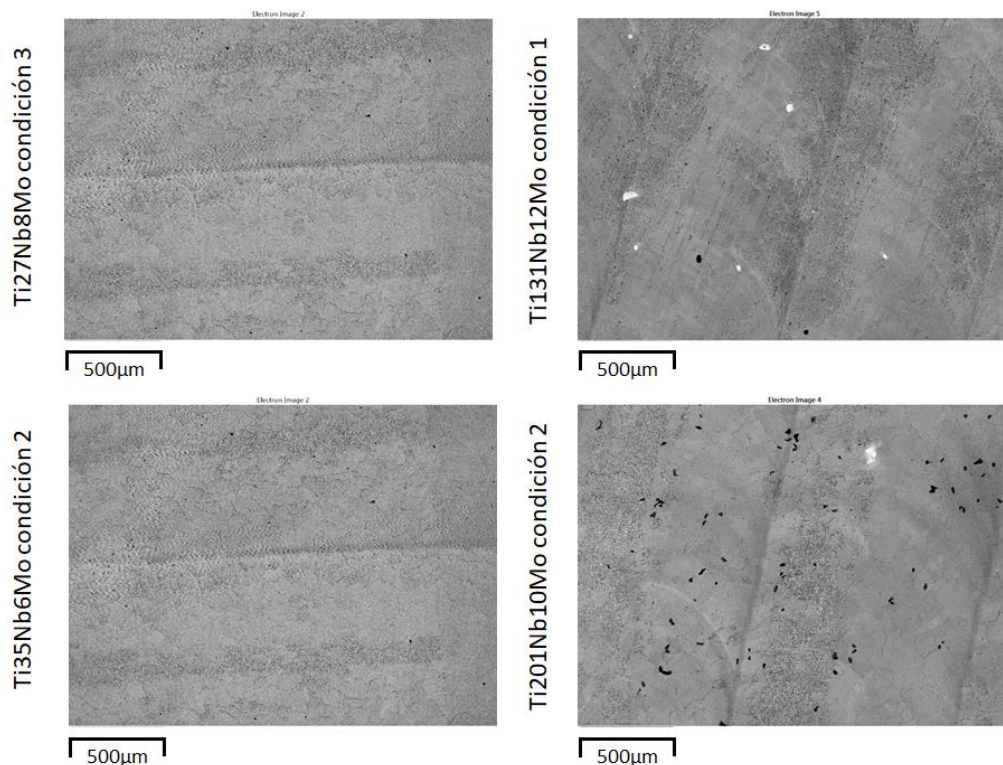


Figura 7.11. Comparativa mediante SEM de las superficies entre las aleaciones Ti27Nb8Mo en su condición 3 y Ti35Nb6Mo en su condición 2, que presentan muy buen comportamiento en liberación de iones, y las aleaciones Ti13Nb12Mo en su condición 1 y Ti20Nb10Mo en su condición 2.

Se puede apreciar que dos de las aleaciones presentan un comportamiento especialmente bueno, concretamente las composiciones de Ti27Nb8Mo condición 3 y Ti35Nb6Mo condición 2. El motivo de estos resultados puede explicarse haciendo una comparación entre las distintas superficies ensayadas, donde podemos ver en la figura 7.11 como las aleaciones que liberaban concentraciones más altas de niobio al electrolito presentaban todavía grandes partículas de niobio sin difundir, mientras que las dos aleaciones mencionadas anteriormente mostraban una superficie mucho más uniforme, sin

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

partículas de niobio ni porosidad superficial. Por este motivo, aunque se requieran posteriores análisis y estudios más detallados (in vitro e in vivo) con distintos tratamientos de las aleaciones o distintos recubrimientos superficiales, queda demostrado el potencial de estas aleaciones para su posible uso biomédico.

Finalmente, la caracterización química se completa mediante la realización de los ensayos de corrosión. Considerando que estas aleaciones se han diseñado mediante el porcentaje en peso de molibdeno equivalente y mediante el diagrama Bo-Md como aleaciones β -Ti, partimos de que este tipo de microestructura exhibe un mejor comportamiento frente a corrosión en comparación con el resto de ellas (Martins Júnior *et al.*, 2018). Al mantener el mismo porcentaje de molibdeno equivalente, puede verse en el diagrama de la figura 4.1 que las aleaciones no se adentraban más en la zona beta, sino que se mantenían en ella. La mayor parte de los autores mantienen que basta con un 10% de molibdeno equivalente para conseguir una estructura completamente betágena, sin embargo, conociendo los problemas de difusión del niobio y los defectos que pudiera provocar la técnica pulvimetalúrgica, es por lo que en este trabajo se decidió utilizar un Mo_{eq} del 15%.

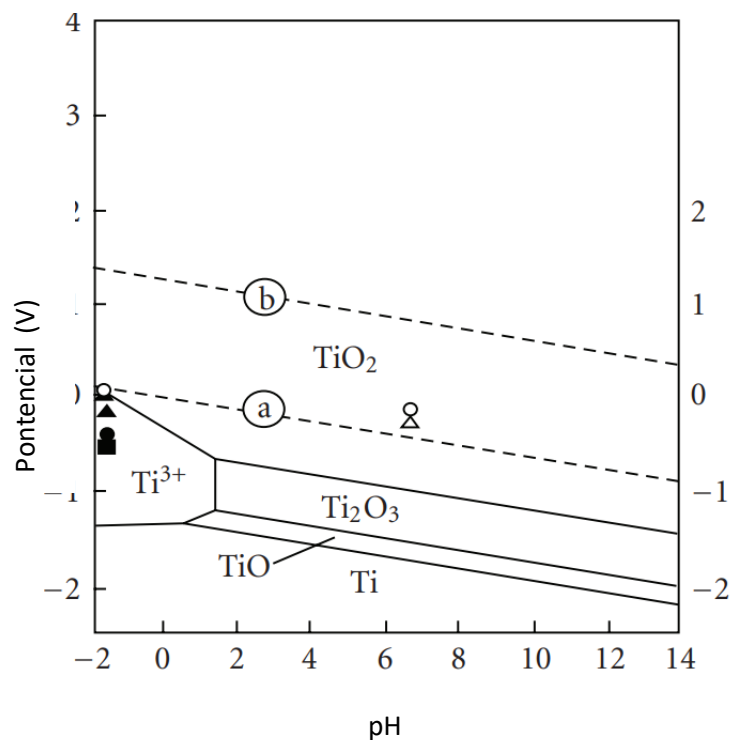


Figura 7.12. Diagrama de Pourbaix del titanio (Rahul *et al.*, 2009).

A parte del diseño microestructural, es interesante analizar el diagrama de Pourbaix del titanio para entender la finalidad de conseguir una aleación con resistencia a la corrosión mejorada a ciertos pHs y potenciales. El diagrama de Pourbaix muestra que el estado termodinámicamente estable del titanio es el anión Ti^{3+} a pH menores a 1,49 dentro del rango de potenciales cercanos al OCP. Con respecto a la capa pasiva de estas aleaciones de titanio, Kolman y Scully han demostrado que una baja velocidad de pasivación, es decir, de formación de TiO_2 , conlleva la producción de Ti^{3+} (Kolman and Scully, 1996). La acumulación de estos iones, aunque no haya nada demostrado, siempre se presenta en fallos de implantes. Por lo tanto, una aleación de titanio mejorada debe mostrar una mayor resistencia a la disolución anódica a pH negativos, así como mejor comportamiento de pasivación-repasivación para

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

limitar la producción de Ti^{3+} en comparación con las aleaciones basadas en titanio disponibles actualmente. Por eso, la estabilidad y velocidad de pasivación que aporta el niobio a la capa pasiva de las aleaciones de titanio hace de él un componente muy importante de las aleaciones biomédicas.

Tabla 7.7. Tabla ANOVA que descompone el valor del OCP en contribuciones debidas a varios factores.

Análisis de Varianza para OCP - Suma de Cuadrados Tipo III

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
COVARIABLES					
Dureza-zonas	0,012914	1	0,012914	5,69	0,0307
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:%- Nb	0,0055603	4	0,00139008	0,61	0,6599
B: Tratamiento superficial	0,0472036	3	0,0157345	6,94	0,0038
RESIDUOS	0,0340253	15	0,00226836		
TOTAL (CORREGIDO)	0,145733	23			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

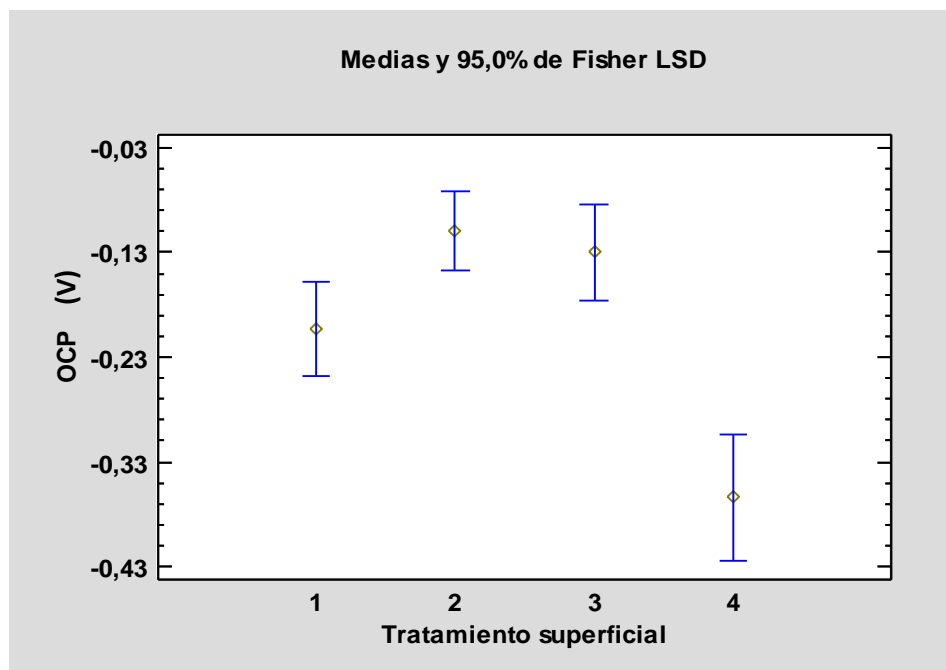


Figura 7.13. Gráfico de medias y dispersión para los valores del OCP y el tratamiento superficial (el valor 4 del tratamiento superficial es ningún tratamiento superficial).

Una forma muy común de comenzar a evaluar el comportamiento frente a la corrosión de diferentes biomateriales son las técnicas potenciodinámicas y potenciostáticas (Cheng and Roscoe, 2005)(Kim *et al.*, 2016). La primera idea sobre el comportamiento frente a la corrosión se consigue observando las curvas de OCP obtenidas. De esta forma, se observa que las aleaciones con fusión superficial por láser presentan un valor más positivo que las aleaciones porosas sin tratamiento superficial. Esto indica que los tratamientos superficiales realizados parecen mejorar el comportamiento a la corrosión de las aleaciones estudiadas. Se aprecia como, a medida que aumenta el contenido de niobio, el comportamiento de las aleaciones parece ser más noble al presentar valores más cercanos a cero. Sin embargo, tras realizar un análisis de la varianza de los valores de OCP obtenidos se comprueba que el contenido de niobio no contribuye a la varianza del OCP de forma estadísticamente significativa, tal

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

como muestra la tabla 7.7. Se llega a la misma conclusión al observar como las desviaciones del OCP se solapan entre ellas en la figura 7.13. En cambio, la dureza superficial de las aleaciones y el tratamiento superficial recibido presentan valores-P menores que 0,05, por lo que se afirma con un nivel de confianza del 95% que los factores estudiados en el análisis tienen un efecto estadísticamente significativo sobre el comportamiento frente a la corrosión de las distintas aleaciones. Viendo estos resultados puede afirmarse que el endurecimiento producido por el tratamiento superficial tiene una contribución positiva al comportamiento de las aleaciones estudiadas.

Los materiales que han sido fabricados por procesos como la pulvimetalurgia que dota a la superficie de los materiales de porosidad superficial, presentan una baja resistencia a la corrosión, lo cual puede conllevar distintos problemas clínicos debido a la disolución pasiva del material (Seah, Thampuran and Teoh, 1998)(Ryan, Pandit and Apatsidis, 2006). Éste es el motivo por el cuál las aleaciones fabricadas por pulvimetalurgia, con una porosidad inherente que reduzca el módulo elástico, junto con un tratamiento de fusión por láser superficial que cierre la porosidad abierta, presentan mucho potencial como implante médico.

La observación de las propias curvas de polarización obtenidas nos ofrece también información sobre el comportamiento a corrosión de las aleaciones. De esta forma, podemos ver en la figura 6.18 que las curvas más cercanas a potenciales más bajos son las aleaciones con tratamiento superficial mientras que las aleaciones con porosidad superficial mayor presentan un comportamiento mucho más inestable. Este comportamiento no resulta extraño, ya que autores como Seah, que estudiaba la resistencia a la corrosión del titanio poroso producido por tecnología pulvimetalúrgica, señalan el riesgo de corrosión por la porosidad y grietas superficiales (Seah, Thampuran and Teoh, 1998). Blackwood estudió la estabilidad de la capa pasiva formada sobre el titanio poroso, llegando a la conclusión de que las muestras porosas presentaban una menor resistencia a la corrosión que el titanio compacto (Blackwood and Chooi, 2002).

De forma más cuantitativa, podemos determinar la resistencia frente a la corrosión de las aleaciones mediante las curvas de polarización obtenidas en la voltametría de barrido lineal. Tal como indicaba la planificación, los valores E_{corr} , I_{corr} , R_p y v_c nos proporcionan la información necesaria para la comparación y análisis de las características frente a corrosión de cada aleación. Al realizar un análisis de la varianza para la resistencia a la polarización, se puede observar en la tabla 7.8 que la variabilidad de la misma se descompone fundamentalmente en si las muestras han sido tratadas superficialmente o no.

Tabla 7.8. Tabla ANOVA que descompone la resistencia de polarización en contribuciones de distintos factores.

Análisis de Varianza para R_p - Suma de Cuadrados Tipo III

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
COVARIABLES					
Densidad corriente	7,02597E11	1	7,02597E11	0,71	0,4094
EFACTOS PRINCIPALES					
A:%Nb	1,64562E12	3	5,4854E11	0,55	0,6512
B:Trat superficial	1,14482E13	1	1,14482E13	11,57	0,0028
RESIDUOS	1,97947E13	20	9,89733E11		
TOTAL (CORREGIDO)	3,82286E13	25			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

La protección que la capa pasiva superficial de cada aleación proporciona se representa mediante el valor de la resistencia a la polarización (R_p). Un valor mayor de R_p , significa una resistencia a la corrosión mayor. Para materiales altamente resistentes a corrosión, la resistencia a la polarización es del orden de $10^6 \Omega$ (Mareci *et al.*, 2007). Los valores obtenidos para R_p (tabla 6.24) muestran que todas las aleaciones con tratamiento superficial serían materiales altamente resistentes a la corrosión, e incluso las aleaciones Ti13Nb12Mo y Ti27Nb8Mo sin tratamiento superficial obtienen resultados del orden de $10^6 \Omega$. Finalmente, si realizamos un análisis de la varianza de la resistencia a la polarización de las muestras con tratamiento superficial, sin tener en cuenta las distintas condiciones del tratamiento superficial, puede verse la influencia estadísticamente significativa que tiene la composición de cada aleación Ti-Nb-Mo junto con la densidad de corriente obtenida en el ensayo potenciodinámico, tal como muestra la tabla 7.9.

Tabla 7.9. Tabla ANOVA que descompone la resistencia a la polarización en contribuciones de distintos factores.

Análisis de Varianza para Res. Polarización - Suma de Cuadrados Tipo III

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
COVARIABLES					
Dens. corriente	8,87424E11	1	8,87424E11	6,10	0,0485
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:%Nb	9,51043E12	4	2,37761E12	16,34	0,0022
RESIDUOS	8,73126E11	6	1,45521E11		
TOTAL (CORREGIDO)	2,82867E13	11			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

Se puede calcular la velocidad de disolución pasiva, observando de nuevo las diferencias entre las aleaciones con y sin tratamiento superficial. La aleación Ti35Nb6Mo porosa sin tratamiento superficial, presenta la mayor velocidad de corrosión con un valor medio de 10,29 $\mu\text{g/año}$, mientras que se contemplan valores mucho más interesantes para implantología en las aleaciones con tratamiento superficial, sobre todo para las Ti27Nb8Mo tanto en su condición 2 como en su condición 3.

El revestimiento pasivo de óxido formado por las aleaciones de titanio en inmersión en una solución acuosa es una bicapa formada por una capa compacta interior y otra capa porosa exterior, tal como ya han indicado otros autores anteriormente (Lavos-Valereto *et al.*, 2004)(Vasilescu *et al.*, 2012). Para interpretar el comportamiento de esta capa, muchos autores utilizan un circuito eléctrico simple para facilitar el análisis. Sin embargo, para demostrar un buen ajuste al modelo eléctrico, se ha buscado un valor de chi-cuadrado (χ^2) menor a 10^{-3} y tan solo se obtuvo mediante el circuito compuesto que simula la doble capa porosa. De esta forma, se consiguen modelar los efectos presentes en la doble capa de óxido de las muestras estudiadas.

De acuerdo con los ajustes obtenidos para el circuito que simula la doble capa porosa, la capa compacta interna presenta una resistencia ($R_{1\text{film}}$) significativamente mayor que los valores asociados a la capa porosa externa (R_{ct}). Seguidamente, el ajuste 'n' se atribuye a la desigualdad y falta de homogeneidad en la superficie. De esta manera, observamos que el ajuste del exponente n_{film} presenta valores cercanos a 1, por lo que el componente CPE_{film} presenta un comportamiento similar al de un condensador puro. Al contrario que n_{film} , el exponente n_{dl} presenta unos valores menores, siendo el comportamiento del componente CPE_{dl} menos capacitivo debido a una heterogeneidad mayor en la capa porosa externa. Con estos valores podemos saber que la protección superficial principal se debe a la capa compacta interna y que, en la capa externa de algunas de las aleaciones,

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

con los coeficientes ndl demasiado bajos, puede estar produciéndose un proceso de disolución de la capa pasiva.

Tal como expone Greene, el grosor de la película pasiva viene dado por la ecuación (7.1) en la cual d es el espesor de la película, ϵ la constante dieléctrica, ϵ_0 , la permitividad del espacio libre y C es la capacitancia de la película pasiva. Para simplificar cálculos, se considera $1/C$ como parámetro comparativo entre los distintos espesores obtenidos, ya que este valor es directamente proporcional al grosor de la capa pasiva (Greene, 2005).

$$d = \frac{\epsilon\epsilon_0}{C} \quad (7.1)$$

Consecuentemente, podemos comparar el grosor de las capas pasivas formadas. Evaluando los resultados de $1/CPE_{dl}$ y $1/CPE_{film}$ para las diferentes aleaciones, concluyéndose que las aleaciones Ti27Nb8Mo en su condición 3 y Ti35Nb6M en su condición 3 presentan un grosor mucho mayor de la capa interna porosa, de forma que podría decirse que ofrecen unos resultados prometedores en cuanto al comportamiento frente a la corrosión. Merece la pena señalar que CPE_{film} y C_{dl} , exceptuando alguna muestra ya sea por peor ajuste o peor comportamiento durante el ensayo, tienen valores más o menos cercanos en algunos casos, siendo superior el valor de C_{dl} en muchos otros. En este caso, destacamos que cuanto menor sea la capacidad de la capa pasiva, mayor el espesor de esta capa, siendo menos compacta y con más probabilidad de presentar disolución activa. Así vemos que los valores de C_{dl} para algunas aleaciones, sobre todo las porosas, pero también otras como Ti20Nb10Mo en su condición 1, presentan riesgo a la disolución pasiva.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos para el modelo de comportamiento de la capa pasiva, puede relacionarse la presencia de una capa porosa de óxido con una buena capacidad de osteointegración a la presencia de esa capa porosa externa. Al implantarse una aleación de titanio, las cabe la posibilidad de que las células ocupen esos poros de la película pasiva, favoreciendo la adhesión entre el hueso y el implante. Esta suposición es debida a que la integración de la aleación en el cuerpo, la llamada anclaje del implante, ha resultado ser más más eficaz debido a un espacio de contacto aumentado y no uniforme (Li *et al.*, 2004).

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

8. CONCLUSIONES

- Se han conseguido obtener las aleaciones Ti-Nb-Mo por pulvimetalurgia convencional, a las cuales se les ha aplicado un tratamiento de fusión superficial por láser adecuadamente. Se han podido estudiar las diferentes características mecánicas, microestructurales y químicas, evaluando los efectos producidos por la modificación superficial de las aleaciones con datos cuantitativos.
- El diseño previo mediante la ecuación de Molchanova y el diagrama Bo-Md ha mostrado conseguir en todos los casos una microestructura de fase β . De esta forma, se han planteado cuatro aleaciones con diferentes contenidos en peso de aleantes: 5%Ti-13%Nb-12%Mo, 70%Ti-20%Nb-10%Mo, 65%Ti-27%Nb-8%Mo y 60%Ti-35%Nb-6%Mo. Y así se han conseguido obtener las aleaciones Ti-Nb-Mo por pulvimetalurgia convencional con unas propiedades adecuadas.
- Se ha estudiado la fusión superficial de las aleaciones Ti-Nb-Mo y los diferentes parámetros de fusión por láser, observando la distribución y homogeneidad de los cordones resultantes, y finalmente, analizando la microestructura obtenida por las condiciones de fusión más adecuadas. Se han encontrado dos condiciones de fusión superficial adecuadas para cada una de las aleaciones con las cuales se consigue reducir la porosidad superficial desde un 20% hasta un 60%.
- Los resultados obtenidos han mostrado en todos los casos, superficies más homogéneas con una porosidad superficial mayormente cerrada. La fase principalmente obtenida es la fase β , con un leve porcentaje de transformación a martensita α'' , fundamentalmente en la zona fundida. Las técnicas utilizadas no han conseguido mostrar la estructura en láminas típica de esta transformación martensítica debido a su complejidad y necesidad de mayor resolución de lo que es capaz la técnica EBSD. Las imágenes obtenidas mediante microscopía óptica y microscopía electrónica han aclarado las características microestructurales de las aleaciones estudiadas, permitiendo dividir la superficie transversal del material en zona fundida, zona afectada por el calor y metal base.
- Las aleaciones se han estudiado aplicando los ensayos de flexión a tres puntos, microdureza, Sonelastic® y ultrasonidos. El estudio de microdureza muestra las diferencias creadas por el tratamiento superficial, con valores cercanos a 300HV en la zona endurecida por el tratamiento y valores más bajos, dependiendo de cada aleación, en el metal base. La aleación Ti20Nb10Mo en su condición 2 presentaba la mayor dureza de la capa fundida, al rededor a los 350HV. El módulo elástico de las muestras con fusión superficial se ve reducido en torno a

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

un 10% en comparación con las muestras sin tratamiento de fusión por láser. Además, el módulo de elasticidad se reduce con el contenido de niobio, pasando de tener 77 GPa para la aleación Ti13Nb12Mo en su condición 1 a 64 GPa para la aleación Ti36Nb6Mo en su condición 3.

- Los ensayos tanto de liberación de iones como de corrosión se han realizado a 37 °C en saliva artificial, simulando un entorno fisiológico en el caso de implante dental. Las concentraciones registradas para el ensayo de liberación de iones muestran una liberación excesiva de niobio (el 90% de los iones detectados eran niobio), sin embargo, ésta se encuentra por debajo del límite fisiológico gracias a los sistemas metabólicos corporales de eliminación de este metal. Las curvas obtenidas de OCP y de polarización de las aleaciones remarcan el comportamiento superior frente a corrosión de las aleaciones con tratamiento superficial de fusión por láser, pasando de valores alrededor de -0,40V para las muestras porosas a -0,15V para las muestras tratadas superficialmente. Por último, la espectroscopía de impedancia electroquímica completa los resultados obtenidos en esta caracterización química sobre el comportamiento de la capa pasiva de los materiales y, por tanto, sobre su biocompatibilidad. Se concluye que todas las aleaciones estudiadas tienen un gran potencial en el campo de la medicina, en concreto las aleaciones Ti27Nb8Mo y Ti35Nb6Mo pulvimetalúrgicas con posterior tratamiento de superficial de fusión por láser.
- Para finalizar, como última conclusión se resalta que, aunque la caracterización química de las muestras es determinante para evaluar el posible aporte de un material al ámbito biomédico, el estudio de estas aleaciones se deberá completar hasta constituir un fundamento decisivo para su aplicación como prótesis o implante. En estas líneas futuras se incluyen: un estudio más exhaustivo de la aparición de martensita α'' mediante un método que permita más resolución, revisión y/o repetición de los ensayos de corrosión y, lo más importante, este estudio debería profundizarse con una caracterización biológica in vitro y, conforme a los resultados, podrían plantearse estudios in vivo.

9. BIBLIOGRAFÍA

- Abdel-Hady, M., Hinoshita, K. and Morinaga, M. (2006) 'General approach to phase stability and elastic properties of β -type Ti-alloys using electronic parameters', *Scripta Materialia*, 55(5), pp. 477–480. doi: 10.1016/j.scriptamat.2006.04.022.
- Al-Zain, Y. *et al.* (2010) 'Shape memory properties of Ti-Nb-Mo biomedical alloys', *Acta Materialia*. Acta Materialia Inc., 58(12), pp. 4212–4223. doi: 10.1016/j.actamat.2010.04.013.
- De Almeida, L. H. *et al.* (2015) 'Corrosion resistance of aged Ti-Mo-Nb alloys for biomedical applications', *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier B.V., 615(S1), pp. S666–S669. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.01.173.
- Amigó, V. (2016) 'Módulo 5. Biometales Unidad 5 . 3 Aleaciones de titanio Titanio'.
- Ariadna (2018) 'Aplicación biomédica del Ti6Al4V obtenido por fabricación aditiva', Universidad de Valencia.
- ASTM F67 (2006) 'Standard specification for unalloyed titanium, for surgical implant applications', *ASTM International*, pp. 1–5. doi: 10.1520/F0067-06.
- Bai, Y. *et al.* (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*. Elsevier B.V., 59, pp. 565–576. doi: 10.1016/j.msec.2015.10.062.
- Bania, P. J. (1994) 'Beta titanium alloys and their role in the titanium industry', *Jom*, 46(7), pp. 16–19. doi: 10.1007/BF03220742.
- Biesiekierski, A. *et al.* (2012) 'A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys', *Acta Biomaterialia*. Acta Materialia Inc., 8(5), pp. 1661–1669. doi: 10.1016/j.actbio.2012.01.018.
- Bignon, M. *et al.* (2019) 'Modelling martensitic transformation in titanium alloys: The influence of temperature and deformation', *Materialia*, 7, p. 100382. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100382>.
- Bisquert, J. *et al.* (1998) 'Impedance of constant phase element (CPE)-blocked diffusion in film electrodes', *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 452(2), pp. 229–234. doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(98\)00115-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(98)00115-6).
- Blackwood, D. and Chooi, S. K. M. (2002) 'Stability of protective oxide films formed on a porous titanium', *Corrosion Science*, 44, pp. 395–405. doi: 10.1016/S0010-938X(01)00080-4.
- Bolzoni, L. *et al.* (2012) 'Mechanical behaviour of pressed and sintered titanium alloys obtained from master alloy addition powders', *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 15, pp. 33–45. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.05.019>.
- Bolzoni, L. and Gordo, E. (2017) 'Materials Science & Engineering A Quantifying the properties of low-cost powder metallurgy titanium alloys', *Materials Science & Engineering A*. Elsevier, 687(December

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

2016), pp. 47–53. doi: 10.1016/j.msea.2017.01.049.

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

Buss, D. H. and Rose, H. J. (1992) 'Dietary intake of nutrient trace elements', *Food Chemistry*, 43(3), pp. 209–212. doi: [https://doi.org/10.1016/0308-8146\(92\)90175-2](https://doi.org/10.1016/0308-8146(92)90175-2).

Chan, E. *et al.* (2011) 'Influence of Metal Ions on Human Lymphocytes and the Generation of Titanium-Specific T-Lymphocytes', *Journal of Applied Biomaterials and Biomechanics*, 9(2), pp. 137–143. doi: 10.5301/JABB.2011.8567.

Chaves, J. M. *et al.* (2015) 'Influence of phase transformations on dynamical elastic modulus and anelasticity of beta Ti-Nb-Fe alloys for biomedical applications', *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 46, pp. 184–196. doi: 10.1016/j.jmbbm.2015.02.030.

Chelariu, R. *et al.* (2014) 'Metastable beta Ti-Nb-Mo alloys with improved corrosion resistance in saline solution', *Electrochimica Acta*. Elsevier Ltd, 137, pp. 280–289. doi: 10.1016/j.electacta.2014.06.021.

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

Connor, P. A. and McQuillan, A. J. (1999) 'Phosphate Adsorption onto TiO₂ from Aqueous Solutions: An in Situ Internal Reflection Infrared Spectroscopic Study', *Langmuir*, 15(7), pp. 2916–2921. doi: 10.1021/LA980894P.

Cremasco, A. *et al.* (2011) 'Effects of alloying elements on the cytotoxic response of titanium alloys', *Materials Science and Engineering C*. Elsevier B.V., 31(5), pp. 833–839. doi: 10.1016/j.msec.2010.12.013.

Cunha, A. *et al.* (2016) 'Femtosecond laser surface texturing of titanium as a method to reduce the adhesion of Staphylococcus aureus and biofilm formation', *Applied Surface Science*. Elsevier B.V., 360, pp. 485–493. doi: 10.1016/j.apsusc.2015.10.102.

Davidson, J. A. *et al.* (1994) 'New surface-hardened, low-modulus, corrosion-resistant ti-13nb-13zr alloy for total hip arthroplasty', *Bio-Medical Materials and Engineering*, 4(3), pp. 231–243. doi: 10.3233/BME-1994-4310.

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

Dunn, A. *et al.* (2016) 'Applied Surface Science Comment on “ Nanosecond laser textured superhydrophobic metallic surfaces and their chemical sensing applications ” by Duong V. Ta', *Applied Surface Science*. Elsevier B.V., 379, pp. 111–113. doi: 10.1016/j.apsusc.2016.04.056.

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

Froes, F. H. *et al.* (2004) 'The technologies of titanium powder metallurgy', *Jom*, 56(11), pp. 46–48. doi: 10.1007/s11837-004-0252-x.

Geetha, M. *et al.* (2009) 'Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review', *Progress in Materials Science*, 54(3), pp. 397–425. doi: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>.

Ghosh, A. and Hamilton, C. (1986) 'Superplastic forming and diffusion bonding of titanium alloys', *Net*

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Shape Technology in Aerospace ..., 36(2), pp. 153–177. doi: 10.1002/9780470686652.eae223.

Gomes, C. C. *et al.* (2011) 'Assessment of the genetic risks of a metallic alloy used in medical implants', 121, pp. 116–121.

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

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

Guleryuz, H. and Cimenoglu, H. (2005) 'Surface modification of a Ti–6Al–4V alloy by thermal oxidation', *Surface and Coatings Technology*, 192(2), pp. 164–170. doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.05.018>.

Guo, S. *et al.* (2015) 'A metastable β -type Ti-Nb binary alloy with low modulus and high strength', *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier B.V., 644, pp. 411–415. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.05.071.

Helth, A. *et al.* (2017) 'Effect of thermomechanical processing on the mechanical biofunctionality of a low modulus Ti-40Nb alloy', *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. Elsevier, 65, pp. 137–150. doi: 10.1016/j.jmbbm.2016.08.017.

Ho, W. F., Ju, C. P. and Chern Lin, J. H. (1999) 'Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys', *Biomaterials*, 20(22), pp. 2115–2122. doi: 10.1016/S0142-9612(99)00114-3.

Hon, Y.-H., Wang, J.-Y. and Pan, Y.-N. (2003) 'Composition/Phase Structure and Properties of Titanium-Niobium Alloys', *Materials Transactions*, 44(11), pp. 2384–2390. doi: 10.2320/matertrans.44.2384.

Igharo, M. and Wood, J. V (1985) 'Compaction and sintering phenomena in titanium-nickel shape memory alloys', 28(3).

Ikehata, H. *et al.* (2004) 'First-principles calculations for development of low elastic modulus Ti alloys', *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 70(17), pp. 1–8. doi: 10.1103/PhysRevB.70.174113.

Inamura, T. *et al.* (2005) 'Mechanical properties of Ti-Nb biomedical shape memory alloys containing Ge or Ga', *Materials Science and Engineering C*, 25(3), pp. 426–432. doi: 10.1016/j.msec.2005.01.025.

Karam, R. (2015) Faculdade de engenharia mecânica de la Universidade de Campinas, SP, BR.

Kasemo, B. (1983) *Biocompatibility of titanium Surface science aspects*. Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden.

Kim, J. *et al.* (2016) 'Effect of manganese on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of titanium alloys', 180, pp. 341–348.

Kolman, D. G. and Scully, J. R. (1996) 'On the Repassivation Behavior of High-Purity Titanium and Selected α , β , and $\beta + \alpha$ Titanium Alloys in Aqueous Chloride Solutions', *Journal of the Electrochemical Society*. The Electrochemical Society, 143(6), pp. 1847–1860.

Kumar, S. and Narayanan, T. S. N. S. (2008) 'Corrosion behaviour of Ti-15Mo alloy for dental implant applications', *Journal of Dentistry*, 36(7), pp. 500–507. doi: 10.1016/j.jdent.2008.03.007.

Kurz, W. and Fisher, D. J. (1989) *Fundamentals of Solidification Third Edition*.

Landolt, D. (2007) *Corrosion and surface chemistry of metals*, *Materials Today*. doi: 10.1016/S1369-7021(07)70081-0.

Langlade, C. *et al.* (1998) 'Surface modification and tribological behaviour of titanium and titanium alloys after YAG-laser treatments', *Surface and Coatings Technology*, 100–101(1–3), pp. 383–387. doi:

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

10.1016/S0257-8972(97)00653-1.

Lavos-Valereto, I. C. *et al.* (2004) 'Electrochemical impedance spectroscopy characterization of passive film formed on implant Ti-6Al-7Nb alloy in Hank's solution', *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 15(1), pp. 55–59. doi: 10.1023/B:JMSM.0000010097.86245.74.

Lee, C. M., Ju, C. P. and Lin, J. H. C. (2002) 'Structure property relationship of cast Ti-Nb alloys', pp. 314–322.

Leung, S. W. *et al.* (2008) 'Exposure to titanium dioxide and other metallic oxide nanoparticles induces cytotoxicity on human neural cells and fibroblasts', *International Journal of Nanomedicine*, 3(4), p. 533. doi: 10.2147/IJN.S3234.

Li, L. *et al.* (2004) 'Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation', *Biomaterials*, 25(14), pp. 2867–2875. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.09.048>.

Li, S. *et al.* (2005) 'Effect of Nb on Microstructural Characteristics of Ti-Nb-Ta-Zr Alloy for Biomedical Applications', *Materials Transactions*, 43(12), pp. 2964–2969. doi: 10.2320/matertrans.43.2964.

Long, M. and Rack, H. J. (1998) 'Titanium alloys in total joint replacement — a materials science perspective', 19.

Lütjering, G. and Williams, J. C. (2007) '2. Fundamental Aspects', in *Titanium*. Springer US, p. 38.

Málek, J. *et al.* (2012) 'The influence of chemical composition and thermo-mechanical treatment on Ti-Nb-Ta-Zr alloys', *Materials and Design*, 35, pp. 731–740. doi: 10.1016/j.matdes.2011.10.030.

Manam, N. S. *et al.* (2017) 'Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review', *Journal of Alloys and Compounds*, 701, pp. 698–715. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.196>.

Mareci, D. *et al.* (2007) 'Electrochemical characteristics of titanium based biomaterials in artificial saliva', *Materials and Corrosion*, 58(11), pp. 848–856. doi: 10.1002/maco.200704065.

Martins Júnior, J. R. S. *et al.* (2018) 'Preparation and characterization of alloys of the Ti-15Mo-Nb system for biomedical applications', *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, 106(2), pp. 639–648. doi: 10.1002/jbm.b.33868.

Mohammed, M. T., Khan, Z. A. and Siddiquee, A. N. (2014) 'Surface Modifications of Titanium Materials for developing Corrosion Behavior in Human Body Environment: A Review', *Procedia Materials Science*, 6, pp. 1610–1618. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.07.144>.

Moreno, J. M. C. *et al.* (2013) 'Surface analysis and electrochemical behavior of Ti-20Zr alloy in simulated physiological fluids', *Materials Science and Engineering: B*, 178(18), pp. 1195–1204. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2013.07.006>.

Morinaga, M. and Yukawa, H. (1997) 'Alloy design with the aid of molecular orbital method', *Bulletin of Materials Science*, 20(6), pp. 805–815. doi: 10.1007/BF02747420.

Nakayama, T. *et al.* (1996) 'Surface finishing technologies for improving wear resistance of titanium', *Metals and Technology(Japan)(Japan)*, 66(11), pp. 60–63.

Niinomi, M. (1998) 'Mechanical properties of biomedical titanium alloys', 243, pp. 231–236.

Niinomi, M. (2002) 'Recent metallic materials for biomedical applications', *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33(3), p. 477. doi: 10.1007/s11661-002-0109-2.

Niinomi, M. (2008) 'Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications', *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. doi: 10.1016/j.jmbbm.2007.07.001.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Oh, I.-H. *et al.* (2003) 'Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering', *Scripta Materialia*, 49(12), pp. 1197–1202. doi: 10.1016/j.scriptamat.2003.08.018.

Okazaki, Y. *et al.* (1993) 'Effect of Alloying Elements on Mechanical Properties of Titanium Alloys for Medical Implants', *Materials Transactions, JIM*, pp. 1217–1222. doi: 10.2320/matertrans1989.34.1217.

Olivares-Navarrete, R. *et al.* (2011) 'Biocompatibility of Niobium Coatings', *Coatings*, 1(1), pp. 72–87. doi: 10.3390/coatings1010072.

Oliveira, N. T. C. *et al.* (2007) 'Development of Ti-Mo alloys for biomedical applications: Microstructure and electrochemical characterization', *Materials Science and Engineering A*, 452–453, pp. 727–731. doi: 10.1016/j.msea.2006.11.061.

Oliveira, N. T. C. and Guastaldi, A. C. (2009) 'Electrochemical stability and corrosion resistance of Ti-Mo alloys for biomedical applications', *Acta Biomaterialia*. Acta Materialia Inc., 5(1), pp. 399–405. doi: 10.1016/j.actbio.2008.07.010.

Paschal, D. C. *et al.* (1998) 'Trace Metals in Urine of United States Residents: Reference Range Concentrations', *Environmental Research*, 76(1), pp. 53–59. doi: <https://doi.org/10.1006/enrs.1997.3793>.

Pennington, J. A. and Jones, J. W. (1987) 'Molybdenum, nickel, cobalt, vanadium, and strontium in total diets', *Journal of the American Dietetic Association*, 87(12), p. 1644–1650. Available at: <http://europepmc.org/abstract/MED/3680822>.

Pilz, S. *et al.* (2018) 'Thermomechanical processing of In-containing β -type Ti-Nb alloys', *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. Elsevier Ltd, 79(August 2017), pp. 283–291. doi: 10.1016/j.jmbbm.2017.12.028.

Ping, D. H., Mitarai, Y. and Yin, F. X. (2005) 'Microstructure and shape memory behavior of a Ti-30Nb-3Pd alloy', *Scripta Materialia*, 52(12), pp. 1287–1291. doi: 10.1016/j.scriptamat.2005.02.029.

Polmear, I. *et al.* (2017) *Titanium Alloys, Light Alloys*. doi: 10.1016/B978-0-08-099431-4.00007-5.

Prasad, S. *et al.* (2015) 'Biomaterial properties of titanium in dentistry', *Journal of Oral Biosciences*. Elsevier, 57(4), pp. 192–199. doi: 10.1016/j.job.2015.08.001.

Qian, M., Schaffer, G. B. and Bettles, C. J. (2010) *Sintering of titanium and its alloys, Sintering of Advanced Materials*. doi: 10.1533/9781845699949.3.324.

Rae, T. (1985) 'The biological response to titanium and titanium-aluminium-vanadium alloy particles', *Biomaterials*, 7, pp. 30–36.

Rahul, B. *et al.* (2009) 'Electrochemical Behavior of Titanium and Its Alloys as Dental Implants in Normal Saline', *Research Letters in Physical Chemistry*, 2009. doi: 10.1155/2009/574359.

Randles, J. E. B. (1947) 'KINETICS OF RAPID ELECTRODE REACTIONS'. doi: 10.1039/DF9470100011.

Ryan, G., Pandit, A. and Apatsidis, D. P. (2006) 'Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications', *Biomaterials*, 27(13), pp. 2651–2670. doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.12.002.

Sampath, S. A. (1992) 'Release and excretion of metal in patients who have a total hip-replacement component made of titanium-base alloy.', *JBJS*, 74(9). Available at: https://journals.lww.com/jbjsjournal/subjects/Hip/Fulltext/1992/74090/Release_and_excretion_of_metal_in_patients_who.21.aspx.

Schiff, N. *et al.* (2002) 'Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

its alloys', 23, pp. 1995–2002.

Schroeder, H. A. and Balassa, J. J. (1965) 'Abnormal trace metals in man: Niobium', *Journal of Chronic Diseases*. Elsevier, 18(3), pp. 229–241. doi: 10.1016/0021-9681(65)90150-5.

Schroeder, H. A., Balassa, J. J. and Tipton, I. H. (1963) 'Abnormal trace metals in man: Titanium', *Journal of Chronic Diseases*. Elsevier, 16(1), pp. 55–69. doi: 10.1016/0021-9681(63)90019-5.

Seah, K. H. W., Thampuran, R. and Teoh, S. H. (1998) 'The influence of pore morphology on corrosion', *Corrosion Science*, 40(4–5), pp. 547–556. doi: 10.1016/S0010-938X(97)00152-2.

Souza, J. C. M. *et al.* (2015) 'Wear and Corrosion Interactions on Titanium in Oral Environment: Literature Review', *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 1(2), p. 13. doi: 10.1007/s40735-015-0013-0.

Sumner, D. R. and Galante, J. O. (1992) 'Determinants of stress shielding: design versus materials versus interface.', *Clinical orthopaedics and related research*. United States, (274), pp. 202–212.

Sun, Z. *et al.* (2003) 'Effect of laser surface remelting on the corrosion behavior of commercially pure titanium sheet', *Materials Science and Engineering A*, 345(1–2), pp. 293–300. doi: 10.1016/S0921-5093(02)00477-X.

Takeda, S. *et al.* (1989) 'Cytotoxicity of pure metals', *Shika zairyo, kikai = Journal of the Japanese Society for Dental Materials and Devices*. Japan, 8(5), pp. 648–652.

Toumelin-Chemla, F., Rouelle, F. and Burdairon, G. (1996) 'Corrosive properties of fluoride-containing odontologic gels against titanium', *Journal of Dentistry*, 24(1), pp. 109–115. doi: [https://doi.org/10.1016/0300-5712\(95\)00033-X](https://doi.org/10.1016/0300-5712(95)00033-X).

Vasilescu, C. *et al.* (2012) 'Surface analysis and corrosion resistance of a new titanium base alloy in simulated body fluids', *Corrosion Science*. Elsevier Ltd, 65, pp. 431–440. doi: 10.1016/j.corsci.2012.08.042.

Wang *et al.* (2017) 'Effect of Nb content on microstructure, property and in vitro apatite-forming capability of Ti-Nb alloys fabricated via selective laser melting', *Materials and Design*. Elsevier Ltd, 126, pp. 268–277. doi: 10.1016/j.matdes.2017.04.026.

Wang, H. T. *et al.* (2010) 'Titanium and Titanium Alloy via Sintering of TiH₂', *Key Engineering Materials*, 436, pp. 157–163. doi: 10.4028/www.scientific.net/kem.436.157.

Wang, J. J., Sanderson, B. J. S. and Wang, H. (2007) 'Cyto- and genotoxicity of ultrafine TiO₂ particles in cultured human lymphoblastoid cells', *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 628(2), pp. 99–106. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2006.12.003>.

Wei, Q. *et al.* (2011) 'Influence of oxygen content on microstructure and mechanical properties of Ti-Nb-Ta-Zr alloy', *Materials and Design*. Elsevier Ltd, 32(5), pp. 2934–2939. doi: 10.1016/j.matdes.2010.11.049.

Yerokhin, A. L. *et al.* (2000) 'Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti . 6Al . 4V alloy'.

Young, G. M. and Nesbitt, H. W. (2012) 'Processes controlling the distribution of Ti and Al in weathering profiles, siliciclastic sediments and sedimentary rocks', *Journal of Sedimentary Research*, 68(3), pp. 448–455. doi: 10.2110/jsr.68.448.

Yu, F. *et al.* (2015) 'Lipopolysaccharide inhibits or accelerates biomedical titanium corrosion depending on environmental acidity', *International journal of oral science*. Nature Publishing Group, 7(3), pp. 179–186. doi: 10.1038/ijos.2014.76.

Yu, F., Addison, O. and Davenport, A. J. (2015) 'A synergistic effect of albumin and H₂O₂ accelerates

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

corrosion of Ti6Al4V', *Acta Biomaterialia*, 26, pp. 355–365. doi: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.07.046>.

Yu, S. Y. and Scully, J. R. (1997) 'Corrosion and Passivity of Ti-13% Nb-13% Zr in Comparison to Other Biomedical Implant Alloys', *Corrosion (Houston)*, 53(12), pp. 965–976. doi: 10.5006/1.3290281.

Zardiackas, L. D., Mitchell, D. W. and Disegi, J. A. (1996) *Characterization of Ti-15Mo Beta Titanium Alloy for Orthopaedic Implant Applications, Medical Applications of Titanium and Its Alloys: The Material and Biological Issues*. Edited by S. A. Brown and J. E. Lemons. West Conshohocken, PA: ASTM International. doi: 10.1520/STP16070S.

Zhang, W. D. *et al.* (2015) 'Elastic modulus of phases in Ti-Mo alloys', *Materials Characterization*. Elsevier B.V., 106, pp. 302–307. doi: 10.1016/j.matchar.2015.06.008.

Zhao, D. *et al.* (2013) 'Microstructure and mechanical behavior of metal injection molded Ti-Nb binary alloys as biomedical material', *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. Elsevier, 28, pp. 171–182. doi: 10.1016/j.jmbbm.2013.08.013.

Zouani, O. F. *et al.* (2015) 'Human mesenchymal stem cell behavior on femtosecond laser-textured Ti-6Al-4V surfaces', *Nanomedicine*, 10(5), pp. 725–739. doi: 10.2217/nnm.15.19.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

PRESUPUESTO

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

ÍNDICE

1.	PRESUPUESTO	100
1.1.	CUADRO DE PERSONAL	100
1.2.	CUADRO DE MATERIALES, EQUIPO Y SOFTWARE	100
1.3.	CUADRO DE MATERIALES FUNGIBLES	101
1.4.	CUADRO DE MAQUINARIA	102
1.5.	CUADRO DE PRECIOS DESCOMPUESTO	103

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1.	Presupuesto para el personal del TFG.....	100
Tabla 1.2.	Presupuesto para el material, equipo y software necesarios para la realización del TFG.	100
Tabla 1.3.	Presupuesto para los materiales fungibles necesarios para la realización del TFG.	101
Tabla 1.4.	Presupuesto para la maquinaria necesarios para la realización del TFG.	102
Tabla 1.5.	Cuadro de presupuesto de precios descompuestos del capítulo 1.	103
Tabla 1.6.	Cuadro de presupuesto de precios descompuestos del capítulo 2.	104
Tabla 1.7.	Cuadro de presupuesto de precios descompuestos del capítulo 3.	105
Tabla 1.8.	Cuadro de presupuesto de precios descompuestos del capítulo 4.	106
Tabla 1.9.	Cuadro de presupuesto de precios descompuestos del capítulo 5.	107
Tabla 1.10.	Cuadro de presupuesto de precios descompuestos del capítulo 6.	108
Tabla 1.11.	Cuadro de presupuesto de precios descompuestos del capítulo 7.	109
Tabla 1.12.	Cuadro de presupuesto de precios descompuestos del capítulo 8.	109
Tabla 1.13.	Cuadro de presupuesto de precios descompuestos del capítulo 9.	110
Tabla 1.14.	Presupuesto de ejecución por contrata.	111

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

1. PRESUPUESTO

1.1. CUADRO DE PERSONAL

En primer lugar, la tabla 1.1 presenta el cuadro de precios para el personal que se ha ocupado de realizar el estudio del TFM. En este cuadro se reflejan los distintos cargos necesarios para la realización de las diferentes tareas y funciones de este trabajo.

Tabla 1.1. Presupuesto para el personal del TFG.

CUADRO DE PRECIOS TRABAJADORES				
Nº	Denominación	Precio	Horas	Total
1	Director del proyecto	51,8	18	932,40 €
2	Ingeniero biomédico	31	268	8.308,00 €
3	Técnico laboratorio	23,4	178,02	4.165,67 €
Total de la mano de obra:				13.406,07 €

1.2. CUADRO DE MATERIALES, EQUIPO Y SOFTWARE

Tabla 1.2. Presupuesto para el material, equipo y software necesarios para la realización del TFG.

CUADRO DE PRECIOS MATERIALES, EQUIPOS Y SOFTWARE					
Nº	Denominación del material, equipo y software	Precio	Cantidad	Precio unitario	Total
1	Balanza de precisión	1.200,00 €	4,00 h	0,14€/h	0,56 €
2	Calibre	210,00 €	1,50 h	0,02€/h	0,03 €
3	Matriz flotante 30x12mm	3.200,00 €	8,00 h	0,36€/h	2,88 €
4	Potenciostato AUTOLAB	14.980,00 €	36,00 h	1,70€/h	61,20 €
5	Electrodo Ag/AgCl	640,00 €	36,00 h	0,58€/h	20,88 €
6	Contraelectrodo Platino	450,00 €	36,00 h	0,05€/h	1,80 €
7	Montaje Arquímedes	680,00 €	12,00 h	0,08€/h	0,96 €
8	Ordenador Portátil LENOVO	140,00 €	260,00 h	0,03€/h	6,00 €
9	SolidWorks	1.495,00 €	5,00 h	1,34€/h	6,70 €
10	Matlab	800 €	100 h	0,11 €/h	11,11€
11	CES EduPack	3.860,00 €	20,00 h	3,45€/h	69,00 €
12	Microsoft Office 2017	123,14 €	260,00 h	0,11€/h	22,00 €
Total de material, equipo y software:					203,12 €

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Se presenta seguidamente en la tabla 1.2 el cuadro el presupuesto para materiales, equipos y softwares que se han utilizado para la obtener por pulvimetalurgia y caracterizar posteriormente las aleaciones ternarias Ti-Nb-Mo. El coste asociado materiales, equipos y softwares utilizados no es el precio de compra, sino que se tiene en cuenta la amortización correspondiente a su uso en este proyecto. De esta forma, el factor de amortización sigue la ecuación 1.1. La vida útil considerada en esta clase de proyectos puede variar desde 6 años para aplicaciones informáticas a 12 años para útiles, herramientas y maquinaria general. Para los equipos de investigación suele considerarse una vida útil de 10 años.

$$Fact. Amort. = \left(\frac{Precio\ de\ compra}{Años\ de\ vida\ útil \cdot Horas\ de\ uso\ al\ año} \right) \quad (1.1)$$

1.3. CUADRO DE MATERIALES FUNGIBLES

Cualquier material empleado en la fabricación de las piezas o cualquier aparato de vida útil corta, se recoge en el presupuesto para materiales fungibles de la tabla 1.3. De esta forma, el factor de utilización de cada material fungible cubre el precio de adquisición. Por ejemplo, para calcular el factor de utilización de la suspensión de sílice coloidal se tiene en cuenta que cada pulido necesita 10 mL de la misma, por lo que al adquirir un bote de 440 mL se podrán realizar 44 pulidos.

Tabla 1.3. Presupuesto para los materiales fungibles necesarios para la realización del TFG.

CUADRO DE PRECIOS MATERIALES FUNGIBLES					
Nº	Denominación del material fungible	Precio	Cantidad	Precio unitario	Total
1	Polvos titanio	105,00 €	105 g	0,23 €/g	24,15 €
2	Polvos niobio	176,00 €	39 g	1,76 €/g	68,64 €
3	Polvos molibdeno	104,00 €	16 g	0,42 €/g	6,72 €
4	Bolas de acero al cromo	330,00 €	25 u	13,20 €/u	330,00 €
5	Lijas de SiC	3,00 €	3 u	0,21 €/u	0,63 €
6	Paño MD Largo	30,00 €	1 u	0,68 €/u	0,68 €
7	Suspensión de diamante de 9µm	240,00 €	88 mL	2,77 €/mL	243,76 €
8	Paño MD Chem	30,00 €	1 u	0,68 €/u	0,68 €
9	Suspensión de sílice coloidal 0,05µm	200,00 €	440 mL	0,44 €/mL	193,60 €
10	Saliva artificial Fusayama modificada	3 €	3 L	1,00 €/L	3,00 €
11	Resina polimérica	86,13 €	200 g	0,04 €/g	8,00 €
12	Resina Conductora	320,00 €	20 g	0,05 €/g	1,00 €
13	Bandejas y rodillos de circona	150,00 €	3 u	25,00 €/u	75,00 €
14	Pasta de acople de ultrasonidos	20,00 €	100 mL	0,08 €/mL	8,00 €
15	Impresión del trabajo	-	-	-	26,00 €
Total de material, equipo y software:					989,86 €

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

1.4. CUADRO DE MAQUINARIA

En la Tabla 1.4 se presenta el cuadro de precios de la maquinaria necesaria para la realización del trabajo, teniendo en cuenta la amortización de cada equipo siguiendo también la ecuación (1.1).

Tabla 1.4. Presupuesto para la maquinaria necesarios para la realización del TFG.

CUADRO DE PRECIOS MAQUINARIA				
Nº	Denominación de la maquinaria	Precio	Precio unitario	Total
1	Túrbula	6.800,00 €	0,62 €/h	0,93 €
2	Equipo fusión por láser	128.730,00 €	15,33 €/h	459,90 €
3	Máquina de guantes	1.200,00 €	0,11 €/h	0,14 €
4	Mastersizer	38.000,00 €	3,45 €/h	3,45 €
5	Prensa hidráulica compactación	48.000,00 €	4,36 €/h	34,88 €
6	horno tubular de alto vacío	66.000,00 €	6,00 €/h	30,00 €
7	Prensa universal ensayos	8.900,00 €	0,81 €/h	3,24 €
8	Equipo de ultrasonidos	11.800,00 €	1,07 €/h	2,68 €
9	Microdurómetro	18.930,00 €	2,70 €/h	97,20 €
10	Embutidora	13.280,00 €	1,21 €/h	12,43 €
11	Lijadora	11.000,00 €	1,00 €/h	7,50 €
12	Pulidora automática	18.320,00 €	1,67 €/h	14,70 €
13	Equipo de ultrasonidos	1.825,00 €	0,17 €/h	3,43 €
14	Estufa	3.200,00 €	0,36 €/h	262,80 €
15	Cortadora	16.865,00 €	2,40 €/h	55,20 €
16	Micoscopio óptico	66.450,00 €	9,50 €/h	199,50 €
17	ICP-OES	140.000,00 €	15,91 €/h	159,10 €
18	Microscopio Electronico de Barrido	325.000,00 €	36,93 €/h	590,88 €
19	Equipo D2 PHASER de Bruker	118.000,00 €	6,34 €/h	608,64 €
			Total maquinaria:	2.546,59 €

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

1.5. CUADRO DE PRECIOS DESCOMPUESTO

El presupuesto para la ejecución de cada subcapítulo se presenta en las tablas (tabla 1.5 – tabla 1.13). Estos cuadros se han calculado teniendo en cuenta los cuadros descompuestos del Anexo I.

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

1. PLANIFICACIÓN DEL PROYECTO Y CONOCIMIENTO DEL ESTADO DEL ARTE				
Nº	Denominación	Precio unitario	Cantidad	Precio total
1.1	Reuniones para presentar la temática del proyecto y planificar las actividades a desarrollar			
	<i>Personal</i>			
	Director del proyecto Ingeniero biomédico	51,80 €/h 31,00 €/h	2,00 h 2,00 h	103,60 € 62,00 €
	Precio Nº 1.1:			165,60 €
1.2	Revisión de la literatura científica sobre el titanio y el manganeso para aplicaciones biomédicas			
	<i>Personal</i> Ingeniero biomédico	31,00 €/h	50,00 h	1.550,00 €
	Precio Nº 1.2:			1.550,00 €

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

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

2. OBTENCIÓN DE LAS ALEACIONES				
Nº	Denominación	Precio unitario	Cantidad	Precio total
2.1	Obtención y caracterización de los polvos			
	<i>Personal</i>			
	Técnico laboratorio	23,40 €/h	4,00 h	93,60 €
	<i>Material fungible</i>			
	Polvo titanio	0,20 €/g	2 g	0,40 €
	Polvo niobio	1,76 €/g	2 g	3,52 €
	Polvo manganeso	0,42 €/g	2 g	0,84 €
	<i>Materiales, equipos, software</i>			
	Balanza de precisión	0,14 €/h	0,25 h	0,04 €
	<i>Maquinaria</i>			
Máquina de guantes	0,11 €/h	1,00 h	0,11 €	
Ensayo de difracción láser Mastersizer	3,45 €/h	1,00 h	3,45 €	
Microscopio Electronico de Barrido (SEM)	36,93 €/h	1,00 h	36,93 €	
Precio Nº 2.1:				138,89 €
2.2	Mezclado de las aleaciones en polvo			
	<i>Personal</i>			
	Técnico laboratorio	23,40 €/h	2 h	46,80 €
	<i>Material fungible</i>			
	Polvo titanio	0,23 €/g	103 g	23,69 €
	Polvo niobio	1,76 €/g	37 g	65,12 €
	Polvo molibdeno	0,42 €/g	14 g	5,88 €
	Bolas de acero al cromo	13,20 €/u	25 u	330,00 €
	<i>Materiales, equipos, software</i>			
	Balanza de precisión	0,14 €/h	0,25 h	0,04 €
<i>Maquinaria</i>				
Caja de guantes	0,11€/h	0,25 h	0,03 €	
Túrbula	0,62€/h	1,00 h	0,93 €	
Precio Nº 2.2:				472,48 €
2.3	Compactación de las muestras			
	<i>Personal</i>			
	Técnico laboratorio	23,40 €/h	8,45 h	197,73 €
	<i>Materiales, equipos, software</i>			
	Matriz flotante 30x12mm	0,36 €/h	8,00 h	2,88 €
	Calibre	0,02 €/h	0,50 h	0,01 €
Balanza de precisión	0,14 €/h	0,50 h	0,07 €	
<i>Maquinaria</i>				
Prensa hidráulica	4,36 €/h	8,00 h	34,88 €	
Precio Nº 2.3:				235,57 €

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

2.4	Sinterización de los compactos			
	<i>Personal</i>			
	Técnico laboratorio	23,40 €/h	3,50 h	81,90 €
	<i>Materiales, equipos, software</i>			
	Calibre	0,02 €/h	1,00 h	0,02 €
	Balanza de precisión	0,14 €/h	3,00 h	0,42 €
	Montaje de Arquímedes	0,08 €/h	12,00 h	0,96 €
<i>Material fungible</i>				
Bandejas y rodillos de circona	25,00 €/u	3 u	75,00 €	
<i>Maquinaria</i>				
Horno tubular de alto vacío	6,00 €/h	5,00 h	30,00 €	
		Precio Nº 2.4:	188,30 €	

Tabla 1.7. Cuadro de presupuesto de precios descompuestos del capítulo 3.

3.FUSIÓN POR LÁSER				
Nº	Denominación	Precio unitario	Cantidad	Precio total
3.1	Estudio del comportamiento a flexión			
	<i>Personal</i>			
	Técnico laboratorio	23,40 €/h	4 h	93,60 €
	<i>Maquinaria</i>			
	Equipo de fusión por láser	15,33 €/h	18,00 h	275,94 €
	Cortadora	2,40 €/h	23,00h	55,20 €
	Microscópio óptico	9,50 €/h	21,00 h	199,50 €
		Precio Nº 3.1:	624,24 €	
3.2	Tratamiento superficial por láser			
	<i>Personal</i>			
	Técnico laboratorio	23,40 €/h	4,00 h	93,60 €
<i>Maquinaria</i>				
	Equipo de fusión por láser	15,33 €/h	12,00 h	183,96 €
		Precio Nº 3.2	277,56 €	

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

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

4. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS MUESTRAS				
Nº	Denominación	Precio unitario	Cantidad	Precio total
4.1	Estudio del comportamiento a flexión			
	<i>Personal</i> Técnico laboratorio	23,40 €/h	10,00 h	234,00 €
	<i>Maquinaria</i> Prensa Universal	0,81 €/h	4,00 h	3,24 €
	Precio Nº 4.1:			237,24 €
4.2	Estudio del módulo elástico			
	<i>Personal</i> Técnico laboratorio	23,40 €/h	2,50 h	58,50 €
	<i>Material fungible</i> Pasta de acople para ultrasonidos	0,08 €/mL	100 mL	8,00 €
	<i>Maquinaria</i> Equipo de ultrasonidos	1,07 €/h	2,50 h	2,68 €
	Precio Nº 4.2			69,18 €
4.3	Estudio de la dureza			
	<i>Personal</i> Técnico laboratorio	23,40 €/h	36,00 h	842,40 €
	<i>Maquinaria</i> Microdurómetro	2,7€/h	36,00 h	97,20 €
	Precio Nº 4.3			939,60 €

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Tabla 1.9. Cuadro de presupuesto de precios descompuestos del capítulo 5.

5. PREPARACIÓN METALGRÁFICA DE LAS MUESTRAS				
Nº	Denominación	Precio unitario	Cantidad	Precio total
5.1	Embutición			
	<i>Personal</i>			
	Técnico laboratorio	23,40 €/h	10,77 h	252,02 €
	<i>Material fungible</i>			
	Resina polimérica	0,04 €/g	200 g	8,00 €
	Resina conductora	0,05 €/g	20 g	1,00 €
	<i>Maquinaria</i>			
	Embutidora	1,21 €/h	10,27 h	12,43 €
	Precio Nº 5.1:			273,44 €
5.2	Desbaste			
	<i>Personal</i>			
	Técnico laboratorio	23,40 €/h	11,50 h	269,10 €
	<i>Material fungible</i>			
	Lijas	0,21 €/u	3 u	0,63 €
	<i>Maquinaria</i>			
	Lijadora	1,00 €/h	7,50 h	7,50 €
	Equipo de ultrasonidos	0,17 €/h	3,67 h	0,62 €
	Precio Nº 5.2:			277,85 €
5.3	Pulido			
	<i>Personal</i>			
	Técnico laboratorio	23,40 €/h	20,80 h	486,72 €
	<i>Material fungible</i>			
	Paño MD Largo	0,68 €/u	1 u	0,68 €
	Paño MD Chem	0,68 €/u	1 u	0,68 €
	Suspensión de diamante	2,77 €/mL	88 mL	243,76 €
	Suspensión de sílice coloidal	0,44 €/mL	440 mL	193,60 €
	<i>Maquinaria</i>			
	Pulidora automática	1,67 €/h	8,80 h	14,70 €
	Equipo de ultrasonidos	0,17 €/h	11,00 h	1,87 €
	Precio Nº 5.3:			942,01 €
5.4	Desembutido			
	<i>Personal</i>			
	Técnico laboratorio	23,40 €/h	1,50 h	35,10 €
	Precio Nº 5.4:			35,10 €

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Tabla 1.10. Cuadro de presupuesto de precios descompuestos del capítulo 6.

6. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL				
Nº	Denominación	Precio unitario	Cantidad	Precio total
6.1	Identificación de las fases			
	<i>Personal</i> Técnico laboratorio	23,40 €/h	2,00 h	46,80 €
	<i>Maquinaria</i> Difractómetro	6,34 €/h	96,00 h	608,64 €
	Precio Nº 6.1:			655,44 €
6.2	Estudio microestructural			
	<i>Personal</i> Técnico laboratorio	23,40 €/h	15,00 h	351,00 €
	<i>Maquinaria</i> Microscopio Electrónico de Barrido	36,93 €/h	15,00 h	553,95 €
	Precio Nº 6.2:			904,95 €

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

Tabla 1.11. Cuadro de presupuesto de precios descompuestos del capítulo 7.

7. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA				
Nº	Denominación	Precio unitario	Cantidad	Precio total
7.1	Estudio de liberación de iones			
	<i>Personal</i>			
	Técnico laboratorio	23,40 €/h	3,00 h	70,20 €
	<i>Material fungible</i>			
	Saliva artificial Fusuyama modificada	1,00 €/L	0,60 L	0,60 €
	<i>Maquinaria</i>			
	Estufa	0,36 €/h	730,00 h	262,80 €
ICP-OES	15,91 €/h	10,00 h	159,10 €	
Equipo de ultrasonidos	0,17 €/h	1,50 h	0,26 €	
	Precio Nº 7.1:			492,96 €
7.2	Estudio de la resistencia frente a la corrosión			
	<i>Personal</i>			
	Técnico laboratorio	23,40 €/h	39,00 h	912,60 €
	<i>Material fungible</i>			
	Saliva artificial Fusuyama modificada	1,00 €/L	2,40 L	2,40 €
	<i>Materiales, equipos, software</i>			
	Electrodo Ag/AgCl	0,58 €/h	36,00 h	20,88 €
	Contraelectrodo de platino	0,05 €/h	36,00 h	1,80 €
Potenciostato	1,70 €/h	36,00 h	61,20 €	
<i>Maquinaria</i>				
Equipo de ultrasonidos	0,17 €/h	4,00 h	0,68 €	
	Precio Nº 7.2:			999,56 €

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

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

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

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

9. REDACCIÓN DEL TFG				
Nº	Denominación	Precio unitario	Cantidad	Precio total
9.1	Redacción de los documentos del proyecto			
	<i>Personal</i>			
	Ingeniero biomédico	31,00 €/h	200,00 h	6.200,00 €
	<i>Materiales, equipos, software</i>			
	Ordenador Portátil LENOVO	0,03€/h	200,00 h	6,00 €
	Matlab	0,11 €/h	100,00 h	11,11 €
	CES EduPack	3,45 €/h	20,00 h	69,00 €
	SolidWorks	1,34 €/h	5 h	6,70 €
Microsoft Office 2017	0,11€/h	200,00 h	22,00 €	
	Precio Nº 9.1:			6.314,81 €
9.2	Revisión y corrección de errores			
	<i>Personal</i>			
	Director del proyecto	51,80 €/h	8,00 h	414,40 €
	Ingeniero biomédico	31,00 €/h	8,00 h	248,00 €
	Precio Nº 9.2:			662,40 €
9.3	Impresión y encuadernación de los documentos			
	Impresión del trabajo	0,20 €/u	120 u	24,00 €
	Encuadernación del trabajo	2,00 €/u	1 u	2,00 €
	Precio Nº 9.3:			26,00 €

Estudio de la modificación superficial por láser de aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio para la mejora de su comportamiento mecánico y químico.

La obtención del presupuesto por contrata de este proyecto se ha realizado un incremento de ejecución material (que es la suma de presupuestos parciales) en un 13 % en concepto de gastos generales junto con un 6 % para beneficio industrial. A este presupuesto incrementado, se le ha aplicado el tipo de IVA adecuado según la Agencia Tributaria para calcular el presupuesto por contrata. Para el presente TFM se aplica el tipo general, que es del 21 %. Se resalta que los costes de recursos y tareas de distintos capítulos del presupuesto no incluyen el IVA, por lo que se aplica al final, tal como muestra la tabla 1.14.

Tabla 1.14. Presupuesto de ejecución por contrata.

Capítulo	Importe	
1	Planificación del proyecto y conocimiento del estado del arte	1.715,60 €
2	Obtención de las aleaciones	1.035,24 €
3	Fusión por láser	901,80 €
4	Caracterización mecánica de las muestras	1.246,02 €
5	Preparación metalográfica de la superficie de las muestras	1.528,40 €
6	Caracterización microestructural de las muestras	1.560,39 €
7	Caracterización química de las muestras	1.492,52 €
8	Revisión y discusión de los resultados	662,40 €
9	Redacción del TFG	7.003,21 €
<i>Presupuesto de ejecución material</i>		17.145,57 €
Gastos generales (13%)		2.228,92 €
Beneficio industrial (6%)		1.028,73 €
<i>Suma</i>		20.403,23 €
IVA (21%)		4.284,68 €
<i>Presupuesto de ejecución por contrata</i>		24.687,91 €

El presupuesto de ejecución por contrata asciende a la cantidad de **VEINTICUATRO MIL SEISCIENTOS OCHENTA Y SIETE EUROS CON NOVENTA Y UNO.**