



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIERÍA
INDUSTRIAL VALENCIA

TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA EN TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE LAS
ALEACIONES BINARIAS DE TITANIO -
ESTAÑO OBTENIDAS POR VÍA
PULVIMETALÚRGICA PARA
APLICACIONES BIOMÉDICAS**

AUTOR: ALEJANDRO VELÁZQUEZ ARBONA

TUTOR: ELIZAVETA KLYATSKINA RUSINOVICH

COTUTOR: EMILIO FRANCISCO SEGOVIA LÓPEZ

Curso Académico: 2020-21

AGRADECIMIENTOS

A mi tutora, Elizaveta Klyatskina, por brindarme la oportunidad de realizar este trabajo con ella, guiarme en todo momento en la realización de este y estar siempre disponible para resolver cualquier duda que pudiera surgir.

A mi cotutor, Emilio Francisco Segovia, por su apoyo durante todo el trabajo y en especial por ayudarme comprender en mayor profundidad cómo funcionan los procesos de corrosión y cómo se procesan sus datos.

A Montserrat Haro por su excelente trabajo y apoyo en el laboratorio, ya que gracias a su experiencia y su ayuda durante todo el proceso experimental y de procesamiento de datos han hecho que la realización de este trabajo sea llevadera y enriquecedora.

A Vicente Amigó por aportar todo su conocimiento durante la realización del trabajo y resolver cualquier duda que se presentara.

A mi padre, por entender la importancia de la educación y las oportunidades que esta te brinda. Con el apoyo constante que me ha dado durante todos estos años he podido crecer, no solo en conocimiento, sino también como persona gracias a los valores que, desde siempre, he visto reflejados en él.

RESUMEN

El titanio comercialmente puro (CP-Ti) proporciona una excelente resistencia a la corrosión y tiene un amplio abanico de aplicaciones siendo el Ti6Al4V la aleación más utilizada en el ámbito de la biomedicina.

Sin embargo, a pesar de sus características y comportamiento a corrosión, el titanio y sus aleaciones tienen un elevado precio debido a su complicada extracción y procesamiento.

De esta situación surgen las técnicas de manufactura por pulvimetalurgia que han ganado una aceptación considerable en la fabricación en grandes cantidades de otros metales ligeros como el aluminio. Estas técnicas pueden proveer una forma económica de procesar aleaciones de titanio. El desarrollo de aleaciones de titanio mediante pulvimetalurgia implicaría una gran oportunidad para expandir las aplicaciones de estas aleaciones en un gran número de industrias como automoción, aeroespacial y particularmente la biomédica.

Aunque los estudios de la adición de estaño en titanio para obtener aleaciones mediante pulvimetalurgia han sido limitados es interesante estudiar el comportamiento de estas debido a su buena biocompatibilidad y a sus propiedades mecánicas en contraposición al Ti6Al4V ya que al utilizarlo para implantes en óseos se ha comprobado que se producía un desgaste considerable en el hueso.

Para estudiar el comportamiento de estas aleaciones se han generado muestras de Ti-1Sn, Ti-2Sn y Ti-4Sn mediante técnicas de pulvimetalurgia convencionales y se han estudiado sus propiedades mecánicas mediante ensayos de flexión a cuatro puntos, microdureza y excitación por impulso. También se ha estudiado su microestructura mediante microscopía óptica, electrónica de barrido y EBSD además de sus propiedades químicas mediante ensayos de liberación de iones y corrosión.

Palabras Clave: Pulvimetalurgia, titanio, estaño, mezcla elemental, colada, caracterización mecánica, resistencia a la corrosión, liberación de iones, aleaciones binarias.

RESUM

El titani comercialment pur (CP-Ti) proporciona una excel·lent resistència a la corrosió i té un ampli ventall d'aplicacions sent el Ti6Al4V l'aliatge més utilitzat en l'àmbit de la biomedicina.

No obstant això, malgrat les seues característiques i comportament a corrosió, el titani i els seus aliatges tenen un elevat preu degut a la seua complicada extracció i processament.

D'aquesta situació sorgeixen les tècniques de manufactura per pulvimetalurgia que han guanyat una acceptació considerable en la fabricació en grans quantitats d'altres metalls lleugers com l'alumini. Aquestes tècniques poden proveir una forma econòmica de processar aliatges de titani. El desenvolupament d'aliatges de titani mitjançant pulvimetalurgia implicaria una gran oportunitat per a expandir les aplicacions d'aquests aliatges en un gran nombre d'indústries com a automoció, aeroespacial i particularment la biomèdica.

Encara que els estudis de l'addició d'estany en titani per a obtindre aliatges mitjançant pulvimetalurgia han sigut limitats és interessant estudiar el comportament d'aquestes a causa de la seua bona biocompatibilitat i a les seues propietats mecàniques en contraposició al Ti6Al4V ja que en utilitzar-lo per a implants en ossis s'ha comprovat que es produïa un desgast considerable en l'os.

Per a estudiar el comportament d'aquests aliatges s'han generat mostres de Ti-1Sn, Ti-2Sn i Ti-4Sn mitjançant tècniques de pulvimetalurgia convencionals i s'han estudiat les seues propietats mecàniques mitjançant assajos de flexió a quatre punts, microdureza i excitació per impuls. També s'ha estudiat la seua microestructura mitjançant microscòpia òptica, electrònica d'escombratge i EBSD a més de les seues propietats químiques mitjançant assajos d'alliberament d'ions i corrosió.

Paraules Clau: Pulvimetalurgia, titani, estany, mescla elemental, bugada, caracterització mecànica, resistència a la corrosió, alliberament d'ions, aliatges binaris.

ABSTRACT

Commercially pure titanium (CP-Ti) provides excellent corrosion resistance and has a wide range of applications, with Ti6Al4V being the most widely used alloy in the field of biomedicine.

However, despite their characteristics and corrosion behavior, titanium and its alloys have a high price due to their complicated extraction and processing.

Because of this situation, powder metallurgy manufacturing techniques arose and have gained considerable acceptance in the large quantity manufacturing of other light metals such as aluminum. These techniques can provide an inexpensive way to process titanium alloys. The development of titanium alloys by powder metallurgy would imply a great opportunity to expand the applications of these alloys in many industries such as automotive, aerospace and particularly biomedical.

Although the studies of the addition of tin in titanium to obtain alloys by powder metallurgy have been limited, it is interesting to study their behavior due to their good biocompatibility and their mechanical properties in contrast to Ti6Al4V since, when used for implants in bone, it has been proven that there was considerable wear on the bone.

To study the behavior of these alloys, samples of Ti-1Sn, Ti-2Sn and Ti-4Sn have been generated using conventional powder metallurgy techniques and their mechanical properties have been studied using four-point bending, microhardness and impulse excitation tests. Its microstructure has also been studied using optical, scanning electron and EBSD microscopy, as well as its chemical properties through ion release and corrosion tests.

Key Words: Powder metallurgy, titanium, tin, elemental mixture, casting, mechanical characterization, corrosion resistance, ion release, binary alloys.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1. Motivación.....	1
1.2. Objetivos	2
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES CIENTÍFICOS	3
CAPÍTULO 3. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.....	6
3.1. FASE 1: Obtención de las aleaciones mediante técnicas de pulvimetalurgia convencional.....	6
3.1.1. Compactación de las muestras.....	6
3.1.2. Caracterización de las muestras en verde.	7
3.1.3. Sinterización de las muestras en verde.	7
3.1.4. Caracterización de las muestras sinterizadas	8
3.2. FASE 2: Caracterización mecánica de las aleaciones.	9
3.2.1. Obtención del módulo elástico.	9
3.2.2. Ensayo de flexión a 4 puntos.....	9
3.2.3. Ensayo de microdureza.....	10
3.3. FASE 3: Caracterización microestructural de las aleaciones.	11
3.3.1. Preparación metalográfica.....	11
3.3.2. Estudio de la porosidad mediante microscopía óptica.....	11
3.3.3. Estudio de las fases mediante difracción de rayos X.....	11
3.3.4. Análisis microestructural mediante microscopía electrónica de barrido.....	12
3.3.5. Estudio de las orientaciones cristalinas mediante EBSD.	12
3.4. FASE 4: Caracterización química de las aleaciones.	12
3.4.1. Estudio de liberación de iones.	12
3.4.2. Estudio de resistencia a la corrosión.	13
3.4.3. Determinación del potencial a circuito abierto (OCP, Open Circuit Potencial)	13
3.4.4. Determinación de la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS).....	13
3.4.5. Determinación de las curvas potenciodinámicas.....	14
CAPÍTULO 4. MATERIALES Y MÉTODOS	15
4.1. FASE 1: Obtención de las aleaciones mediante técnicas de pulvimetalurgia convencional.....	15
4.1.1. Compactación de las muestras.....	15
4.1.2. Caracterización de las probetas en verde.	16
4.1.3. Sinterización de los compactos.	16
4.1.4. Caracterización de las probetas sinterizadas.	17
4.2. FASE 2: Caracterización mecánica de las aleaciones.	18
4.2.1. Obtención del módulo elástico.	18
4.2.2. Ensayo de flexión a 4 puntos.....	18
4.2.3. Ensayo de microdureza.....	19
4.3. FASE 3: Caracterización microestructural de las aleaciones.	20
4.3.1. Preparación metalográfica.....	20
4.3.2. Estudio de la porosidad mediante microscopía óptica.....	21
4.3.3. Estudio de las fases mediante difracción de rayos X.....	21
4.3.4. Análisis microestructural mediante microscopía electrónica de barrido.....	22
4.3.5. Estudio de las orientaciones cristalinas mediante EBSD.	22

4.4. FASE 4: Caracterización química de las aleaciones.	23
4.4.1. Estudio de liberación de iones.	23
4.4.2. Estudio de resistencia a la corrosión.	24
CAPÍTULO 5. RESULTADOS	27
5.1. Obtención de las aleaciones mediante técnicas de pulvimetalurgia convencional.....	27
5.2. Caracterización de las aleaciones.....	30
5.2.1. Obtención del módulo elástico.	30
5.2.2. Ensayo de flexión a 4 puntos.....	30
5.2.3. Ensayo de microdureza.	31
5.2.4. Estudio de la porosidad mediante microscopía óptica.....	32
5.2.5. Estudio de las fases mediante difracción de rayos X.....	32
5.2.6. Análisis microestructural mediante microscopía electrónica de barrido.....	35
5.2.7. Estudio de las orientaciones cristalinas mediante EBSD.	41
5.2.8. Estudio de liberación de iones.	44
5.2.9. Estudio de resistencia a la corrosión.	44
CAPÍTULO 6. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....	48
CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES	57
BIBLIOGRAFÍA.....	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Dos posibles estructuras del titanio: Estructura hexagonal compacta fase α , a la izquierda, y estructura cúbica centrada en el cuerpo o fase β , a la derecha (Leyens & Peters, 2003).	3
Figura 2. Efecto del elemento aleante en el diagrama de fases del titanio en función de su clasificación (Leyens & Peters, 2003)	4
Figura 3. Diagrama de fases de la aleación Ti-Sn. Temperatura en $^{\circ}\text{C}$ frente a porcentaje atómico de Titanio (Okamoto, 2010).....	5
Figura 4. Ciclo de sinterización utilizado para las aleaciones estudiadas.	8
Figura 5. Esquema del ensayo de flexión a 4 puntos.	10
Figura 6. Curva de polarización potenciodinámica.	14
Figura 7. Prensa hidráulica y matriz flotante con las que se ha realizado la compactación.	15
Figura 8. Probetas en verde obtenidas.	16
Figura 9. Horno tubular de alto vacío Carbolite, modelo HVT 15-75-450.	16
Figura 10. Recipiente con bomba de vacío y balanza Kern 770 necesarios para calcular la porosidad mediante el Principio de Arquímedes.	17
Figura 11. Equipo Sonelastic con soporte para muestras, percutor, sensor acústico y ordenador para el procesado de las señales obtenidas.....	18
Figura 12. Probetas con referencia en forma de diamante blanco listas para el ensayo.	19
Figura 13. Microdurómetro Shimadzu y esquema de la ubicación de las muescas realizadas durante el ensayo.....	19
Figura 14. Embutidora LaboPress-3 de Struers.....	20
Figura 15. Lijadora LaboPol-21 de Struers (izquierda) y pulidora LaboPol-5 de Struers (derecha).	21
Figura 16. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo modelo AURIGA de Zeiss.....	22
Figura 17. Diagrama del funcionamiento de la técnica EBSD.	23
Figura 18. Muestras preparadas para el ensayo de liberación de iones y estufa de incubación modelo 2000207 marca SELECTA.	24
Figura 19. Horno de arco eléctrico Compact Arc Melter MAM-1 de Edmund Bühler GmbH (izquierda) y muestras obtenidas tras el proceso de colada (derecha).....	24
Figura 20. Montaje completo para el ensayo (izquierda) y primer plano de la posición del electrodo, contraelectrodo y termopar.	25
Figura 21. Circuito equivalente que modeliza el montaje electroquímico.	25
Figura 22. Curvas tensión-deformación	31
Figura 23. Imágenes de porosidad procesadas del Ti-1Sn, Ti-2Sn y Ti-4Sn de izquierda a derecha.....	32
Figura 24. Difractogramas de las aleaciones obtenidos tras el ensayo de difracción de rayos X.....	33
Figura 25. Difractogramas de las aleaciones coladas obtenidos tras el ensayo de difracción de rayos X.	34
Figura 26. Superficie y composición del Ti-1Sn.....	35
Figura 27. Superficie y composición del Ti-2Sn.....	35
Figura 28. Superficie y composición del Ti-4Sn.....	35
Figura 29. Distribución del titanio y el estaño en Ti-1Sn.....	36
Figura 30. Distribución del titanio y el estaño en Ti-2Sn.....	37

Figura 31. Distribución del titanio y el estaño en Ti-4Sn.....	37
Figura 32. Superficie y composición del Ti-1Sn obtenido por colada	38
Figura 33. Superficie y composición del Ti-2Sn obtenido por colada.	38
Figura 34. Superficie y composición del Ti-4Sn obtenido por colada.	38
Figura 35. Distribución del titanio y el estaño en Ti-1Sn obtenido por colada	39
Figura 36. Distribución del titanio y el estaño en Ti-2Sn obtenido por colada.....	39
Figura 37. Distribución del titanio y el estaño en Ti-4Sn obtenido por colada.....	40
Figura 38. Superficie y distribución de las fases α (azul) y β (rojo) del Ti-1Sn.	41
Figura 39. Superficie y distribución de las fases α (azul) y β (rojo) del Ti-2Sn.	41
Figura 40. Superficie y distribución de las fases α (azul) y β (rojo) del Ti-4Sn.	42
Figura 41. Contraste de bandas y mapas de color de Euler del Ti-2Sn.	42
Figura 42. Figuras de polos inversa en las direcciones X, Y, Z para el Ti-2Sn.	43
Figura 43. Curva OCP para cada una de las aleaciones.....	44
Figura 44. Diagrama de Nyquist para las aleaciones estudiadas.	45
Figura 45. Diagramas de bode de las aleaciones.	46
Figura 46. Curvas potenciodinámicas para cada aleación.	47
Figura 47. Comparación de densidades en verde tras el proceso de compactación.....	48
Figura 48. Contracción de las aleaciones.	49
Figura 49. Porosidad de las muestras.	50
Figura 50. Comparación de los datos obtenidos en el ensayo (en azul) y los datos obtenidos de otros estudios (en verde).	51
Figura 51. Comparación de valores de deformación de las aleaciones estudiadas (azul) con las obtenidas de artículos científicos (verde).....	51
Figura 52. Comparación de valores de tensión de las aleaciones estudiadas (azul) con las obtenidas de artículos científicos (verde).....	52
Figura 53. Imágenes de Ti-1Sn sinterizado (izquierda) y Ti-1Sn obtenido por colada (derecha).	53
Figura 54. Tamaño de grano medio de las aleaciones obtenido por EBSD.....	54
Figura 55. Porcentaje de las fases en las aleaciones.....	54

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Valores de masa de polvos calculados para la obtención de las probetas.	6
Tabla 2. Composición de la saliva artificial utilizada en el ensayo de liberación de iones.....	23
Tabla 3. Dimensiones y masas de las muestras en verde obtenidas por compactación.	27
Tabla 4. Valores de porosidad y densidad de las probetas en verde.....	28
Tabla 5. Dimensiones de las probetas tras el proceso de sinterizado.	28
Tabla 6. Contracción de las probetas.	29
Tabla 7. Datos obtenidos tras el ensayo de Arquímedes.	29
Tabla 8. Valores de poro abierto, poro cerrado y densidad relativa.	30
Tabla 9. Módulo elástico de cada aleación.	30
Tabla 10. Resultados del ensayo de flexión a 4 puntos.	30
Tabla 11. Valores de microdureza para cada aleación.....	31
Tabla 12. Resultados de porosidad	32
Tabla 13. Tamaños de grano de las aleaciones.	43
Tabla 14. Porcentaje de fases encontradas.	43
Tabla 15. Valores de concentración y concentración normalizada de los elementos disueltos en la saliva artificial por cada aleación.	44
Tabla 16. Valores de potencial de circuito abierto (OCP) y desviación para cada una de las aleaciones.	45
Tabla 17. Valores del ajuste del montaje mediante circuito equivalente.....	46
Tabla 18. Valores medios de potencial de circuito abierto (OCP) potencial de corrosión (Ecorr), densidad de corriente (icorr), resistencia a la polarización para las aleaciones y velocidad de corrosión	47

DOCUMENTO 1

MEMORIA

CAPÍTULO 1. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

1.1. Motivación

Los avances en el campo médico y su consiguiente efecto en el aumento de la esperanza de vida han hecho que la demanda de implantes ortopédicos incremente considerablemente. Esto se debe a los fallos en el tejido óseo que se producen mayoritariamente en la población de avanzada edad.

Los implantes metálicos se destacan por su extendido uso en la reconstrucción de tejido óseo, esto ha llevado a un crecimiento de mercado sostenido del 20% al 25% (Li et al., 2014). Es por eso por lo que la necesidad de nuevos biomateriales continuará creciendo a medida que la edad media de la población se incremente.

La elección de titanio como material para aplicaciones biomédicas se debe a que cumple una serie de propiedades como baja densidad, resistencia a corrosión y biocompatibilidad. Se ha demostrado que los implantes fabricados con metales porosos promueven el crecimiento del hueso sobre el implante, fijándolo permanentemente y asegurándolo en su posición (Brånemark, Rydevik y Myers, 2001) Además, las características de las aleaciones porosas basadas en titanio combinan las propiedades de los materiales metálicos y los porosos (Chung, Chu y Wang, 2004).

Por otra parte, se ha seleccionado el estaño como elemento de la aleación ya que recientemente han ido emergiendo grupos ternarios y cuaternarios de titanio beta que incluyen estaño como elemento de la aleación. En estas aleaciones se ha observado que un incremento en el contenido de estaño mejoraba el comportamiento a corrosión debido a la elevada calidad de la capa pasivadora. Sin embargo, contenidos de estaño de 4% y 6% pueden causar citotoxicidad siendo necesaria una mayor investigación en aleaciones con mayor contenido en estaño (Afzali, Ghomashchi y Oskouei, 2019).

Además, el bajo punto de fusión del estaño junto con el hecho de ser un elemento neutral al no tener un efecto marcado en la estabilidad de las fases alfa y beta hace que sea un elemento interesante para estudiar el efecto que tiene en los procesos de sinterización y colada (Geetha, Singh, Asokamani y Gogia, 2009).

Sin embargo, a pesar de las propiedades que hacen del titanio un metal adecuado para aplicaciones biomédicas el principal inconveniente que impide su desarrollo en la industria es el elevado coste del producto final debido a su dificultad en el procesado.

Como solución a esta problemática se ha considerado la obtención de aleaciones de titanio por procesos pulvimetalúrgicos, frente a otras técnicas de procesado convencional, debido a la economía del proceso.

Aunque esta técnica no ofrece características adecuadas para el sector de la aeronáutica, que actualmente es el mayor consumidor de titanio, los procesos pulvimetalúrgicos nos pueden ofrecer características idóneas para aplicaciones biomédicas cuyas demandas en cuanto a las propiedades mecánicas del material son diferentes a las del sector aeronáutico (Esteban et al., 2011).

1.2. Objetivos

El objetivo de este trabajo es la caracterización de aleaciones Ti-Sn que se han obtenido mediante pulvimetalurgia convencional para posibles aplicaciones en el campo de la biomedicina.

La obtención de todos los datos necesarios para la caracterización de las aleaciones se hace a partir de distintas fases u subobjetivos que se enumeran a continuación:

- Obtención de las muestras mediante procesos pulvimetalúrgicos de compactación y sinterización.
- Caracterización de las propiedades mecánicas de cada aleación mediante ensayos de flexión a 4 puntos y microdureza. Determinación del módulo elástico mediante la técnica de excitación por impulso.
- Obtención de las características microestructurales de las aleaciones mediante técnicas como difracción de rayos X, microscopía óptica y microscopía electrónica.
- Estudio de las propiedades químicas de las aleaciones mediante ensayos de liberación de iones y corrosión electroquímica.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES CIENTÍFICOS

Las primeras instancias que encontramos en la historia referentes al titanio aparecen en 1771 de la mano de William Gregor, mineralogista y químico, que al examinar arena magnética de un río local fue capaz de producir el óxido impuro de este nuevo elemento al tratar la arena con ácido clorhídrico.

No fue hasta el año 1910 que Matthew Albert Hunter, del instituto politécnico Rensselaer de Troy (Nueva York), consiguió aislar el metal calentando tetracloruro de titanio ($TiCl_4$) con sodio en una bomba de acero.

Sin embargo, es Wilhem Justin Kroll a quien se le atribuye el título del padre de la industria del titanio ya que demostró que el titanio se podía extraer comercialmente al reducir el $TiCl_4$ cambiando el agente reductor de calcio a magnesio. Este método de producción de titanio se denomina "proceso Kroll" y se sigue utilizando hoy en día (Leyens y Peters, 2003).

El titanio no es una sustancia rara ya que ocupa la novena posición en la clasificación de metales más abundantes. Aunque rara vez se encuentra en elevadas cantidades y nunca en estado puro. Su elevado precio se debe a su procesado.

El titanio tiene una densidad de $4.51 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, un punto de fusión de 1670°C y módulo de elasticidad de 115GPa . Además, las aleaciones de titanio destacan por su resistencia a la corrosión debido a lo reactivo que es el titanio con el oxígeno, lo que hace que se forme una capa protectora de dióxido de titanio (TiO_2).

El titanio puro cristaliza en una estructura hexagonal compacta, llamada titanio α . Sin embargo, a elevadas temperaturas se forma una estructura cúbica centrada en cuerpo, llamada titanio β . La existencia de estas dos estructuras diferentes es de gran importancia ya que son la base de una gran variedad de propiedades asociadas a las aleaciones de titanio (Leyens y Peters, 2003).

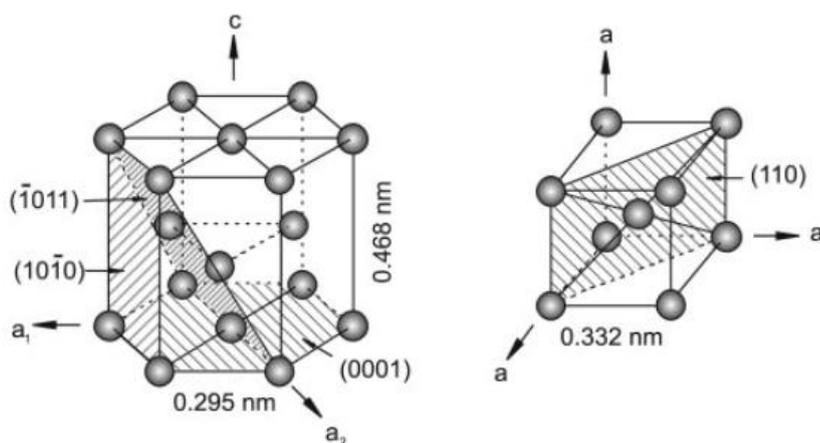


Figura 1. Dos posibles estructuras del titanio: Estructura hexagonal compacta fase α , a la izquierda, y estructura cúbica centrada en el cuerpo o fase β , a la derecha (Leyens y Peters, 2003).

Dependiendo del elemento que se añade al titanio para conformar diferentes aleaciones afectará a la temperatura de transición entre microestructuras promoviendo la aparición de estructuras α , β o $\alpha+\beta$.

Estos elementos aleantes serán elementos α -estabilizadores, si aumentan la temperatura de transición como el nitrógeno, oxígeno, carbono o aluminio. Serán elementos β -estabilizadores si disminuyen la temperatura de transición, favoreciendo transformaciones eutéctoides como níquel, hierro, cromo o manganeso y favoreciendo la formación de intermetálicos como tantalio, molibdeno o niobio. Y, finalmente, también hay elementos neutralizadores que no afectan a la temperatura de transición como son el circonio o el estaño, del cual realizamos el estudio.

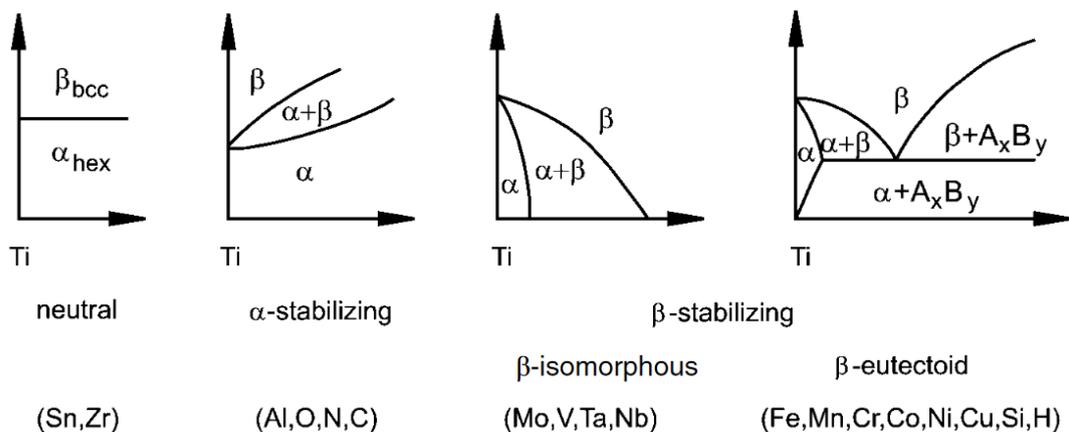


Figura 2. Efecto del elemento aleante en el diagrama de fases del titanio en función de su clasificación (Leyens y Peters, 2003).

Las aleaciones α se usan principalmente en la industria química ya tienen un excelente comportamiento a la corrosión. Los diferentes titanios puros comerciales difieren principalmente en el contenido de oxígeno como elemento aleante intersticial. El oxígeno incrementa drásticamente la resistencia con una reducción simultánea en ductilidad. Para alcanzar los niveles requeridos de resistencia solo el oxígeno es intencionalmente aleado mientras que elementos como el carbono y el hierro están considerados como impurezas que se introducen en la aleación debido al proceso de manufactura (Leyens y Peters, 2003).

Las aleaciones cuasi- α son las aleaciones clásicas de funcionamiento a alta temperatura. Esta aleación es ideal para alta temperatura ya que combina un excelente comportamiento frente a la formación grietas característico de aleaciones α con la elevada resistencia característica de aleaciones $\alpha+\beta$. Actualmente su temperatura de operación se limita entre 500°C y 550°C (Leyens y Peters, 2003).

De las aleaciones $\alpha+\beta$ la aleación Ti6Al4V es de lejos la más popular ya que más del 50% de todas las aleaciones usadas hoy tienen esta composición. Se desarrolló a principios de los años 50 en los Estados Unidos y fue una de las primeras aleaciones de titanio que se produjeron. Hay dos razones para el éxito de esta aleación: primero, su buen equilibrio en cuanto a sus propiedades y, segundo, es una de las aleaciones más desarrolladas y estudiadas, lo que le da una gran ventaja especialmente en la ingeniería aeroespacial que es la mayor consumidora de esta aleación (Leyens y Peters, 2003).

Las aleaciones β han incrementado en importancia en los últimos años ya que pueden ser endurecidas para obtener elevados niveles de resistencia. La microestructura compleja permite optimizar la aleación tanto para mejorar su resistencia como su dureza. La amplia aplicación de las aleaciones β está limitada por su relativamente elevado peso específico, modesta soldabilidad, pobre comportamiento a la oxidación y compleja microestructura.

En este trabajo se enfoca en la producción de aleaciones de titanio mediante pulvimetalurgia.

La pulvimetalurgia, también conocida como metalurgia de polvos, es un proceso de fabricación que se basa en la obtención de piezas metálicas partiendo de polvos que se compactan para darles una forma determinada para posteriormente sinterizarlas en una atmósfera controlada.

La pulvimetalurgia ofrece una herramienta viable para la producción de componentes complejos sin la necesidad de que se lleven a cabo otros procesos de mecanizado. La pulvimetalurgia se aplica particularmente para la obtención de piezas creadas con metales relativamente caros como las aleaciones de titanio donde, a menudo, el 95% del metal tiene que ser eliminado para obtener la pieza final debido a su compleja geometría (Leyens y Peters, 2003).

Aunque los procesos pulvimetalúrgicos se pueden aplicar a una infinidad de metales, las actividades se han concentrado en aluminuros de titanio ya que las piezas finales pueden ser utilizadas a elevada temperatura. En estos casos, la ruta de metalurgia en polvos puede ser útil para la creación de productos semiacabados a partir de polvos de titanio y aluminio elementales (Leyens y Peters, 2003).

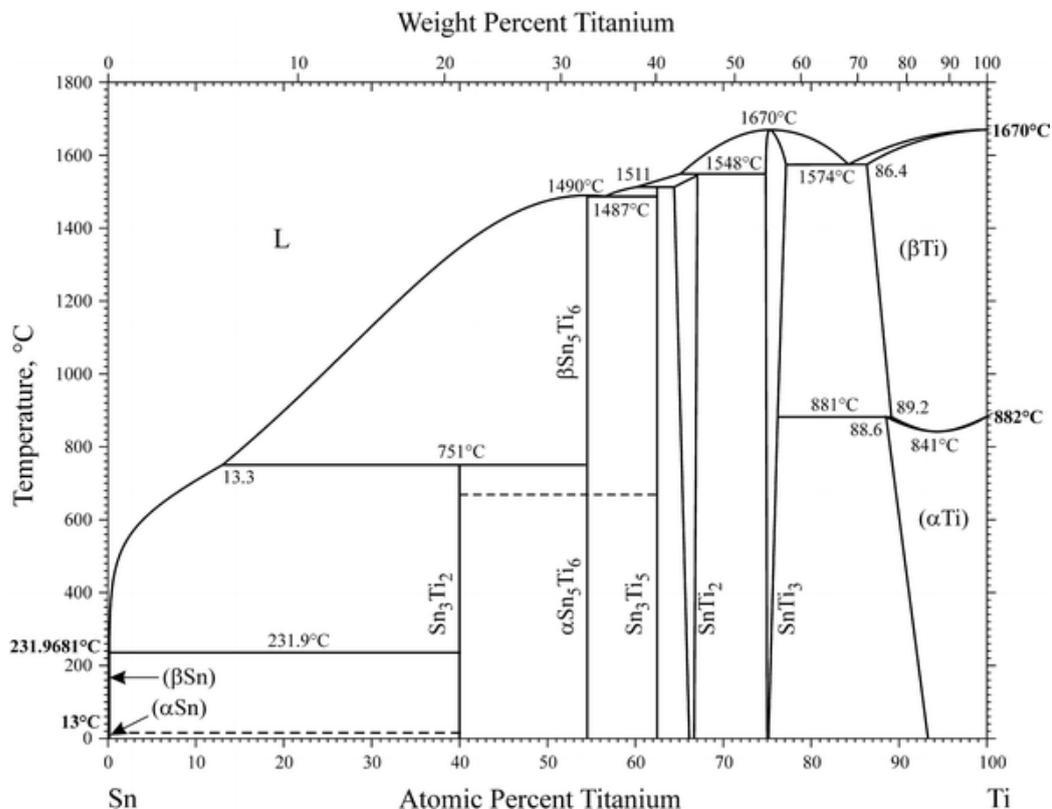


Figura 3. Diagrama de fases de la aleación Ti-Sn. Temperatura en °C frente a porcentaje atómico de Titanio (Okamoto, 2010)

CAPÍTULO 3. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

3.1. FASE 1: Obtención de las aleaciones mediante técnicas de pulvimetalurgia convencional.

3.1.1. Compactación de las muestras.

Para la compactación de los polvos se utiliza una prensa universal. Los polvos se introducen en una matriz flotante de compactación que permite que la fuerza aplicada sea uniforme.

La cantidad de polvos a introducir en la matriz para generar las probetas se ha calculado teniendo en cuenta que se desea obtener probetas de 1800mm³ con dimensiones 30x12x5mm. Además, considerando un 10% de porosidad obtendremos la masa de polvos necesaria para generar cada probeta con la siguiente expresión (1):

$$masa = 0.9 * V * \rho_{rt} \quad (1)$$

Donde ρ_{rt} es la densidad relativa de las muestras obtenida con la expresión (2) a partir de la densidad teórica de los elementos utilizados ρ_i y el porcentaje de los metales elementales utilizados $\%w_i$:

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

Teniendo eso en cuenta esto se ve reflejado en la tabla los cálculos expuestos:

Aleacion	Elementos	Densidad (g/cm ³)	% peso	Densidad mezcla (g/cm ³)	Masa Flexión (g)
Ti-1Sn	Ti	4.507	99	4.52	7.330
	Sn	7.365	1		
Ti-2Sn	Ti	4.507	98	4.54	7.358
	Sn	7.365	2		
Ti-4Sn	Ti	4.507	96	4.58	7.416
	Sn	7.365	4		

Tabla 1. Valores de masa de polvos calculados para la obtención de las probetas.

Una vez introducida la masa adecuada de polvos en la matriz se incrementa la presión a velocidad constante hasta alcanzar una presión de compactación de 23 toneladas o 700 MPa

aproximadamente que se mantendrá durante 15 segundos. Tras este proceso se obtienen piezas en verde a caracterizar y sinterizar.

3.1.2. Caracterización de las muestras en verde.

Las probetas en verde obtenidas tras el proceso de compactación se caracterizan mediante la medida de sus dimensiones, peso, densidad y porosidad. Calculamos la densidad y la porosidad de las muestras en verde con las siguientes expresiones:

$$\rho_v = m_v * V_v \quad (3)$$

$$\%porosidad = \left(1 - \frac{\rho_v}{\rho_t}\right) \quad (4)$$

Donde ρ_v es la densidad en verde, m_v es la masa en verde, V_v es el volumen en verde y ρ_t es la densidad teórica.

Con los datos de todas las probetas se obtienen la porosidad en verde promedio y la densidad en verde promedio.

3.1.3. Sinterización de las muestras en verde.

La etapa final para el proceso de conformado de nuestras aleaciones es el sinterizado que, fundamentalmente, es un tratamiento térmico donde se calientan las muestras compactadas para obtener una probeta consolidada y compacta.

Para realizar el proceso de sinterizado se debe seleccionar un ciclo de sinterizado de acuerdo a las características de los metales que conforman la aleación y la atmósfera a la cual se lleva a cabo la sinterización.

El sinterizado se lleva a cabo en un horno de alto vacío que mantiene una presión de $5 \cdot 10^{-4}$ bares a lo largo del ciclo de sinterización. Esto se debe a que, durante el proceso de sinterizado, se debe de mantener una atmósfera inerte debido a la gran reactividad del titanio con el oxígeno y su tendencia a generar óxidos.

Para seleccionar el ciclo de sinterización debemos tener en cuenta que el titanio presenta una transformación alotrópica a los 882°C. Esto implica que se deba mantener una temperatura por debajo de los 882°C para que el cambio de fase se produzca de manera homogénea en toda la muestra.

Por otra parte, debido a la reducida temperatura de fusión del estaño en comparación con la del titanio, puede producirse la sublimación del estaño si se aumenta excesivamente rápido la temperatura de sinterización. En anteriores estudios realizados para aleaciones de titanio-estaño se comprobó que la sinterización, en el vacío, a 1300°C durante 1 hora de esta aleación la sublimación del estaño puede causar problemas para contenidos de estaño superiores al 5% (Smart y Ellwood, 1959).

Por lo tanto, teniendo en cuenta lo descrito anteriormente se ha propuesto el siguiente ciclo de sinterización:

- Aumento de la temperatura hasta 780°C a una velocidad de 10°C/min.
- Se mantiene la temperatura del horno a 780°C durante 3h para que se produzca un cambio de fase de Ti homogéneo.
- Aumento de la temperatura del horno hasta 1250°C a una velocidad de 7°C/min.
- Se mantiene la temperatura de 1250°C durante 3h para que se produzca la sinterización.
- Se apaga el horno para dejar enfriar las probetas sinterizadas lentamente.

Se representa el ciclo descrito en la figura 4:

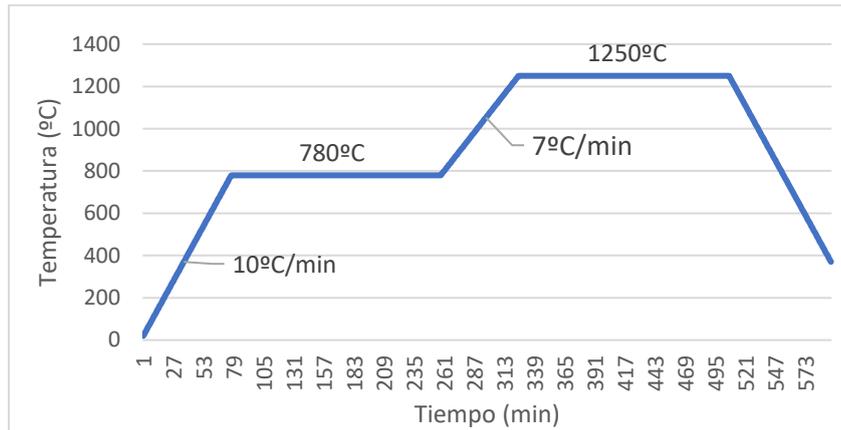


Figura 4. Ciclo de sinterización utilizado para las aleaciones estudiadas.

3.1.4. Caracterización de las muestras sinterizadas

Se caracterizan las probetas obtenidas y se estudian los cambios físicos respecto a las probetas en verde mediante la medida de la masa, dimensiones para comprobar el efecto de la contracción y porosidad y densidad reales obtenidas mediante el Principio de Arquímedes siguiendo la norma ASTM C 373.

Tras un proceso de saturación de las probetas con agua se mide la masa de la probeta seca antes del ensayo (M_{se}), la masa de la probeta saturada sumergida en agua (M_{as}) y la masa de la probeta saturada en aire (M_{aa}).

Con los datos obtenidos podemos calcular, con las fórmulas mostradas a continuación:

- Volumen de porosidad externa:

$$V_{ex} = M_{aa} - M_{as} \quad (5)$$

- Volumen de porosidad abierta:

$$V_{pabierta} = M_{aa} - M_{se} \quad (6)$$

- Volumen de porosidad cerrada:

$$V_{pcerrada} = V_{ex} - V_{teórico} - V_{pabierta} \quad (7)$$

- Densidad experimental:

$$\rho_e = \frac{M_{se}}{V_{ex}} \cdot 100 \quad (8)$$

- Valor porcentual de la porosidad abierta:

$$\%p_{abierta} = \frac{V_{pabierta}}{V_{ex}} \cdot 100 \quad (9)$$

- Valor porcentual de la porosidad cerrada:

$$\%p_{cerrada} = \frac{V_{pcerrada}}{V_{ex}} \cdot 100 \quad (10)$$

3.2. FASE 2: Caracterización mecánica de las aleaciones.

En esta fase se estudian las propiedades mecánicas de las probetas sinterizadas para comprobar el efecto que las diferentes concentraciones de estaño de las aleaciones tienen sobre estas. La caracterización mecánica se va a fundamentar en los siguientes ensayos:

1. Obtención del módulo elástico.
2. Ensayo de flexión a 4 puntos.
3. Ensayo de microdureza.

3.2.1. Obtención del módulo elástico.

El módulo elástico se obtiene mediante un ensayo que utiliza la técnica de excitación por impulso.

Esta es una técnica no destructiva que se emplea para establecer las propiedades elásticas y de fricción del material a ensayar. Se basa en el análisis de la respuesta acústica que emite el material al recibir un impacto con una masa calibrada.

La técnica es efectiva para caracterizar el módulo elástico del material ya que la frecuencia de vibración de un material es proporcional al módulo elástico.

Todas las probetas generadas para la caracterización del material se someten a este ensayo para así obtener un valor promedio del módulo elástico con mayor precisión.

3.2.2. Ensayo de flexión a 4 puntos.

Mediante el ensayo de flexión se evalúa el comportamiento esfuerzo-deformación y la resistencia a flexión de las probetas obtenidas tras la compactación y el sinterizado. Estas probetas tienen unas dimensiones aproximadas de 28x11x5mm tras los procesos de contracción propios del sinterizado y el fresado de las probetas.

En este ensayo la probeta está sometida a una tensión uniforme y el momento flector en la parte central es constante. Esta se colocará con una distancia entre apoyos superiores de 11 mm e inferiores de 22 mm y el ensayo se realizará a una velocidad de 0,5mm/min.

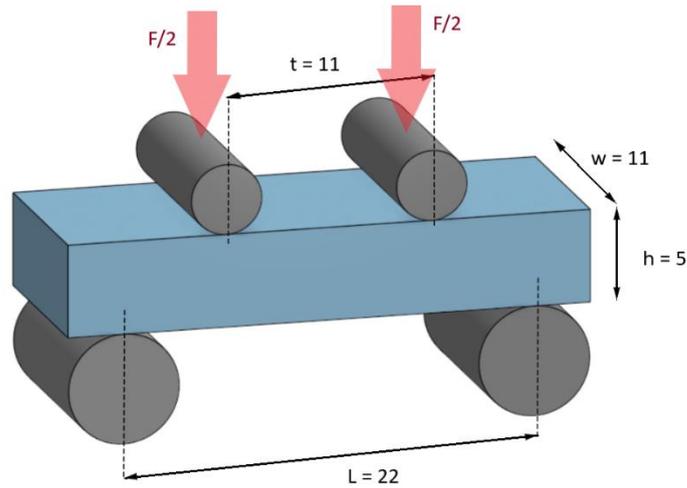


Figura 5. Esquema del ensayo de flexión a 4 puntos.

Este ensayo permite la obtención de los valores de fuerza y desplazamiento de cada una de las probetas para cada aleación.

La tensión se calcula con:

$$\sigma = \frac{3P(L-t)}{wh^2} \quad (11)$$

Donde P es la carga aplicada, w es el ancho y h el espesor.

La deformación se calcula con:

$$\delta = \frac{P(L-t)(3L^2-4(L-t)^2)}{48EI} \quad (12)$$

Siendo I el momento de inercia, que en el caso de una probeta rectangular toma el valor $I = \frac{h^3w}{12}$ y E el módulo de Young.

Tras el ensayo el resultado se obtienen probetas rotas por su parte central en dos mitades, con esas mitades se podrán realizar otros ensayos de caracterización mecánica y microestructural. El ensayo se realizará a 5 probetas de cada aleación.

3.2.3. Ensayo de microdureza.

El ensayo de microdureza aporta una medida de la resistencia de un material a la deformación plástica localizada. Para este estudio se ha realizado un ensayo de microdureza Vickers ya que tiene una gran versatilidad en cuanto a la cantidad de materiales metálicos de los que se puede obtener una medida de dureza, independientemente del estado en que se encuentren y su espesor.

En este ensayo, un penetrador de diamante con geometría piramidal cuadrada es forzado en la superficie de la muestra. La marca generada en la superficie se mide y se convierte en un número de dureza.

Para realizar el ensayo correctamente las probetas deben de ser desbastadas y pulidas para que la muesca se realice en una zona lo más homogénea posible y la huella producida se mida con exactitud.

3.3. FASE 3: Caracterización microestructural de las aleaciones.

En esta fase se analiza la microestructura de las muestras sinterizadas para comprobar la influencia de la composición de la aleación y el proceso de fabricación. Para ello se realizan una serie de procedimientos y ensayos que se enumeran a continuación:

- Preparación metalográfica.
- Estudio de la porosidad mediante microscopía óptica.
- Estudio de las fases mediante difracción de rayos X.
- Análisis microestructural mediante microscopía electrónica de barrido, SEM.

3.3.1. Preparación metalográfica.

Las superficies que se estudiarán son las superficies laterales de las mitades que se han obtenido de las probetas tras el ensayo de flexión a 4 puntos. Para que los ensayos se realicen correctamente la superficie debe estar pulida y sin impurezas. Para conseguirlo seguiremos los siguientes pasos:

1. Embutición en resina.
2. Desbaste en tres fases.
3. Primer pulido.
4. Baño de ultrasonidos durante 5 minutos.
5. Segundo pulido.
6. Baño de ultrasonidos durante 15 minutos.

3.3.2. Estudio de la porosidad mediante microscopía óptica.

La microscopía óptica permite el estudio de la superficie y la porosidad de cada una de las aleaciones. Para ello se obtienen imágenes con un microscopio óptico a diferentes aumentos.

A partir de las micrografías obtenidas se calcula la porosidad de las aleaciones mediante tratamiento de imagen.

3.3.3. Estudio de las fases mediante difracción de rayos X.

Mediante el ensayo de difracción de rayos X se determinan las diferentes fases que han formado las aleaciones que estamos estudiando. El ensayo de difracción de rayos X se realiza a través de un difractómetro que realiza un barrido en valores angulares de 20º a 90º con un paso de 0.02º cada 5 segundos.

Para que el ensayo se realice correctamente las muestras deben estar correctamente desbastadas y pulidas siguiendo el esquema mencionado anteriormente.

3.3.4. Análisis microestructural mediante microscopía electrónica de barrido.

La técnica de espectroscopía de energías dispersivas de rayos X aplicada mediante un microscopio electrónico de barrido permite conocer la composición química real de las aleaciones, además de la distribución de los elementos en la microestructura.

3.3.5. Estudio de las orientaciones cristalinas mediante EBSD.

La difracción de electrones por retrodispersión, más conocida por sus iniciales EBSD, es una técnica basada en microscopía electrónica de barrido que aporta información cristalográfica sobre la microestructura de las muestras. En EBSD, un haz de electrones estacionario incide sobre una muestra cristalina inclinada y los patrones que forma la difracción de los electrones se detectan en una pantalla de fósforo.

El patrón de difracción es característico de la estructura cristalina y la orientación de la región de la muestra donde se haya generado. Por lo tanto, el patrón de difracción puede utilizarse para determinar la orientación cristalina, diferenciar entre fases en el metal, caracterizar bordes de grano y mostrar información sobre la perfección cristalina local.

3.4. FASE 4: Caracterización química de las aleaciones.

Para realizar la caracterización química de las aleaciones se han realizado los ensayos de liberación de iones y resistencia a la corrosión. Estos ensayos permiten conocer el comportamiento químico de las aleaciones en condiciones similares a las que se encontraría en el cuerpo humano. De esta manera se puede comprobar el nivel de biocompatibilidad de estas aleaciones.

3.4.1. Estudio de liberación de iones.

Este estudio se realiza ya que los implantes y piezas metálicas dentro del cuerpo liberan iones que pueden ser perjudiciales para tejidos y órganos. Por lo tanto, para conocer si la adición de estaño incrementa la cantidad de iones a niveles dañinos realizamos este ensayo.

Para realizar este ensayo, la cara expuesta de las muestras embutidas en metacrilato debe ser desbastada y pulida a espejo. Además, los bordes entre la muestra y el metacrilato se esmaltan para evitar que el electrolito se introduzca entre la muestra y el metacrilato.

Posteriormente se introducen las muestras en saliva artificial Ringer-Hartmann. Esta disolución simula las condiciones a las que se pueden encontrar las aleaciones estudiadas en el cuerpo humano. Las muestras se mantienen en la saliva a una temperatura de 37°C durante 730 horas (30.4 días) que equivale a la estancia de la muestra en el cuerpo humano durante 20 años.

Después de este tiempo se extraen las muestras de la saliva y esta se analiza mediante espectroscopía de plasma ICP-OES para registrar la concentración de iones de titanio y estaño liberados durante el periodo en el que han estado inmersas.

3.4.2. Estudio de resistencia a la corrosión.

Se realiza el estudio de la corrosión electroquímica de las aleaciones tras un proceso de colada mediante un montaje para el ensayo que consiste en un dos electrodos y un electrolito. El electrolito es la saliva artificial Ringer-Hartmann y los electrodos serán la propia muestra, un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de Ag/AgCl.

Esto nos permitirá conocer el comportamiento a corrosión de las aleaciones tras un proceso de colada y compararlo con su comportamiento a corrosión con muestras de la aleación obtenidas mediante pulvimetalurgia.

Una vez realizado el montaje con la muestra a estudiar se establece una rutina de trabajo para determinar la resistencia a corrosión que tiene las siguientes etapas:

- Etapa 1: Determinación del circuito abierto (OCP, Open Circuit Potential).
- Etapa 2: Determinación de la espectrometría de impedancias electroquímicas (EIS).
- Etapa 3: Determinación de las curvas potenciodinámicas.
- Etapa 4: Determinación de la velocidad de corrosión.

3.4.3. Determinación del potencial a circuito abierto (OCP, Open Circuit Potencial)

El potencial, o voltaje, a circuito abierto es el potencial que se produce cuando no hay flujo de corriente ya que el circuito está abierto. Entre dos metales en una misma disolución, el OCP es la mayor diferencia de potencial posible que se puede obtener sin aplicar un potencial del exterior. Además, medir el OCP es no invasivo ya que no hay flujo de corriente.

En el ensayo se realiza una limpieza catódica previa que consiste en aplicar un potencial de -1V durante 300 segundos y posteriormente se registra el potencial de circuito abierto durante 30 minutos, tiempo suficiente para que el circuito se estabilice.

El valor de OCP que se utiliza para realizar el estudio de corrosión de cada aleación es un promedio de los valores obtenidos en los últimos 300 segundos.

3.4.4. Determinación de la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS).

La espectroscopía de impedancias electroquímicas (Electrochemical Impedance Spectroscopy) consiste en la medida de la respuesta de un electrodo a una modulación potencial de baja amplitud, a diferentes frecuencias. Sirve para la medida de velocidad de corrosión uniforme y se suele utilizar para caracterizar el comportamiento a corrosión de recubrimientos o películas superficiales.

El rango de ensayo es de 5mHz a 10^4 Hz y amplitud de onda sinusoidal de 10mV.

Una vez obtenidos los datos experimentales estos se modelizan mediante un circuito equivalente compuesto de elementos pasivos. Esto nos permite comprobar el comportamiento a corrosión de las aleaciones.

3.4.5. Determinación de las curvas potenciodinámicas.

Las curvas de polarización potenciodinámica relacionan el potencial con la densidad de corriente. Se obtienen realizando un barrido desde el valor del OCP hasta -1V y después de -1V a 3V, a una velocidad de barrido de 0.002V/s.

Las curvas potenciodinámicas que se obtienen constan de una región activa, una región pasiva y una región transitiva. Con las curvas obtendremos el potencial de corrosión (E_{corr}), la densidad de corriente (i_{corr}) y la resistencia de polarización (R_p).

En la figura se puede observar el tipo de curvas que podemos obtener y sus distintas partes.

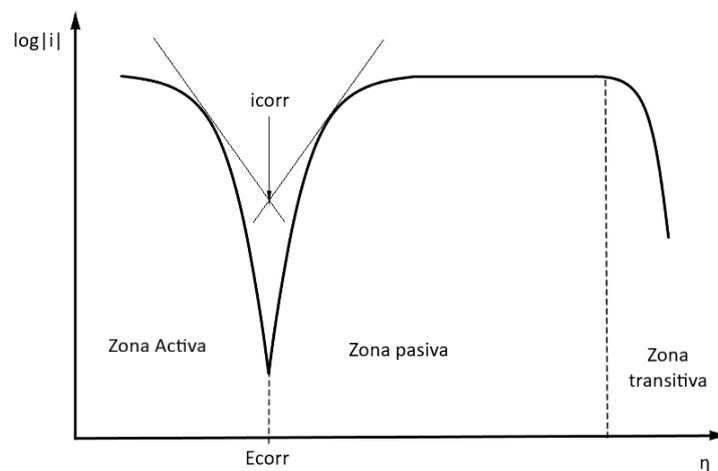


Figura 6. Curva de polarización potenciodinámica.

Una vez obtenida la curva potenciodinámica se puede calcular la velocidad de corrosión con i_{corr} y así conocer la cantidad de materia perdida por unidad de tiempo ($\mu\text{m/año}$) por causa del ataque electroquímico.

CAPÍTULO 4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. FASE 1: Obtención de las aleaciones mediante técnicas de pulvimetalurgia convencional.

4.1.1. Compactación de las muestras.

Los polvos que se compactarán están formados por titanio y estaño en diferentes proporciones. El titanio ha sido suministrado por el proveedor *Atlantic Equipment Engineers* y el estaño por el proveedor *Alfa Aesar*.

Obtenemos las probetas que someteremos a ensayo mediante una compactación de los polvos que forman las aleaciones.

Para ello se han introducido los polvos en una matriz flotante de 30x12x5 mm y, con una prensa hidráulica de 30 toneladas de capacidad de la marca MEGA, se compactan incrementando la presión hasta alcanzar una presión de compactación de 23 toneladas, o 700MPa durante 15 segundos.

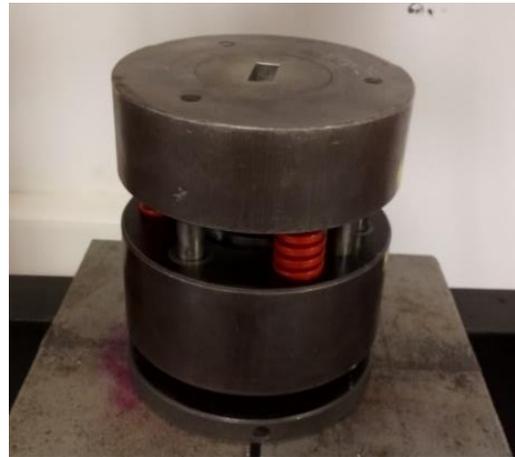


Figura 7. Prensa hidráulica y matriz flotante con las que se ha realizado la compactación.

Tras compactar cada probeta, se eliminan los posibles restos que queden en la matriz con aire comprimido y se aplica estearato de zinc para facilitar la extracción de la matriz. Además, cada 5 probetas compactadas se ha procedido a desmontar y limpiar la matriz para asegurar su correcto funcionamiento.

Tras el proceso de compactación obtenemos las probetas en verde.



Figura 8. Probetas en verde obtenidas.

4.1.2. Caracterización de las probetas en verde.

Para la caracterización de las probetas en verde obtenidas tras el proceso de compactación se procede a tomar la medida de sus dimensiones y masa.

Se toman las medidas de sus dimensiones con un calibre de precisión de RS components con una sensibilidad de 0.01 mm y recorrido 150 mm.

Las medidas de masa se toman con una balanza marca Kern PFB 300, con una sensibilidad de 0.001g y peso máximo de 300 g.

4.1.3. Sinterización de los compactos.

Para realizar el sinterizado de las probetas en verde se utiliza un horno tubular de alto vacío Carbolite HVT 15-75-450 siguiendo el ciclo de sinterización establecido el capítulo de planificación de la investigación.



Figura 9. Horno tubular de alto vacío Carbolite, modelo HVT 15-75-450.

4.1.4. Caracterización de las probetas sinterizadas.

Para la caracterización de las piezas sinterizadas se realiza una medición de sus dimensiones, masa y porosidad.

Las medidas de las dimensiones se realizan con un calibre de precisión de RS components con una sensibilidad de 0.01 mm y recorrido 150 mm.

Las medidas de masa se realizan con una balanza de precisión KERN 770 con un peso máximo de 210 g y una sensibilidad de 0.0001 g.

La medida de la porosidad se realiza mediante la aplicación del Principio de Arquímedes. Se sumergen las probetas en agua contenida en un recipiente sellado y se reduce la presión progresivamente extrayendo el aire con una bomba. Conforme se reduce la presión del recipiente se fuerza a que el agua se introduzca dentro de los poros de la probeta, saturándola con agua.

Se mantienen las probetas en el recipiente, extrayendo el aire con la bomba durante un tiempo aproximado de 20 minutos o hasta que dejen de producirse burbujas en las probetas.

Una vez finalizado el proceso de saturación de las probetas con agua mediremos la masa de la probeta seca antes del ensayo (M_{se}), la masa de la probeta saturada sumergida en agua (M_{as}) y la masa de la probeta saturada en aire (M_{aa}) con una balanza Kern 770.

Los equipos utilizados para el cálculo de la porosidad se muestran en la figura 10.



Figura 10. Recipiente con bomba de vacío y balanza Kern 770 necesarios para calcular la porosidad mediante el Principio de Arquímedes.

4.2. FASE 2: Caracterización mecánica de las aleaciones.

4.2.1. Obtención del módulo elástico.

Para realizar el ensayo utilizamos un equipo Sonelastic para muestras pequeñas como el que aparece en la figura 11.



Figura 11. Equipo Sonelastic con soporte para muestras, percutor, sensor acústico y ordenador para el procesado de las señales obtenidas.

Para realizar el ensayo, colocaremos las probetas en el soporte situado debajo del sensor acústico y, tras introducir en el programa las dimensiones de la probeta, procederemos a golpearla con el percutor. De esa manera, se capta y analiza la vibración emitida para obtener el módulo elástico del material.

Todas las probetas generadas para la caracterización del material se someten a este ensayo para así obtener un valor promedio del módulo elástico con mayor precisión.

4.2.2. Ensayo de flexión a 4 puntos.

El ensayo de flexión a 4 puntos se realiza con una máquina de ensayos universal Shimadzu Autograph AG-100 KN Xplus. El software utilizado para registrar y procesar los datos obtenidos durante el ensayo es Trapezium X. Este programa nos muestra las curvas tensión-deformación y parámetros obtenidos del ensayo.

Previo a la realización del ensayo se lleva a cabo la calibración del equipo, se establecen las referencias de posición y fuerza en cero. Se sitúa la probeta con una escuadra para que los apoyos queden perpendiculares. El desplazamiento de la cruceta se mide con un extensómetro óptico, a partir de las referencias en forma de diamante blanco que se han colocado en las probetas según aparece en la figura 12. Las probetas rompen, obteniéndose dos partes de 15x12mm aproximadamente.



Figura 12. Probetas con referencia en forma de diamante blanco listas para el ensayo.

4.2.3. Ensayo de microdureza.

El ensayo de microdureza se ha realizado con un microdurómetro modelo HMV de la marca Shimadzu. El microdurómetro aplica una fuerza de 245.2 mN sobre el área seleccionada y a través del programa que acompaña al equipo da una medida de dureza.

Para comprobar la dureza que hay a lo largo de las probetas se han realizado 10 muescas con el microdurómetro desde un extremo a otro de la probeta con una separación vertical y horizontal de 50 micras siguiendo el esquema de la figura 13.

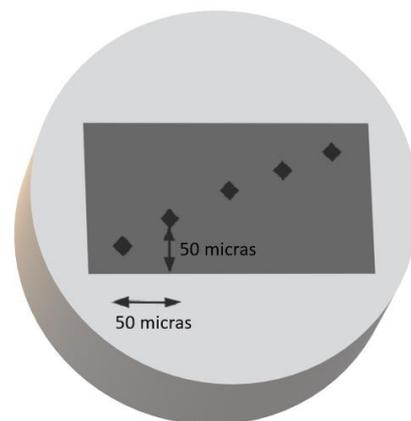


Figura 13. Microdurómetro Shimadzu y esquema de la ubicación de las muescas realizadas durante el ensayo.

4.3. FASE 3: Caracterización microestructural de las aleaciones.

4.3.1. Preparación metalográfica.

Para el estudio de microscopía óptica se preparan probetas de cada aleación embutiéndolas con metacrilato, mientras que para el análisis microestructural mediante microscopía electrónica de barrido se embutirán probetas de cada aleación en resina conductora.

Las probetas se embuten utilizando la máquina embutidora modelo LaboPress-3 de la marca Struers.

Además, como también se quiere realizar el estudio de microscopía óptica, electrónica y comportamiento a corrosión de probetas que han atravesado un proceso de colada se embutirán muestras de este tipo en metacrilato y resina conductora.



Figura 14. Embutidora LaboPress-3 de Struers.

Una vez embutidas tanto las probetas sinterizadas como las coladas deben atravesar un proceso de desbaste y pulido.

Para el desbaste se utilizan papeles de esmerilado con granulometría 80, 220, 500 y 1000 girando las probetas embutidas 90° cada vez que se cambia de lija para comprobar que se eliminan correctamente las rayas producidas por las lijas anteriores.

Tras el desbaste de se limpian las probetas mediante un baño de ultrasonidos con etanol.

El proceso de desbaste se realiza con una lijadora LaboPol-21 de la marca Struers usando agua como lubricante y el proceso de limpieza se realiza con el equipo Elmasonic S30H de la marca Elma.

Para realizar el pulido a espejo de las muestras utilizamos la pulidora LaboPol-5 de Stuers. El primer pulido se realiza con paño MD Largo y una suspensión de diamante de 9 μ m. Durante este pulido se ejerce una fuerza de 20N durante 6 minutos a 150rpm. El segundo pulido se lleva a cabo un paño MD Chem y una suspensión OP-S de 1 μ m con un 10% en volumen de agua oxigenada, se ejerce una fuerza de 20N a 150rpm durante 6 minutos. Tras el uso de cada paño se limpian las muestras con agua destilada y mediante ultrasonidos durante 5 minutos y 20 minutos después del primer y

el segundo pulido respectivamente, se sumergen en etanol y se secan para que la superficie quede preparada para los ensayos posteriores.



Figura 15. Lijadora LaboPol-21 de Struers (izquierda) y pulidora LaboPol-5 de Struers (derecha).

4.3.2. Estudio de la porosidad mediante microscopía óptica.

Las imágenes de la porosidad de las probetas se obtuvieron con un microscopio óptico LV100 de la marca Nikon. Se obtuvieron tres imágenes, una para cada aleación, y se procesaron utilizando un programa de segmentación de imagen en Matlab.

El programa de segmentación de imágenes toma imágenes que se han tratado previamente para que se muestren en blanco y negro. De esta forma, el programa detecta las manchas negras en forma circular que corresponden a los poros y calcula el área de cada uno de ellos.

Posteriormente sumando el área de todos los poros y comparándola con el área total de la imagen se puede obtener qué porcentaje de porosidad contiene la muestra.

4.3.3. Estudio de las fases mediante difracción de rayos X.

Para el estudio de las fases de las aleaciones obtenidas por pulvimetalurgia y las que han atravesado un proceso de colada se obtienen los difractogramas con el equipo D2 PHASER de la marca BRUKER con un barrido entre 20 y 90° con un paso de 0.02°.

4.3.4. Análisis microestructural mediante microscopía electrónica de barrido.

El estudio microestructural se realiza con un microscopio de barrido electrónico de barrido de emisión de campo de ZEISS, modelo AURIGA compact. El microscopio tiene tres detectores diferentes que permiten obtener gran cantidad de información de las muestras a estudiar. Estos son:

- Detector de electrones secundario (SE): Permite captar imágenes de la superficie a una elevada resolución.
- Detector de electrones dispersados (BS): Permite conocer la distribución de los elementos en la superficie de la muestra.
- Detector de energías dispersivas de rayos X (EDS): Indica los porcentajes de cada elemento den la superficie de la muestra mediante el uso de rayos X.



Figura 16. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo modelo AURIGA de Zeiss.

4.3.5. Estudio de las orientaciones cristalinas mediante EBSD.

Para el estudio de las orientaciones cristalina y los bordes de grano mediante EBSD también se utiliza el microscopio de barrido electrónico de barrido de emisión de campo de ZEISS, modelo AURIGA compact.

Mediante la técnica mostrada en la figura obtenemos el análisis composicional mediante el detector de rayos EDS e imágenes que muestran en tonos de gris las fases existentes con distintos elementos mediante el detector de electrones retrodispersados.

El estudio de las estructuras cristalinas se realiza a partir de las líneas de Kikuchi que se obtienen y que nos permiten indexar la difracción de los electrones en diferentes planos atómicos.

Las muestras se han colocado con una inclinación de 70° para la difracción de los electrones retroproyectados y seguir la ley de Bragg.

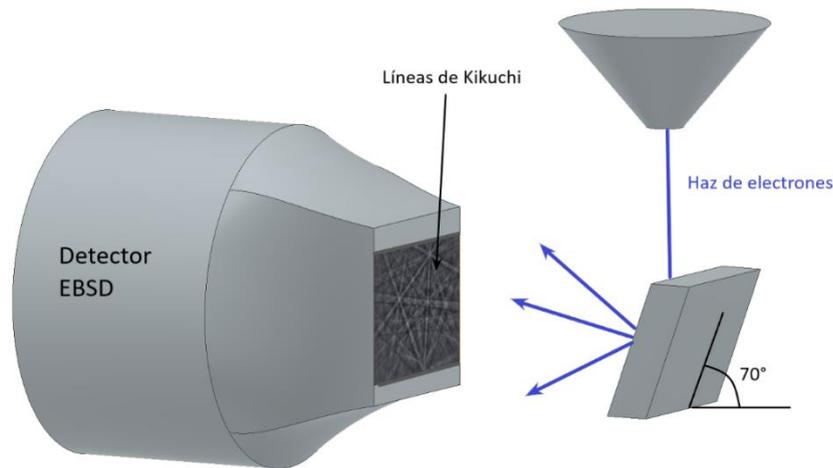


Figura 17. Diagrama del funcionamiento de la técnica EBSD.

4.4. FASE 4: Caracterización química de las aleaciones.

4.4.1. Estudio de liberación de iones.

Para este ensayo se utilizan 9 mitades de las probetas obtenidas tras el ensayo de flexión a 4 puntos. Para ello se realiza la preparación metalográfica desarrollada en el punto 3.3.1 de este documento y, además, se sellan los bordes de la muestra en contacto con la resina tal y como se muestra en la figura para evitar que la saliva se introduzca entre ambas.

La saliva artificial utilizada es Ringer-Hartmann y se necesitan 50mL de saliva por muestra. La composición para 1L de saliva queda reflejada en la tabla 2.

Composición	Volumen
NaCl	6 g/L
KCl	0.3718 g/L
CaCl ₂	0.2297 g/L
NaC ₃ H ₅ O ₃	5.146 mL

Tabla 2. Composición de la saliva artificial utilizada en el ensayo de liberación de iones.

Tras introducir cada muestra con la cara expuesta boca arriba en un recipiente plástico, con 50 mL de saliva, se cierran herméticamente y se introducen en una estufa de incubación modelo 2000207 de la marca SELECTA durante 730 horas a 37°C.

Una vez transcurridas las 730 horas se retiran las muestras de la estufa de incubación, se extraen de los recipientes con saliva y se limpian con agua destilada.

La saliva que se ha obtenido tras este proceso se analiza para estudiar la liberación de iones de las muestras.

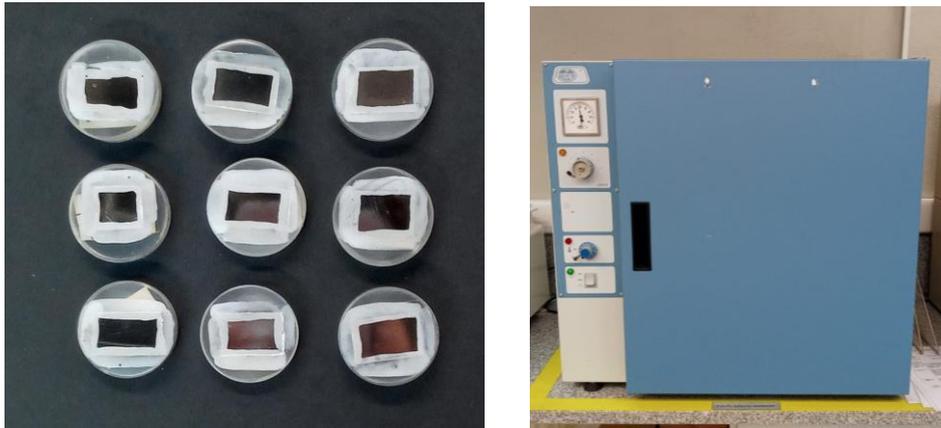


Figura 18. Muestras preparadas para el ensayo de liberación de iones y estufa de incubación modelo 2000207 marca SELECTA.

4.4.2. Estudio de resistencia a la corrosión.

El ensayo de corrosión se ha realizado a tres muestras, una de cada aleación, obtenidas tras un proceso de colada para obtener superficies uniformes y obtener datos de su comportamiento a corrosión más precisos y poder compararlo con las muestras obtenidas mediante pulvimetalurgia.

Las probetas que han pasado por un proceso de colada provienen de otras probetas sinterizadas que no se han utilizado y que se han seleccionado para colarlas mediante fundición con arco eléctrico con un horno de arco eléctrico modelo Compact Arc Melter MAM-1 de la marca Edmund Bühler GmbH.

Una vez coladas las muestras la probeta resultante se corta por la mitad para exponer su interior y estudiarla tras embutirla en metacrilato y resina conductora.

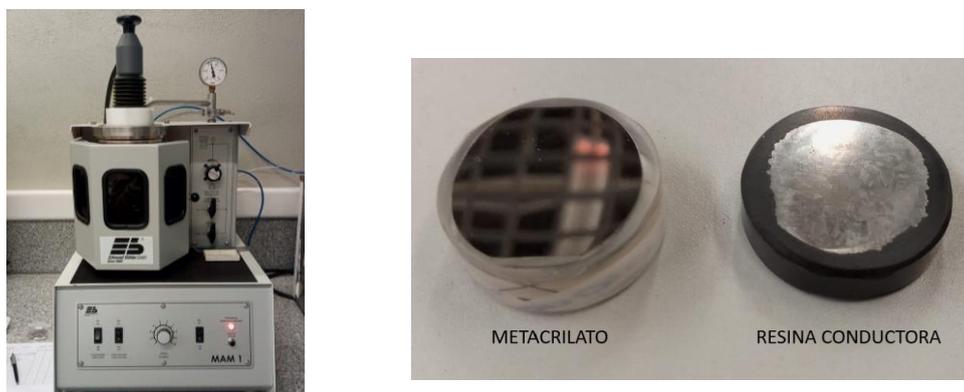


Figura 19. Horno de arco eléctrico Compact Arc Melter MAM-1 de Edmund Bühler GmbH (izquierda) y muestras obtenidas tras el proceso de colada (derecha).

El montaje para la realización del ensayo consta de un potenciostato modelo AUT1095 de la marca AUTOLAB, un electrodo de referencia Ag/AgCl modelo Metrohm de AUTOLAB, un contraelectrodo de platino de Radiometer Analytical y un electrodo de trabajo donde se coloca la muestra.

El electrolito utilizado es saliva artificial Ringer-Hartman cuya composición se indica en el apartado 4.4.1. Con un termopar mediremos la temperatura de la saliva durante el ensayo para que se mantenga a 37°C con ayuda de una lámpara halógena como fuente de calor.

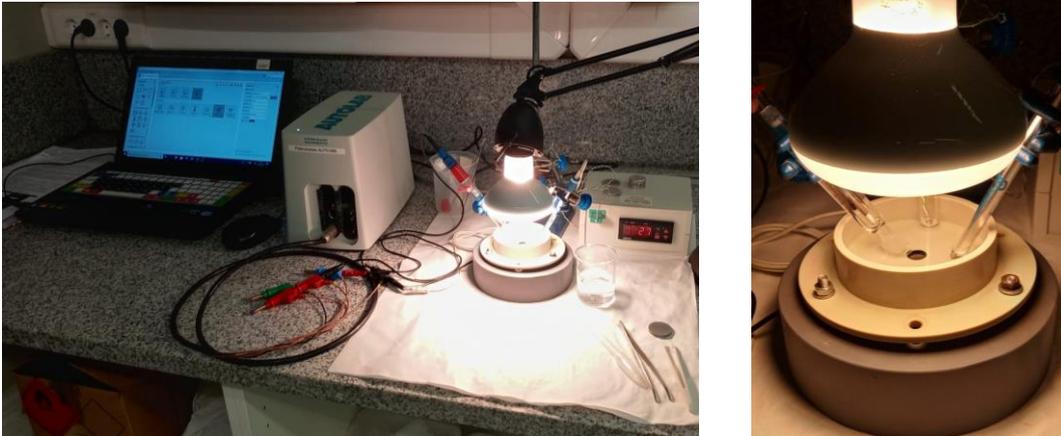


Figura 20. Montaje completo para el ensayo (izquierda) y primer plano de la posición del electrodo, contraelectrodo y termopar.

El software que se ha utilizado para obtener los datos de este ensayo es el Nova 2.1.1 y la extensión del ensayo es de 2h.

Durante el ensayo se definen rutinas que se realizan a lo largo de la duración del ensayo. Durante el ensayo, el software NOVA permite la obtención del potencial a circuito abierto (OCP), la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS), y las curvas potenciodinámicas catódica y anódica.

Se realiza el estudio de la variación de la impedancia con la frecuencia a partir del circuito equivalente que se muestra en la figura 20.

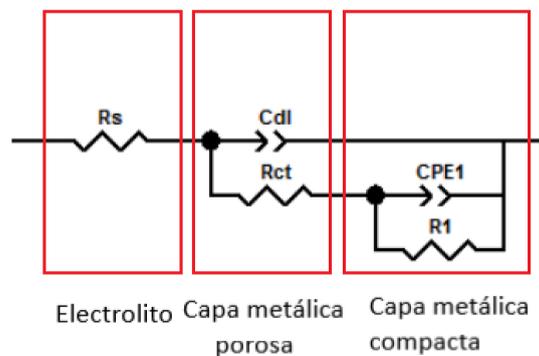


Figura 21. Circuito equivalente que modeliza el montaje electroquímico.

Utilizamos este circuito equivalente ya que la superficie que estamos estudiando no es perfecta. La superficie tiene heterogeneidades que necesitamos indicar para que el ajuste que se realice de los datos sea lo más aproximado a la realidad posible y que se caracterice correctamente la resistencia a corrosión de las aleaciones estudiadas (Tsao, 2019).

Tras la realización del ensayo se tratan los datos obtenidos. Los valores del OCP se obtienen realizando la media de los últimos 300 datos obtenidos durante los 30 min de obtención de este parámetro.

Los datos referentes a las curvas potenciodinámicas obtenidas durante el ensayo se tratan para obtener las curvas mediante las pendientes de Tafel y el comando Corrosion Rate Analysis del software Nova. Los valores más indicativos de estas curvas son potencial de corrosión (E_{corr}) e intensidad de corriente de corrosión (i_{corr}).

La resistencia a la polarización (R_p) se obtiene a partir de la ecuación 13, parámetro relacionado con la resistencia a la corrosión.

$$R = \frac{B}{i_{corr}} \quad (13)$$

siendo B la relación entre las distintas pendientes de Tafel, según la ecuación 14

$$B = \frac{\beta_c \cdot \beta_a}{2.303 \cdot (\beta_c + \beta_a)} \quad (14)$$

donde β_a y β_c son las pendientes anódica y catódica de Tafel, respectivamente.

Finalmente, se puede calcular la velocidad de corrosión mediante la ecuación 15.

$$V_c = 4.02 \cdot 10^{11} \cdot \frac{M \cdot i \cdot S}{\rho \cdot n \cdot F} \quad (15)$$

Donde:

- M: Peso atómico de la aleación (g/mol).
- i: Densidad de corriente de corrosión.
- S: Superficie (cm²).
- ρ : Densidad de la aleación (g/cm³).
- n: Número de oxidación (4 para el caso del Ti).
- F: Constante de Faraday (96500 (A·s)/mol).

CAPÍTULO 5. RESULTADOS

5.1. Obtención de las aleaciones mediante técnicas de pulvimetalurgia convencional.

Se realiza el cálculo de la cantidad de polvos necesarios para generar las probetas en el proceso y como vemos en la tabla se emplean aproximadamente 7g de polvos para las probetas de cada aleación.

Sin embargo, como vemos en la tabla siguiente, durante el proceso de compactación se ha incrementado la cantidad de polvo a 8 gramos en la mayoría de las probetas ya que durante el proceso de extracción de las probetas de la matriz se producían grietas que posteriormente se eliminan. Por eso, para que el espesor de la probeta sea adecuado se incrementó la masa de polvos a utilizar.

	Ident. Muestra	Masa antes compactación (g)	Masa después compactación (g)	Dimensiones después compactación		
				Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)
Ti1Sn	1535	7.367	7.374	29.92	11.90	5.89
	1536	7.355	7.342	30.04	12.12	5.98
	1537	7.389	7.389	30.13	11.96	6.10
	1538	8.374	8.348	30.03	11.91	6.97
	1539	8.342	8.329	30.03	11.96	7.07
	1540	8.352	8.338	30.04	11.92	6.80
	1541	8.353	8.306	29.96	11.93	6.80
	1542	9.053	9.033	29.93	11.93	7.43
Ti2Sn	1543	8.344	8.227	29.99	11.92	6.79
	1544	8.355	8.386	29.97	11.92	6.89
	1545	8.359	8.217	29.95	12.02	6.77
	1546	8.36	8.028	29.95	11.95	7.12
	1547	8.356	8.191	29.96	11.92	6.82
	1548	8.349	8.372	30.02	11.95	6.83
	1549	8.347	8.336	29.90	11.90	6.76
	1550	6.287	6.223	29.96	12.02	5.00
Ti4Sn	1551	7.368	7.367	30.04	11.89	6.00
	1552	8.432	8.449	29.93	11.97	6.78
	1553	8.436	8.414	29.94	11.94	6.92
	1554	8.415	8.342	29.94	11.90	6.72
	1555	8.007	8.023	29.93	11.89	6.45
	1556	8.004	8.004	29.95	11.91	6.50
	1557	5.060	5.070	29.93	11.90	4.00

Tabla 3. Dimensiones y masas de las muestras en verde obtenidas por compactación.

Con los valores de la tabla se calculan la porosidad en verde promedio, la densidad verde promedio y la densidad verde relativa tal y como se muestra en la tabla 4.

Aleación	Porosidad en verde (%) promedio	Densidad en verde (g/cm ³) promedio	Densidad en verde relativa (%)
Ti-1Sn	24.8 ± 1.5	3.3 ± 0.068	75.1 ± 1.5
Ti-2Sn	24.7 ± 1.4	3.4 ± 0.063	75.2 ± 1.4
Ti-4Sn	24.1 ± 1.0	3.4 ± 0.047	75.9 ± 1.0

Tabla 4. Valores de porosidad y densidad de las probetas en verde

Como podemos observar en la tabla, al incrementar la cantidad de estaño en la aleación disminuye la porosidad e incrementa la densidad.

Tras el proceso de sinterización se produce la contracción de las probetas, por ello sus dimensiones cambian tal y como se muestran en la tabla 5.

	Muestra	Longitud (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)
Ti1Sn	1535	27.89	11.07	5.54	1.710
	1536	27.78	10.98	5.61	1.711
	1537	27.50	11.06	5.60	1.703
	1538	27.34	10.88	6.46	1.922
	1539	27.27	10.82	6.59	1.944
	1540	27.39	10.89	6.37	1.900
	1541	27.42	10.86	6.27	1.867
	1542	27.39	10.90	6.85	2.045
Ti2Sn	1543	27.66	11.11	6.47	1.988
	1544	27.67	11.13	6.53	2.011
	1545	27.71	11.01	6.47	1.974
	1546	27.37	10.87	6.56	1.952
	1547	27.67	11.01	6.42	1.956
	1548	27.58	11.01	6.50	1.974
	1549	27.55	11.18	6.45	1.987
	1550	27.74	11.07	4.81	1.477
Ti4Sn	1551	27.78	11.21	5.62	1.750
	1552	27.71	11.11	6.42	1.976
	1553	27.64	11.05	6.45	1.970
	1554	27.79	11.2	6.36	1.980
	1555	27.57	11.1	6.14	1.879
	1556	27.73	11.16	6.12	1.894
	1557	27.79	11.06	3.92	1.205

Tabla 5. Dimensiones de las probetas tras el proceso de sinterizado.

Como podemos observar en la tabla tras el proceso de sinterizado se produce una contracción de las probetas cuya variación queda reflejada en la siguiente tabla 6.

Aleación	Δ longitud (%)	Δ ancho (%)	Δ espesor (%)	Δ volumen (%)
Ti-1Sn	8.3 ± 0.8	8.5 ± 0.9	6.0 ± 2.0	20.4 ± 2.9
Ti-2Sn	7.8 ± 0.3	7.3 ± 0.6	5.5 ± 1.5	20.2 ± 3.0
Ti-4Sn	7.4 ± 0.2	6.8 ± 0.4	6.7 ± 2.6	19.9 ± 5.7

Tabla 6. Contracción de las probetas.

Para conocer la porosidad de las probetas se ha realizado el ensayo donde se aplica el Principio de Arquímedes y se obtienen los siguientes resultados.

Aleación	Muestra	M_{se} (g)	M_{as} (g)	M_{aa} (g)	V_t (cm^3)	V_{ext} (cm^3)	$V_{pabierta}$ (cm^3)	$V_{pcerrada}$ (cm^3)
Ti-1Sn	1535	7.3741	5.71270	7.37580	1.624	1.663	0.002	0.037
	1536	6.4208	4.97230	6.42200	1.414	1.450	0.001	0.034
	1537	6.7461	5.21470	6.74850	1.486	1.534	0.002	0.045
	1538	7.4101	5.73350	7.41160	1.632	1.678	0.002	0.044
	1539	7.5953	5.87410	7.59140	1.673	1.717	0.000	0.044
	1540	7.5621	5.85430	7.56400	1.666	1.710	0.002	0.042
	1541	7.6425	5.91610	7.64460	1.683	1.729	0.002	0.043
	1542	8.1721	6.32730	8.17400	1.800	1.847	0.002	0.045
Ti-2Sn	1543	7.3672	5.71600	7.37340	1.623	1.657	0.006	0.028
	1544	7.4847	5.80350	7.48600	1.649	1.683	0.001	0.033
	1545	7.3586	5.70903	7.35950	1.621	1.650	0.001	0.029
	1546	7.2920	5.64820	7.29830	1.606	1.650	0.006	0.038
	1547	7.4201	5.75470	7.42280	1.634	1.668	0.003	0.031
	1548	7.4806	5.80260	7.48330	1.648	1.681	0.003	0.030
	1549	7.5481	5.85330	7.55000	1.663	1.697	0.002	0.032
	1550	5.5483	4.30210	5.54960	1.222	1.248	0.001	0.024
Ti-4Sn	1551	6.1837	4.81400	6.18560	1.362	1.372	0.002	0.008
	1552	7.3940	5.75300	7.39500	1.629	1.642	0.001	0.012
	1553	7.5115	5.84690	7.51260	1.655	1.666	0.001	0.010
	1554	7.5371	5.86520	7.53670	1.660	1.672	0.000	0.012
	1555	8.0232	6.24430	8.02490	1.767	1.781	0.002	0.012
	1556	6.9805	5.43320	6.98290	1.538	1.550	0.002	0.010
	1557	5.0702	3.94960	5.07280	1.117	1.123	0.003	0.004

Tabla 7. Datos obtenidos tras el ensayo de Arquímedes.

Con los valores obtenidos en el ensayo del método de Arquímedes se obtienen los porcentajes de porosidad abierta y cerrada y el valor de la densidad relativa.

Aleación	Porosidad abierta (%)	Porosidad cerrada (%)	Densidad relativa (g/cm ³)
Ti-1Sn	0.09 ± 0.04	2.52 ± 0.21	97.38 ± 0.23
Ti-2Sn	0.17 ± 0.12	1.89 ± 0.17	97.93 ± 0.25
Ti-4Sn	0.12 ± 0.06	0.60 ± 0.13	99.29 ± 0.81

Tabla 8. Valores de porosidad abierta, porosidad cerrada y densidad relativa.

Se observa una disminución de la porosidad al incrementar la cantidad de estaño en la aleación.

5.2. Caracterización de las aleaciones.

5.2.1. Obtención del módulo elástico.

Los valores de módulo elástico se obtienen mediante un ensayo de excitación por impulso realizado con un equipo Sonelastic.

Aleación	Módulo elástico E (GPa)
Ti-1Sn	6 ± 4
Ti-2Sn	15 ± 22
Ti-4Sn	22 ± 34

Tabla 9. Módulo elástico de cada aleación.

Observamos que al incrementar la cantidad de estaño en la aleación incrementa el módulo.

5.2.2. Ensayo de flexión a 4 puntos.

Los resultados del ensayo de flexión a 4 puntos se muestran en la tabla 10 que incluye valores de tensión máxima, desplazamiento máximo y deformación máxima.

Aleación	Tensión Máxima (Mpa)	Desplazamiento Máximo (mm)	Deformación máxima (%)
Ti-1Sn	708 ± 60	0.278 ± 0.024	2.6 ± 0.3
Ti-2Sn	674 ± 46	0.295 ± 0.057	1.8 ± 19.9
Ti-4Sn	767 ± 86	0.282 ± 0.054	1.4 ± 6.4

Tabla 10. Resultados del ensayo de flexión a 4 puntos.

En la figura 21 podemos visualizar una gráfica donde se comparan las relaciones tensión deformación para cada una de las aleaciones.

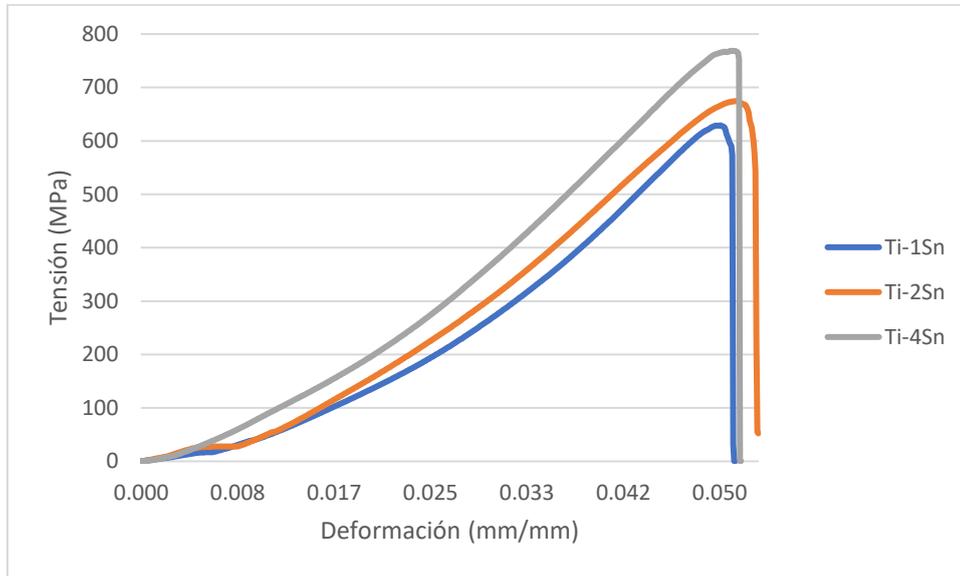


Figura 22. Curvas tensión-deformación

5.2.3. Ensayo de microdureza.

Del ensayo de microdureza hemos obtenido los siguientes valores en escala Vickers.

Aleación	HV
Ti-1Sn	338 ± 93
Ti-2Sn	379 ± 35
Ti-4Sn	426 ± 0.1

Tabla 11. Valores de microdureza para cada aleación.

5.2.4. Estudio de la porosidad mediante microscopía óptica.

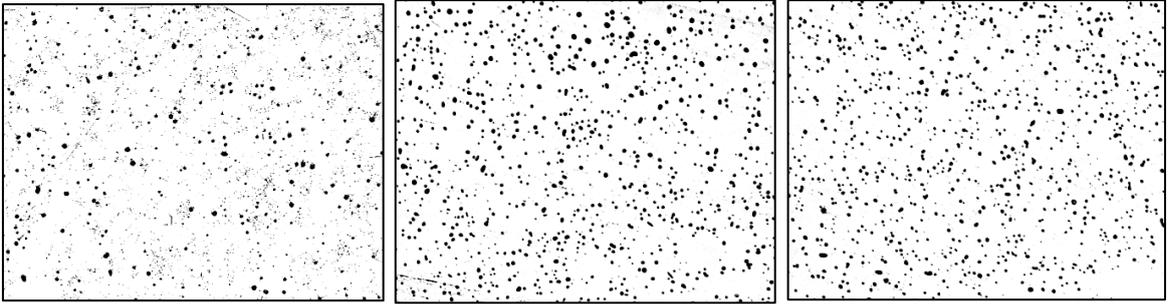


Figura 23. Imágenes de porosidad procesadas del Ti-1Sn, Ti-2Sn y Ti-4Sn de izquierda a derecha.

	Porcentaje de porosidad (%)
Ti-4Sn	5.7
Ti-2Sn	6.6
Ti-1Sn	4.4

Tabla 12. Resultados de porosidad

5.2.5. Estudio de las fases mediante difracción de rayos X.

Estudiamos las fases que componen las aleaciones mediante difracción de rayos X. En la figura se muestran los difractogramas que se han obtenido de cada aleación comparándolos entre sí.

Como vemos, se han producido fases α y β .

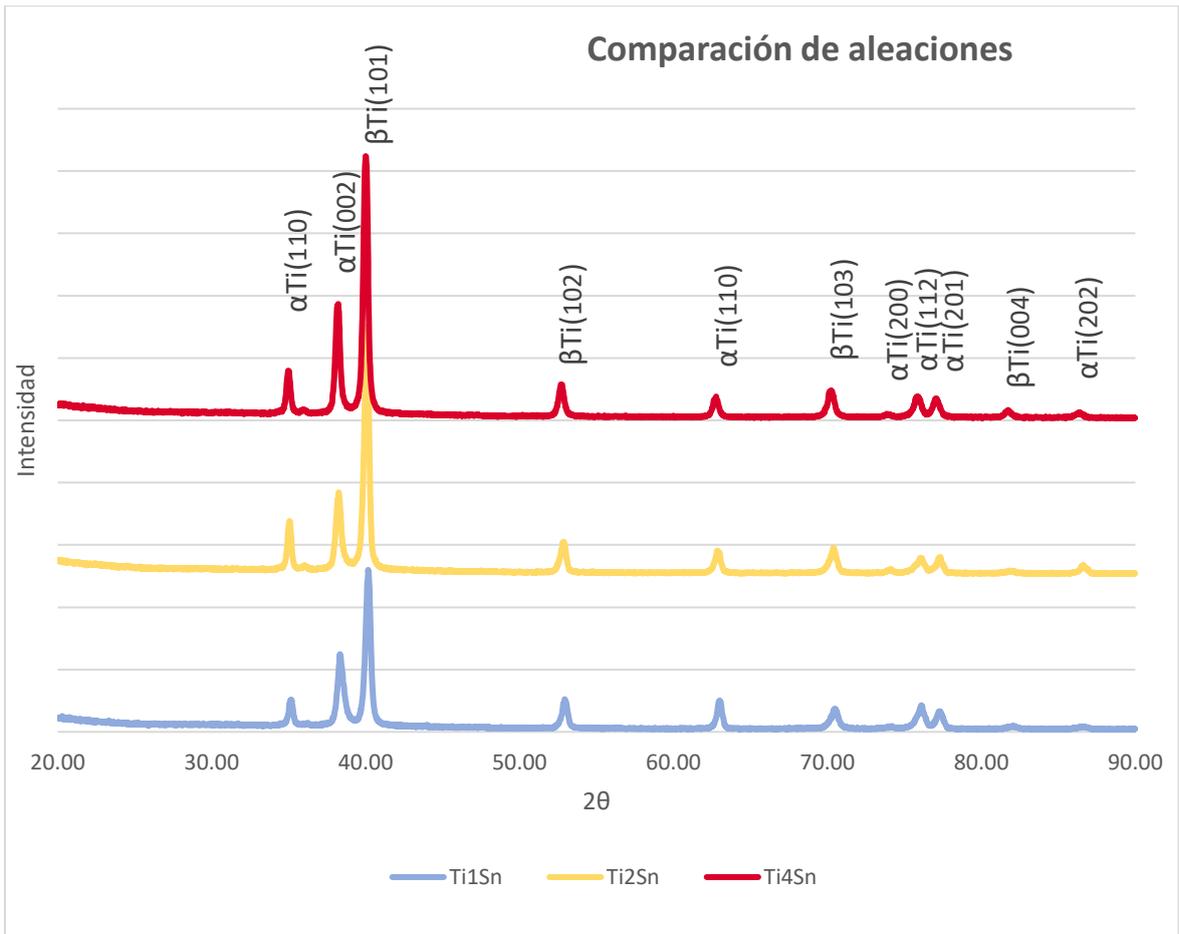


Figura 24. Difractogramas de las aleaciones obtenidos tras el ensayo de difracción de rayos X.

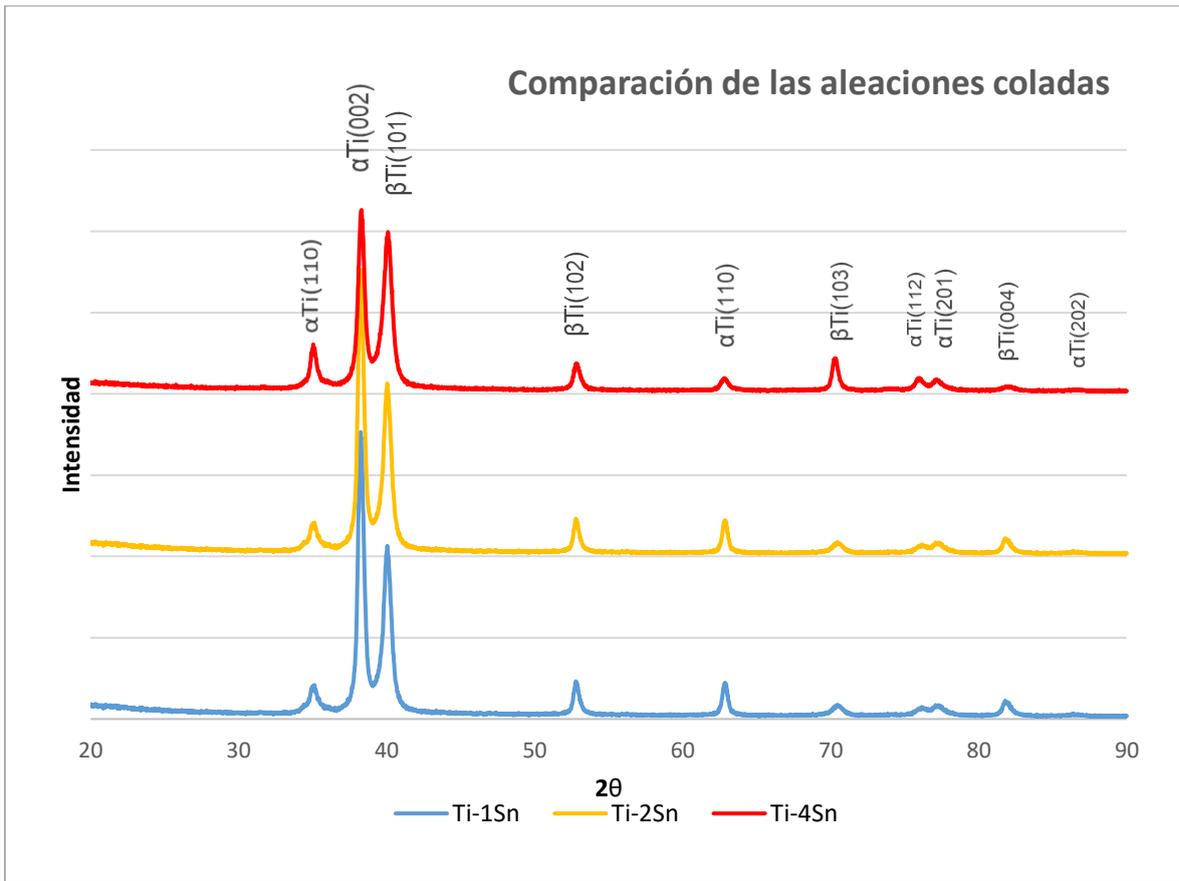


Figura 25. Difractogramas de las aleaciones coladas obtenidos tras el ensayo de difracción de rayos X.

5.2.6. Análisis microestructural mediante microscopía electrónica de barrido.

A continuación, se muestran las imágenes obtenidas de cada aleación mediante microscopía electrónica de barrido y la composición de cada una de ellas.

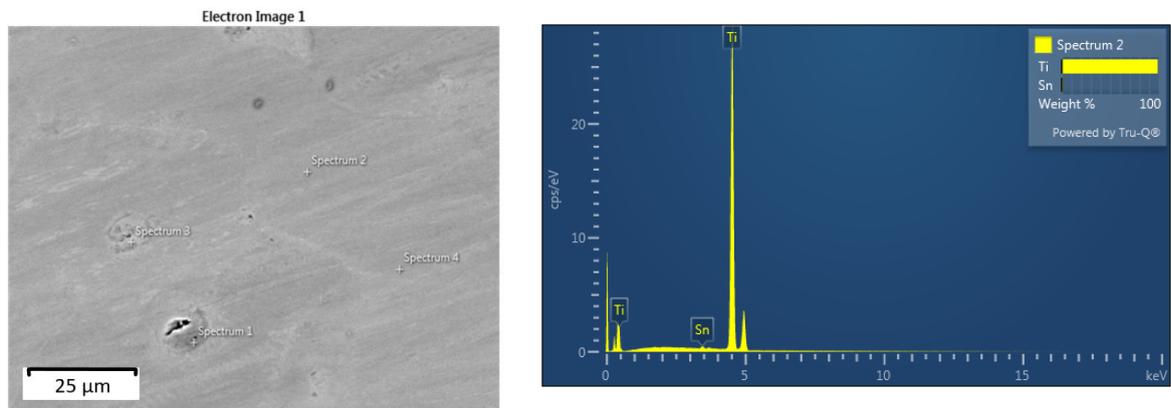


Figura 26. Superficie y composición del Ti-1Sn

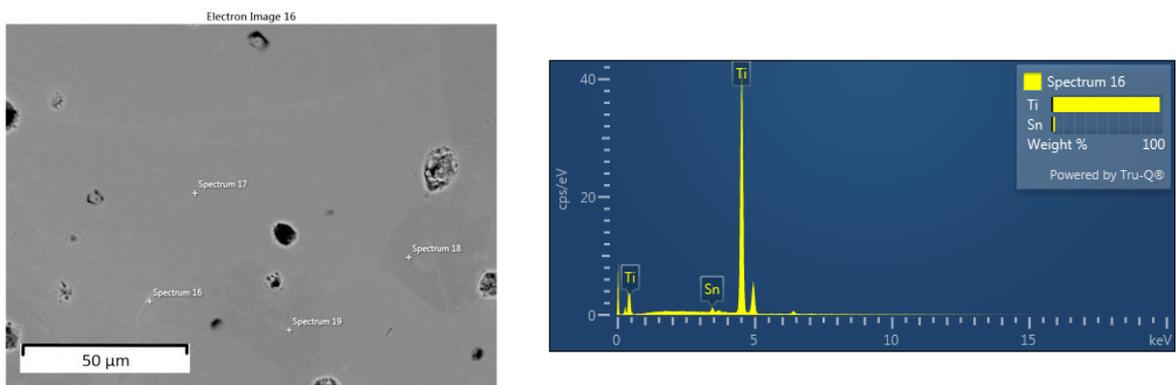


Figura 27. Superficie y composición del Ti-2Sn

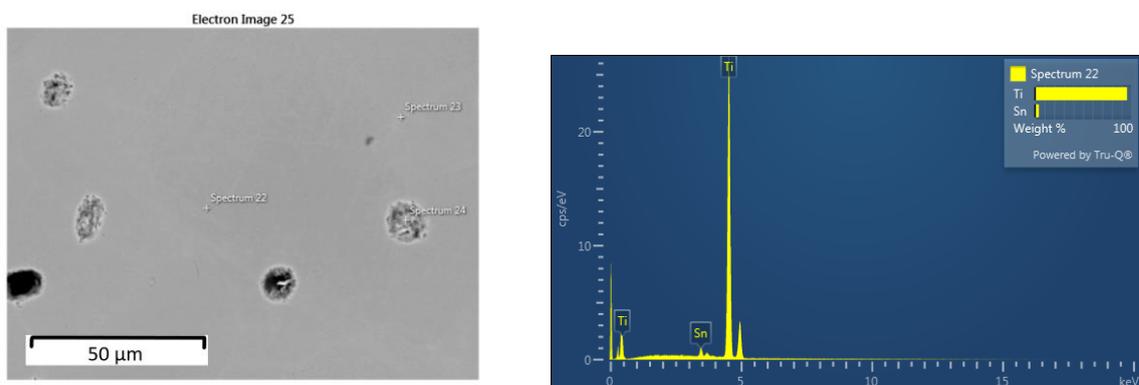


Figura 28. Superficie y composición del Ti-4Sn

También se muestran las imágenes obtenidas de cada una de las aleaciones donde se puede ver la distribución del titanio y el estaño en las muestras.

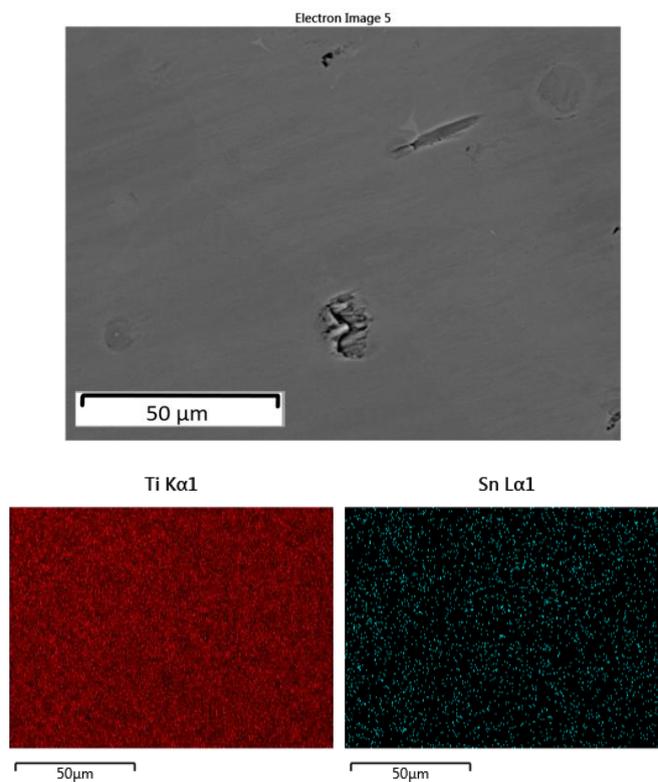


Figura 29. Distribución del titanio y el estaño en Ti-1Sn

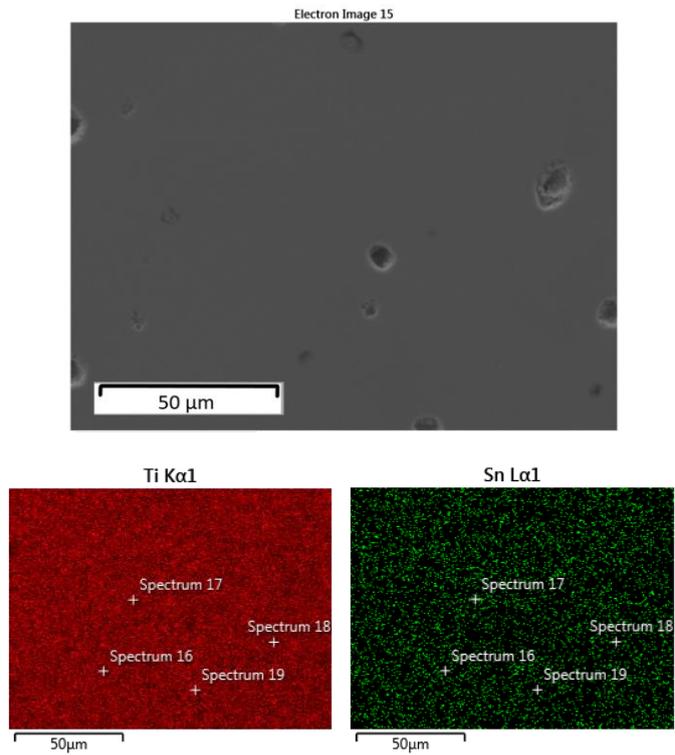


Figura 30. Distribución del titanio y el estaño en Ti-2Sn

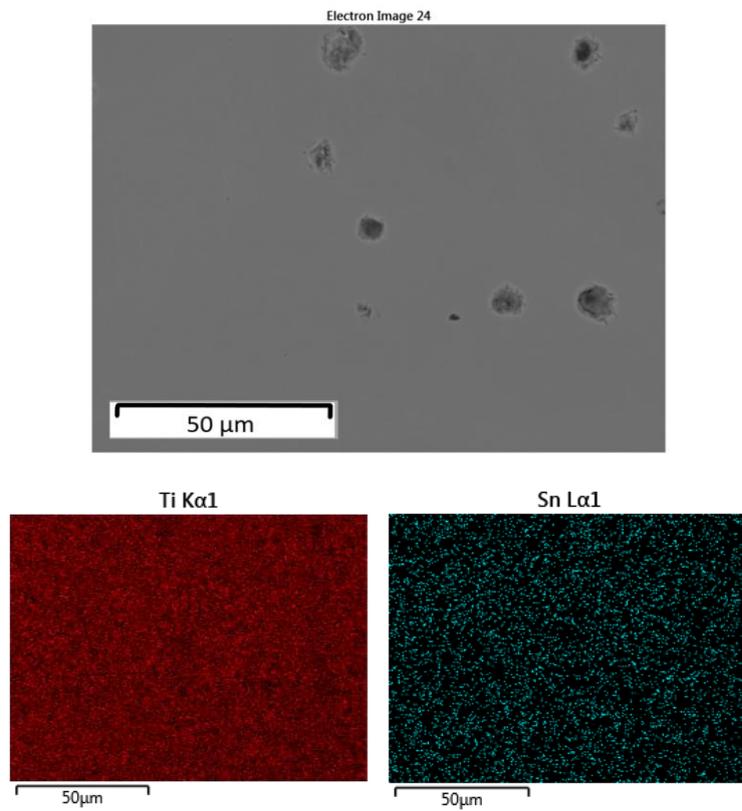


Figura 31. Distribución del titanio y el estaño en Ti-4Sn

Además, se han tomado imágenes de las muestras obtenidas mediante colada para observar su composición, distribución de los elementos y comparar las superficies de estas con las muestras obtenidas mediante pulvimetalurgia convencional.

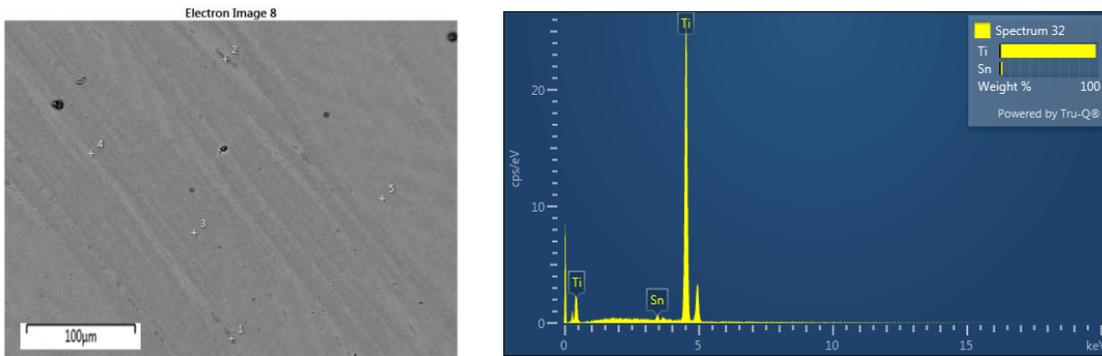


Figura 32. Superficie y composición del Ti-1Sn obtenido por colada.

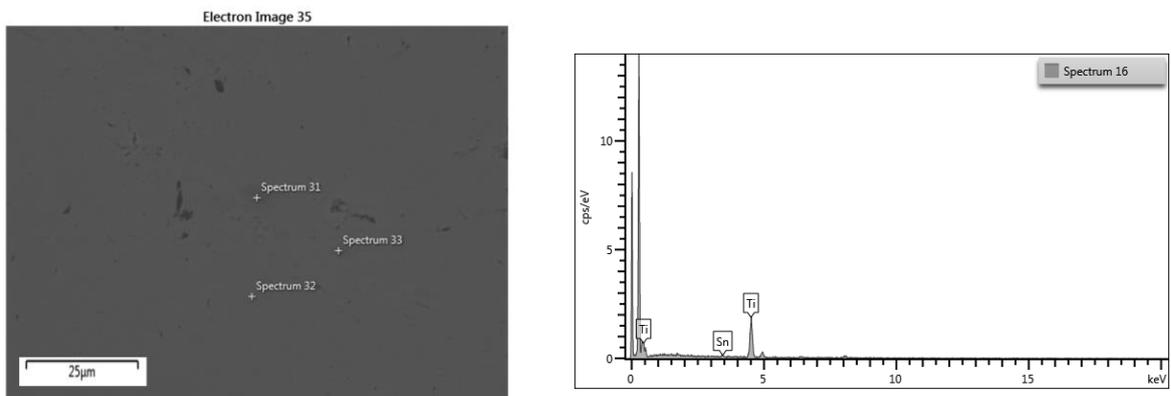


Figura 33. Superficie y composición del Ti-2Sn obtenido por colada.

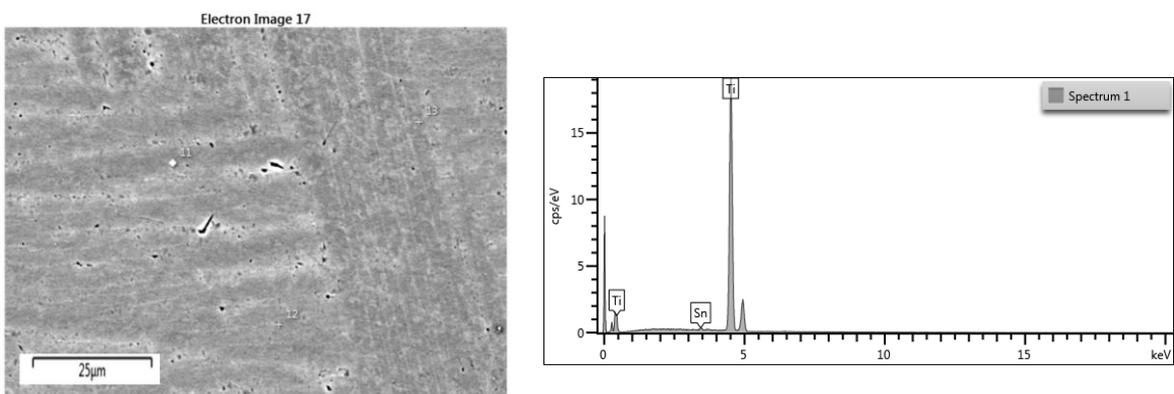


Figura 34. Superficie y composición del Ti-4Sn obtenido por colada.

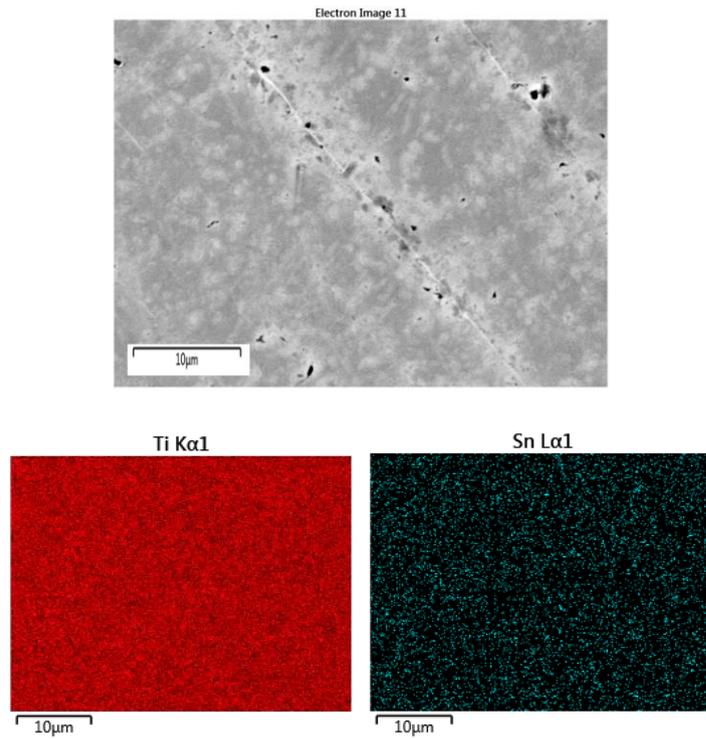


Figura 35. Distribución del titanio y el estaño en Ti-1Sn obtenido por colada.

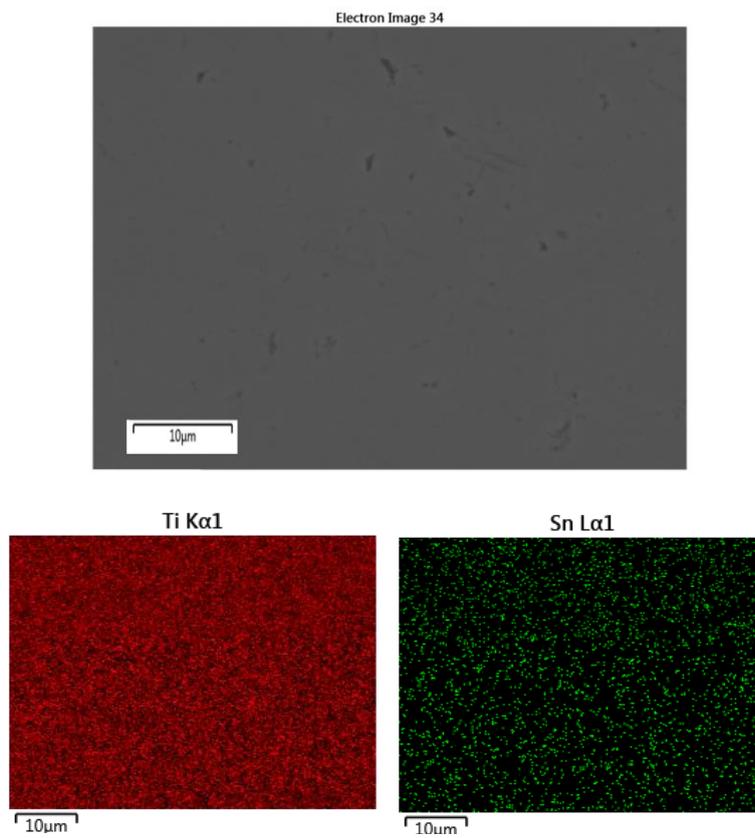


Figura 36. Distribución del titanio y el estaño en Ti-2Sn obtenido por colada.

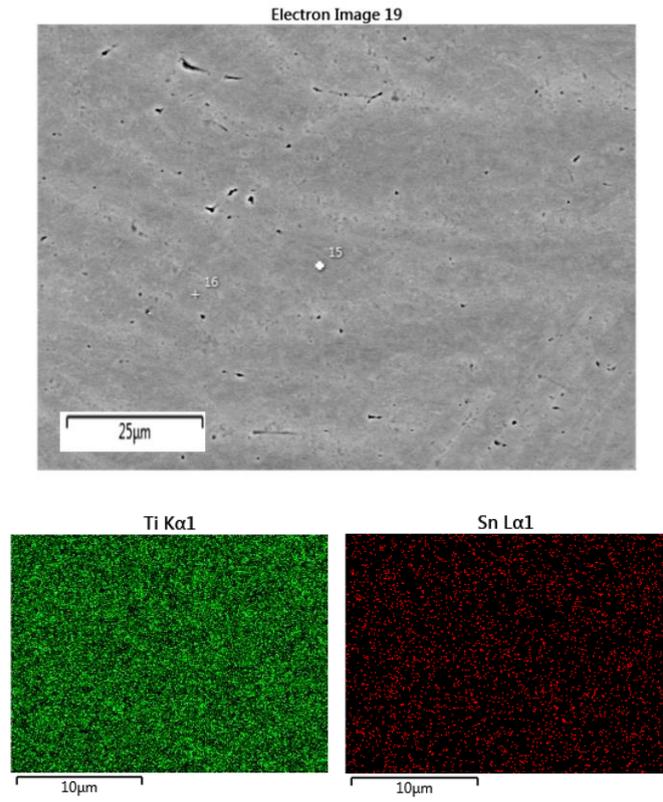


Figura 37. Distribución del titanio y el estaño en Ti-4Sn obtenido por colada.

5.2.7. Estudio de las orientaciones cristalinas mediante EBSD.

Se muestran las imágenes obtenidas mediante EBSD donde se observa la superficie analizada y la distribución de las fases α y β . Además, en negro aparecen áreas para las cuales no se ha podido determinar su fase, es decir, no se han podido indexar.

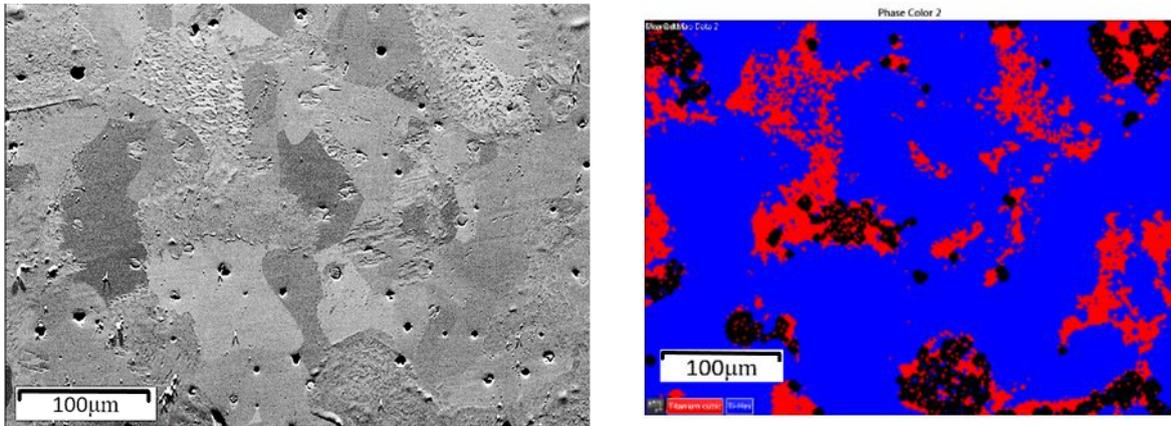


Figura 38. Superficie y distribución de las fases α (azul) y β (rojo) del Ti-1Sn.

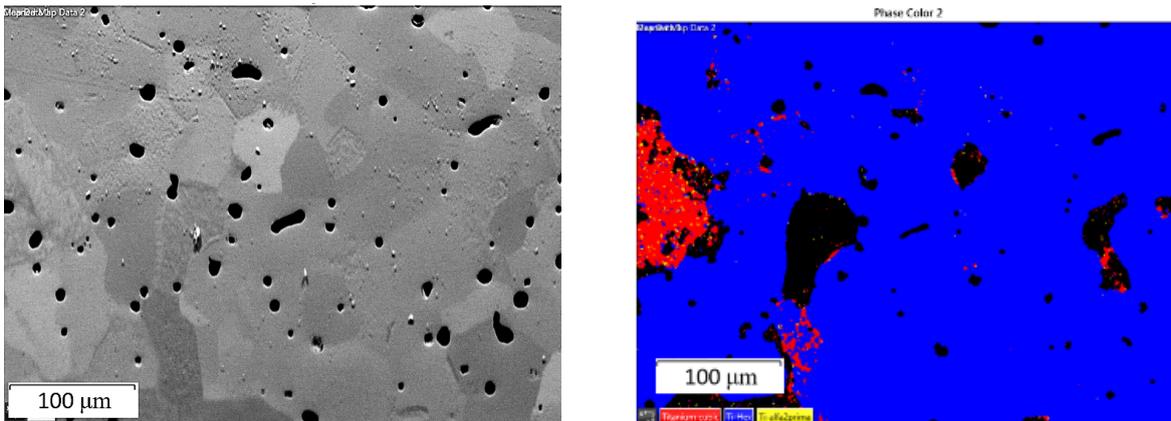


Figura 39. Superficie y distribución de las fases α (azul) y β (rojo) del Ti-2Sn.

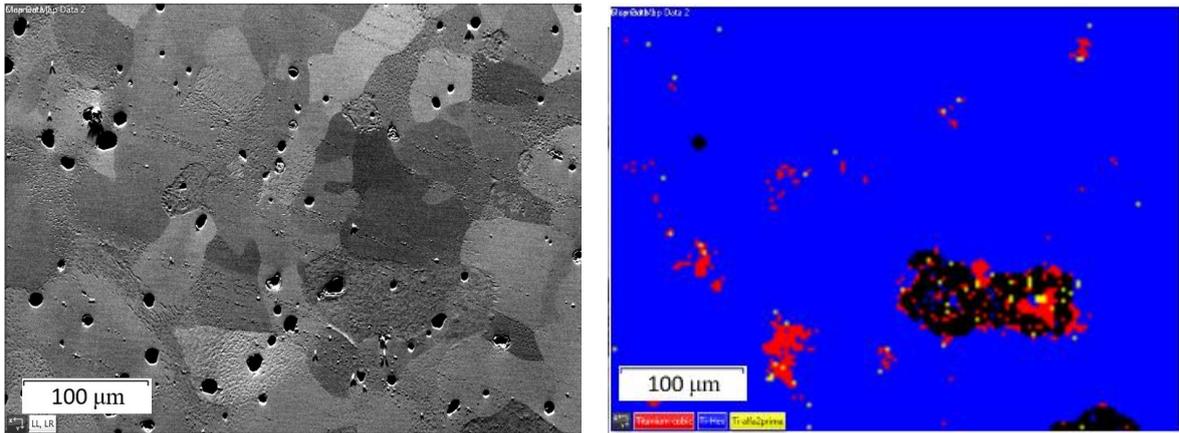


Figura 40. Superficie y distribución de las fases α (azul) y β (rojo) del Ti-4Sn.

A continuación, se muestran los mapas de color de Euler y las figuras de polos inversa en las direcciones X, Y, Z. Mediante estos mapas se puede observar la orientación cristalina de las muestras además de dar información sobre la presencia de formación de textura en la superficie.

Se muestran los resultados obtenidos para la muestra de Ti-2Sn como representativa ya que para el resto se obtienen las mismas conclusiones. Como se observa, la orientación de las muestras es aleatoria.

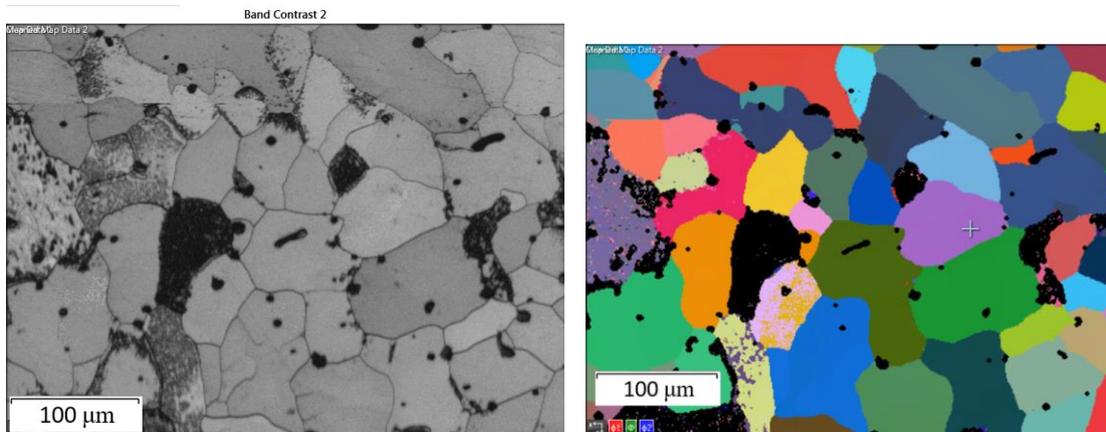


Figura 41. Contraste de bandas y mapas de color de Euler del Ti-2Sn.

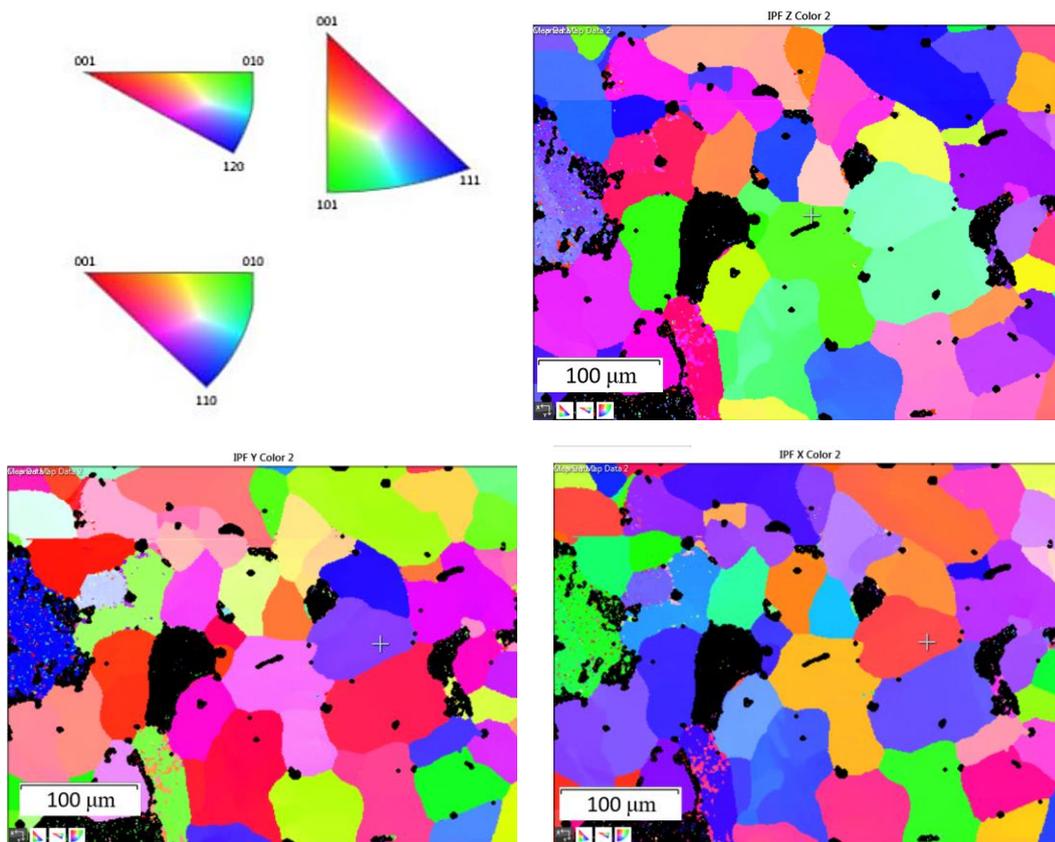


Figura 42. Figuras de polos inversa en las direcciones X, Y, Z para el Ti-2Sn.

Aleación	Tamaño de grano medio (μm)	Tamaño de grano α (μm)	Tamaño de grano β (μm)
Ti-1Sn	22 ± 23	29 ± 27	11 ± 4
Ti-2Sn	29 ± 29	40 ± 29	7 ± 11
Ti-4Sn	45 ± 25	46 ± 24	13 ± 3

Tabla 13. Tamaños de grano de las aleaciones.

Aleación	Fase α (%)	Fase β (%)	No indexado (%)
Ti-1Sn	74.3	16.7	9
Ti-2Sn	86.3	3.7	10
Ti-4Sn	93.2	2.4	9.2

Tabla 14. Porcentaje de fases encontradas.

5.2.8. Estudio de liberación de iones.

En la tabla se muestran las concentraciones promedio de iones liberadas por cada aleación en función del tiempo de ensayo y la superficie de muestra expuesta tras permanecer 730 horas sumergidas en saliva artificial Ringer-Hartmann en una estufa a 37°C.

Aleación	Peso real (%)		Tasa de liberación de iones ($\mu\text{g/L}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{h}$) $\times 10^{-3}$		Velocidad de corrosión ($\text{mg}/\text{dm}^2\cdot\text{día}$) $\times 10^{-3}$	
	Ti	Sn	Ti	Sn	Ti	Sn
Ti-1Sn	99.0	1.0	17 \pm 6	26 \pm 28	2 \pm 1	3 \pm 3
Ti-2Sn	98.0	2.0	44 \pm 21	28 \pm 19	5 \pm 2	3 \pm 2
Ti-4Sn	95.9	4.1	21 \pm 3	47 \pm 52	3 \pm 1	6 \pm 6

Tabla 15. Valores de concentración y concentración normalizada de los elementos disueltos en la saliva artificial por cada aleación.

5.2.9. Estudio de resistencia a la corrosión.

En la figura 42 se muestra el potencial de circuito abierto (OCP) de cada una de las muestras que se ha obtenido a partir de la media de los valores obtenidos en los últimos 300 segundos tras aplicar un potencial de -1V.

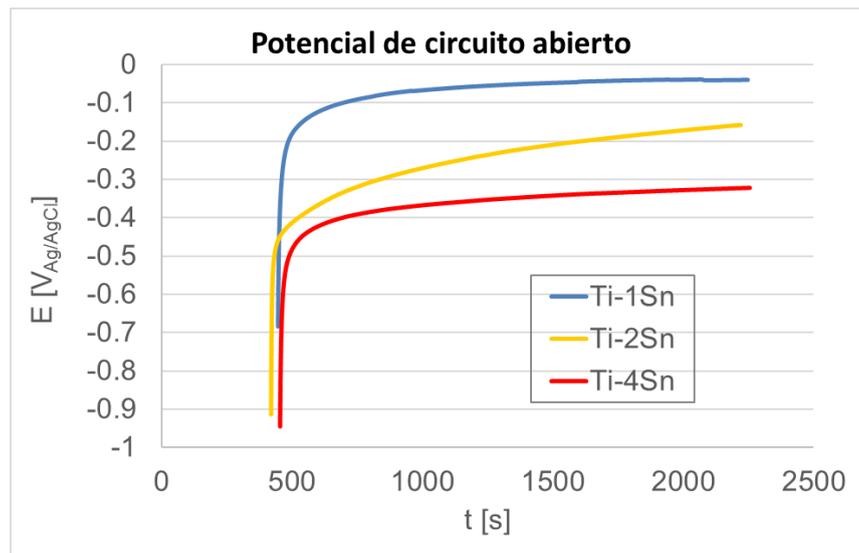


Figura 43. Curva OCP para cada una de las aleaciones

Aleación	OCP(V)
Ti-1Sn	-0.05 ± 0.04
Ti-2Sn	-0.16 ± 0.03
Ti-4Sn	-0.32 ± 0.12

Tabla 16. Valores de potencial de circuito abierto (OCP) y desviación para cada una de las aleaciones.

Mediante la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS) se han podido obtener los diagramas de Nyquist que representan la impedancia real frente a la compleja en negativo.

En la figura 43 podemos observar los diagramas de Nyquist para las aleaciones estudiadas.

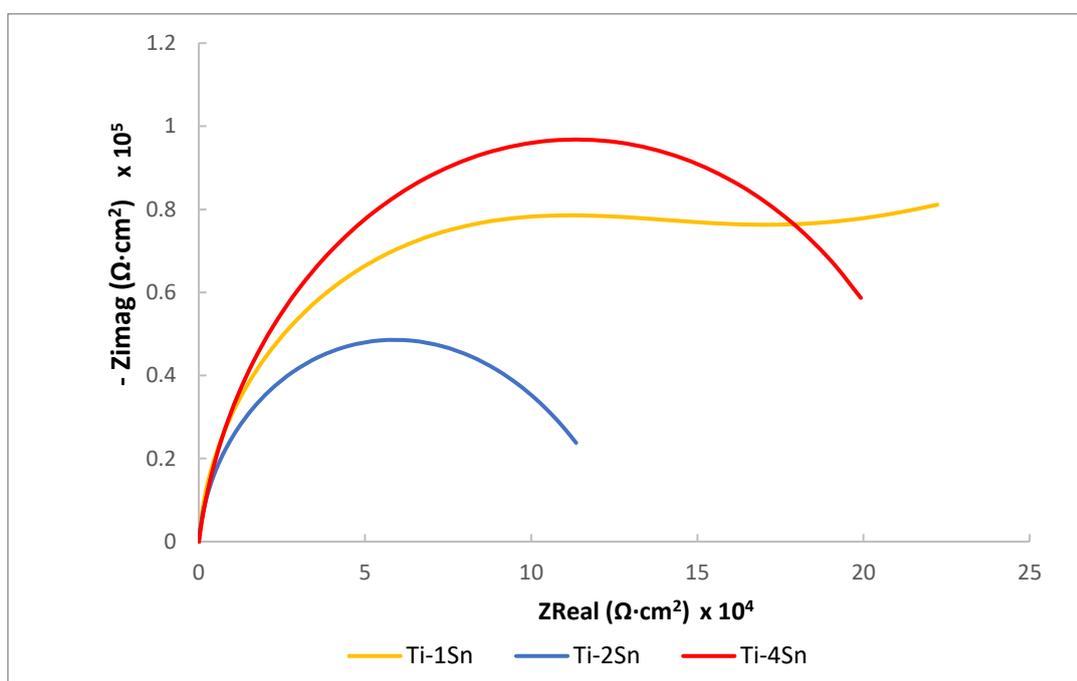


Figura 44. Diagrama de Nyquist para las aleaciones estudiadas.

Mediante la espectroscopía de impedancias electroquímicas también se han obtenido los diagramas de bode para las distintas aleaciones donde se representa la fase y el módulo de la impedancia respecto de la frecuencia.

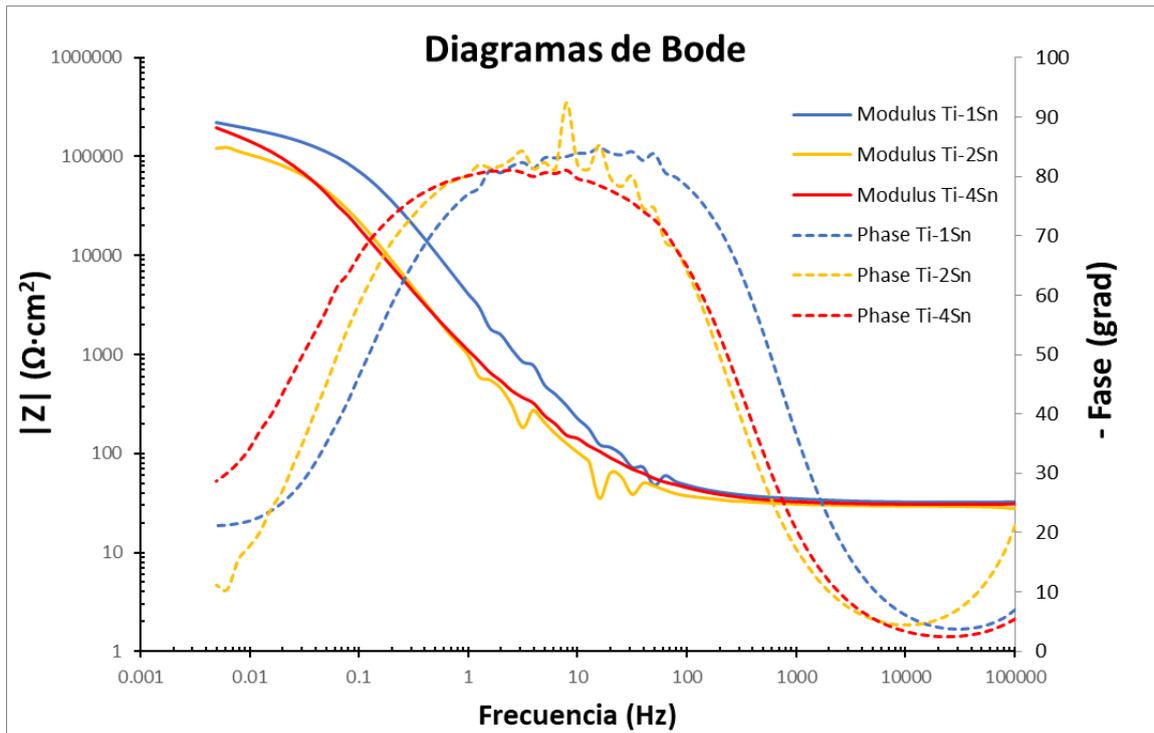


Figura 45. Diagramas de bode de las aleaciones.

Tras realizar el ajuste del del circuito eléctrico modelo mostrado en la figura se han obtenido los parámetros de las resistencias R_s , R_{ct} y R_{film} , los valores de los elementos constantes CPE_{dl} y CPE_{film} y los valores de los exponentes exp_{dl} y exp_{film} .

Parámetro	Ti-1Sn	Ti-2Sn	Ti-4Sn
$\chi \times 10^{-3}$	0.264	1.96	0.442
$R_s (\Omega \cdot cm^2)$	32.495	29.614	30.48
$CPE_{dl} (nF/cm^2)$	9132	30800	29100
exp_{dl}	0.95	0.93	0.91
$R_{ct} (\Omega \cdot cm^2) \times 10^5$	1.02	1.02	1.81
$CPE_{film} (nF/cm^2)$	19200	493000	130000
exp_{film}	0.34	0.92	0.82
$R_{film} (\Omega \cdot cm^2) \times 10^4$	100	2.19	15.3

Tabla 17. Valores del ajuste del montaje mediante circuito equivalente.

En la figura 45 se pueden observar las curvas potenciodinámicas que se han obtenido tras el ensayo para cada aleación con las que podremos conocer el comportamiento a corrosión de estas.

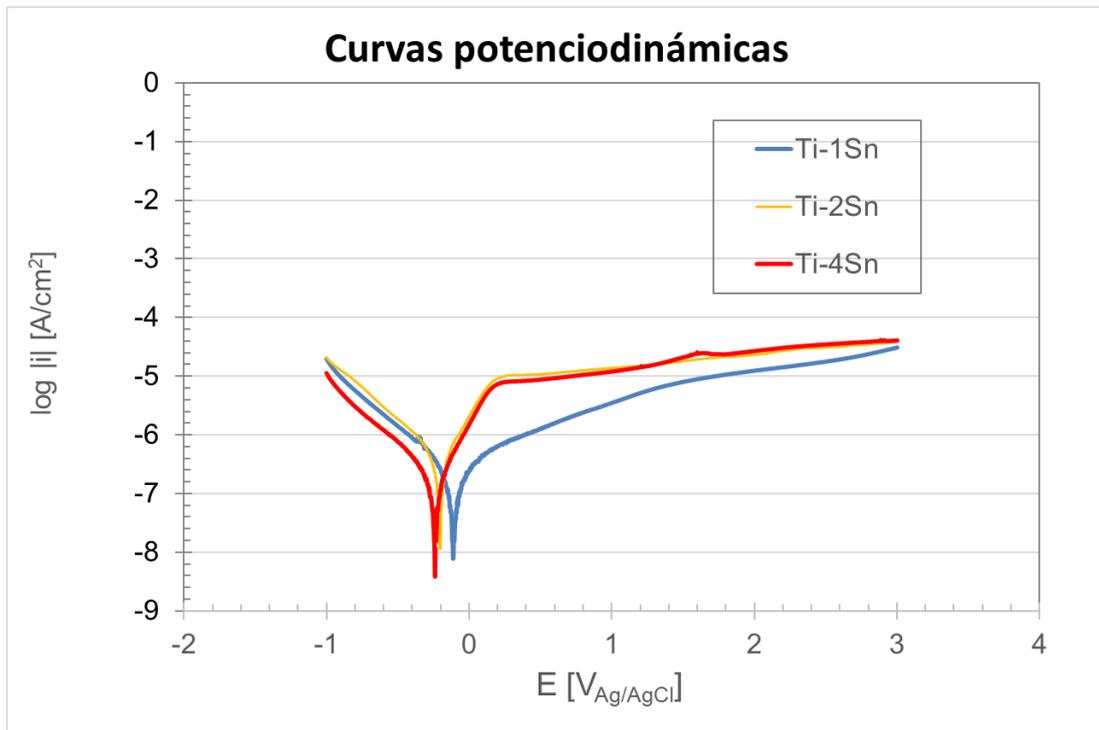


Figura 46. Curvas potenciodinámicas para cada aleación.

Sample	E_{OCP}	E_{corr}	i_{corr}	R_p	V_c
	(V)	(V)	(nA/cm ²)	(kΩ)	(μm/año)
Ti-1Sn	-0.05	-0.12	99	411	0.11
Ti-2Sn	-0.16	-0.20	107	170	0.12
Ti-4Sn	-0.32	-0.28	70	282	0.08

Tabla 18. Valores medios de potencial de circuito abierto (OCP) potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente (i_{corr}), resistencia a la polarización para las aleaciones y velocidad de corrosión.

CAPÍTULO 6. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

El elevado coste del titanio se ve exacerbado en prácticamente todas las etapas de producción desde la extracción de productos minerales hasta la fabricación de partes utilizando el método convencional de colada. Esta es la principal motivación para el desarrollo e investigación de la obtención de aleaciones de titanio mediante pulvimetalurgia (Zhang et al., 2018).

Uno de los procesos fundamentales de la obtención de aleaciones mediante pulvimetalurgia es la compactación, siendo la densidad en verde relativa el parámetro más significativo de esta etapa.

En el campo biomédico la aleación más ampliamente utilizada es la de Ti-6Al-4V que, obtenida mediante procesos de pulvimetalurgia nos puede dar densidades en verde de 86.56%, si la aleación se ha obtenido mediante mezcla de polvos (BE), o 81.98%, si se ha obtenido mediante polvos prealeados (PA) (Bolzoni, Ruiz-Navas y Gordo, 2015).

Sin embargo, en el caso de las aleaciones binarias de titanio podemos observar en la figura 46 como varía la densidad en verde según la composición en aleaciones de Ti-Ni y Ti-Sn (Liu, Bishop y Plucknett, 2015) en comparación con los datos que hemos obtenido.

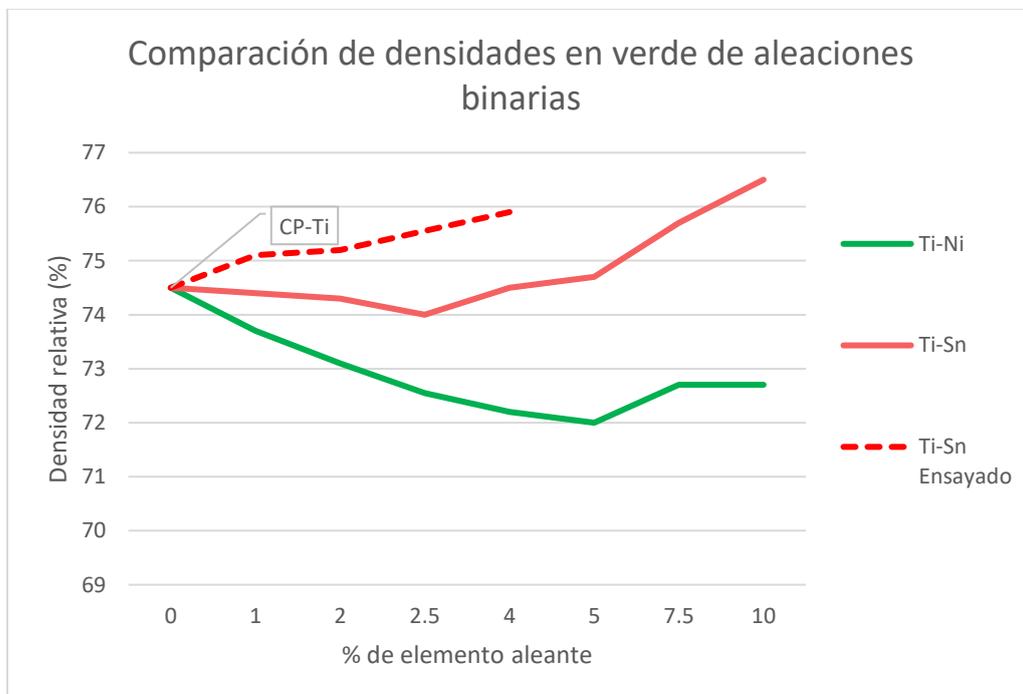


Figura 47. Comparación de densidades en verde tras el proceso de compactación.

Como podemos observar, al incrementar la cantidad de estaño en nuestra aleación incrementa la densidad relativa de la muestra en verde. Este comportamiento coincide con el comportamiento de otros ensayos publicados anteriormente (Liu et al., 2015) y se debe al comportamiento dúctil del estaño.

Además, vemos que la adición de estaño hace que las densidades relativas de las muestras en verdes sean menores que los polvos de titanio puro comerciales (CP-Ti) esto puede ser algo desfavorable en cuanto a los procesos de producción mediante pulvimetalurgia.

Este comportamiento también se ve reflejado en la porosidad de las aleaciones en verde, donde vemos que a mayor cantidad de estaño en la aleación disminuye la porosidad en verde.

Una vez se produce el proceso de sinterizado, se ha comprobado que se produce una contracción de las muestras que disminuye a mayor proporción de estaño en la aleación tal y como se ve en la figura 47.



Figura 48. Contracción de las aleaciones.

Este comportamiento concuerda con el comportamiento de otras aleaciones binarias obtenidas mediante pulvimetalurgia como las aleaciones de Ti-Fe donde temperaturas de sinterización inferiores a 900°C conllevan una contracción inferior al 1% mientras que temperaturas de sinterizado entre 900°C y 1200°C conllevan una contracción de hasta el 18% para el Ti-7Fe (Bolzoni, Ruiz-Navas y Gordo, 2016).

Como en el ciclo de sinterización empleado para la obtención de las muestras se han alcanzado temperaturas mayores a 900°C los valores de contracción obtenidos se encuentran dentro de los rangos esperados si se comparan con aleaciones binarias obtenidas por los mismos métodos.

Esto sucede debido a que a baja temperatura la mayor parte de la energía térmica se utiliza para la homogeneización de los elementos aleantes mientras que a temperaturas superiores se produce la interdifusión de los elementos aleantes hacia el titanio además de la propia difusión del titanio, lo que lleva a mayores valores de contracción de las muestras.

Entonces, podemos afirmar que la mayor cantidad de estaño en la aleación lleva a una mayor densidad relativa de las muestras en verde, una mayor contracción tras el proceso de sinterizado y, por lo tanto, una mayor densidad relativa de las muestras sinterizadas, llegando a alcanzarse una densidad relativa del 99.29% para el Ti-4Sn.

Por otra parte, la adición de estaño también afecta a la porosidad de las muestras obtenidas tal y como se muestra en la figura 48.

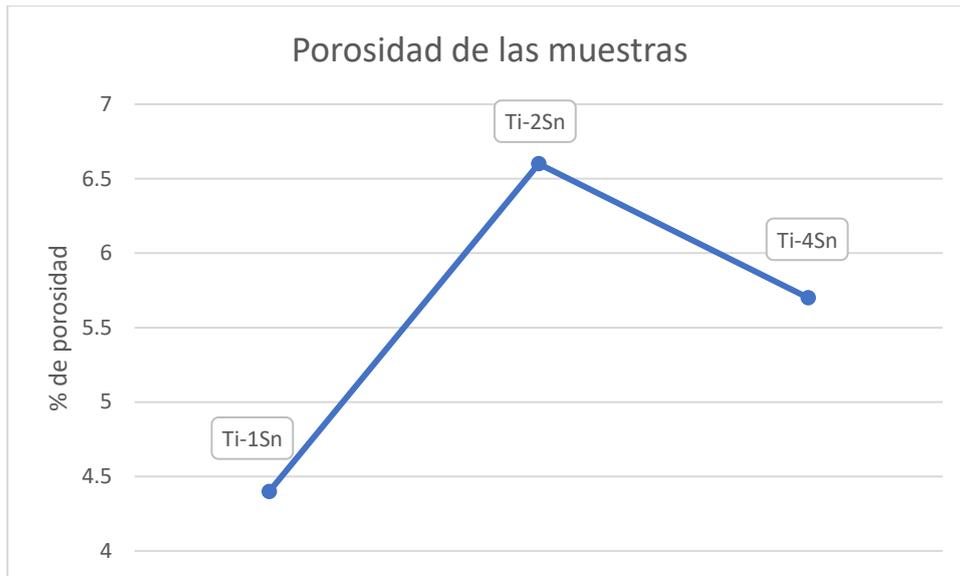


Figura 49. Porosidad de las muestras.

Según el estudio de la porosidad mediante microscopía óptica que se ha llevado a cabo se ha observado que la adición de estaño incrementa la porosidad de las muestras. Esto se debe a que la baja temperatura de fusión del estaño en comparación con la del titanio hace que durante el incremento de la temperatura en el proceso de sinterizado el estaño se funda y sea rápidamente absorbido por las partículas aún sólidas de titanio que lo rodean.

El estaño fundido y absorbido por el titanio deja tras de sí una estructura esquelética porosa que impide una mayor densificación de las muestras conforme avanza el proceso de sinterizado (Liu et al., 2015).

Como podemos ver en nuestro caso sí que aumenta la porosidad al incrementar la cantidad de estaño en la aleación. Sin embargo, vemos como en la aleación Ti-4Sn disminuye la porosidad respecto al Ti-2Sn. Esto se debe a la mayor densidad relativa en verde de las muestras antes del sinterizado. Esto disminuye la porosidad, aunque sigue siendo superior a la de la aleación Ti-1Sn.

Los datos de módulo de elasticidad obtenidos mediante en ensayo de excitación por impulso nos dan valores demasiado pequeños en comparación a los valores obtenidos en estudios publicados anteriormente (Liu et al., 2015).

Esto se debe a la cantidad de porosidad de las muestras que impide obtener valores de módulo de elasticidad dentro de un rango esperado.

En la figura 49 se muestran los valores obtenidos del módulo de elasticidad en comparación con los valores obtenidos en otros estudios (Liu et al., 2015).

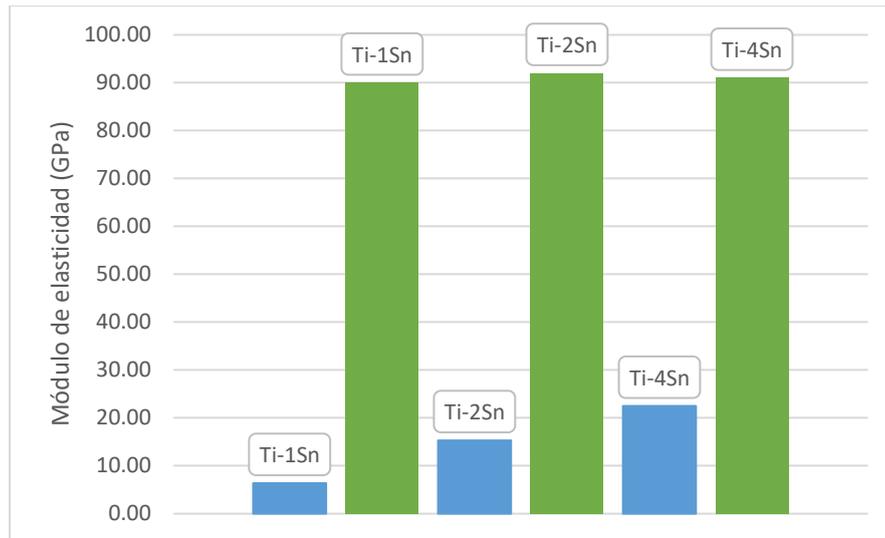


Figura 50. Comparación de los datos obtenidos en el ensayo (en azul) y los datos obtenidos de otros estudios (en verde).

Como vemos, la adición de estaño no cambia significativamente el módulo de elasticidad de la aleación. Sin embargo, en nuestros ensayos hemos obtenido un mayor módulo de elasticidad conforme aumentaba la cantidad de estaño en la aleación ya que las aleaciones con más estaño tenían una mayor densidad y una menor porosidad por lo que eran capaces de generar una mayor vibración cuando se realizaba el impacto.

Del ensayo de flexión a 4 puntos hemos obtenido valores de tensión máxima, deformación máxima y desplazamiento máximo.

En cuanto a la deformación, cuando lo comparamos con los datos de aleaciones de titanio-estaño (Ti-2.5Sn y Ti-5Sn) ensayadas en estudios anteriores (Liu et al., 2015) vemos que los valores obtenidos se encuentran dentro del rango de valores esperados.

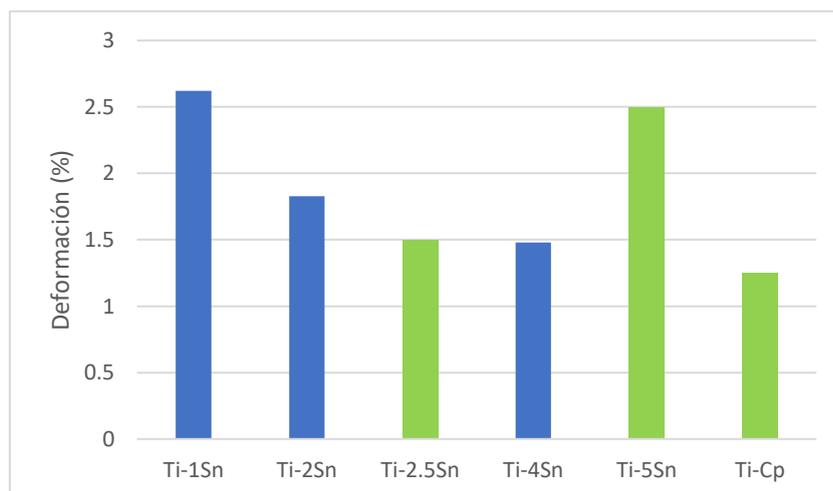


Figura 51. Comparación de valores de deformación de las aleaciones estudiadas (azul) con las obtenidas de artículos científicos (verde)

En cuanto a la tensión máxima, los valores obtenidos de las aleaciones estudiadas toman valores esperados al compararlos con valores de tensión máxima para aleaciones de titanio-estaño (Ti-2.5Sn y Ti-5Sn) ensayados en estudios anteriores.

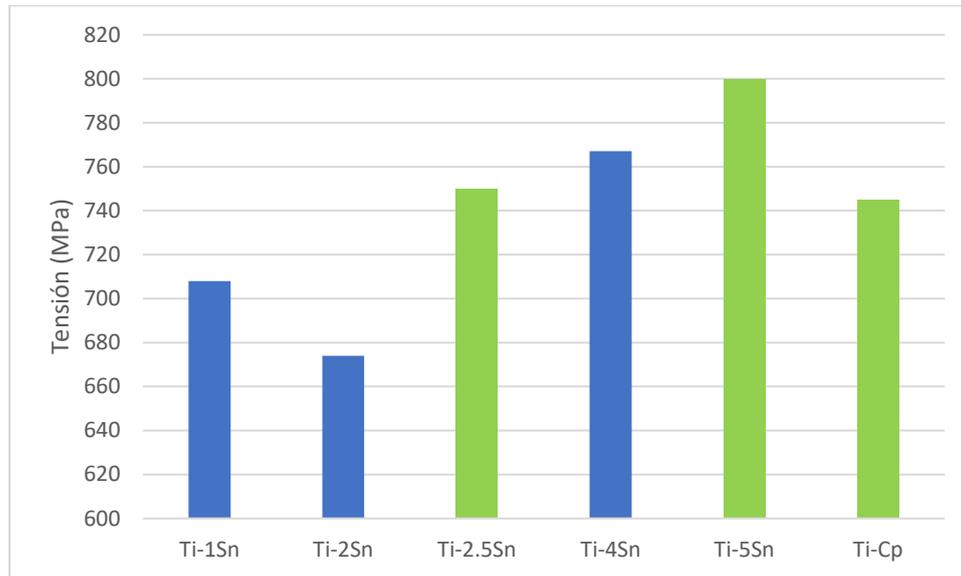


Figura 52. Comparación de valores de tensión de las aleaciones estudiadas (azul) con las obtenidas de artículos científicos (verde)

Como podemos observar de las figuras 50 y 51, la adición de estaño disminuye la ductilidad de las muestras, aunque aumenta la tensión máxima que soportan las muestras antes de la fractura.

Las propiedades mecánicas resultantes de las aleaciones binarias de titanio obtenidas mediante pulvimetalurgia se ven afectadas por una combinación compleja de factores como pueden ser la densidad de las muestras en verde, la densidad tras el sinterizado, sus microestructuras y porosidad, por lo que es difícil llegar a conclusiones claras estudiando un único factor.

Sin embargo, sí que se conoce de publicaciones anteriores que algunas trazas de elementos como carbono, hidrógeno u oxígeno presentes en los polvos de titanio tienen una influencia considerable en las propiedades mecánicas de las aleaciones de titanio obtenidas por pulvimetalurgia (Wasz, Brotzen, McLellan y Griffin, 1996) (Briant, Wang, Chollocoop, 2002).

La presencia de oxígeno en polvos de titanio comercial puede tener un efecto adverso sobre la ductilidad de las aleaciones por lo que si se desea generar aleaciones con una mayor ductilidad se deberá partir de polvos de titanio de una mayor pureza.

En definitiva, como no se produce una transformación de fase compleja en las aleaciones estudiadas la evolución de la tensión máxima muestra un comportamiento más lineal mientras que la reducida ductilidad de las aleaciones puede atribuirse a la composición de los polvos de titanio elemental. Además, la presencia de fase α en las aleaciones puede estar también afectando a su reducida ductilidad.

Del estudio de sus fases mediante difracción de rayos X se ha podido comprobar que tanto las muestras sinterizadas como las muestras que han pasado por un proceso de colada tienen presentes fases α y β .

Como se observa en las figuras 24 y 25 se observa que la mayoría de los granos son α y que β se encuentra en una cantidad lo suficientemente grande como para que sea detectada mediante este ensayo.

Del estudio de microdureza observamos que se sigue la misma tendencia que se observan con la densidad obtenida tras el sinterizado. A mayor cantidad de estaño en la aleación se incrementa ligeramente la dureza de las muestras. Este comportamiento concuerda con el estudio realizado de las fases mediante difracción de rayos X por el cual a mayor cantidad de estaño en la aleación se incrementa la presencia de una fase α de titanio lo que puede estar contribuyendo a la dureza de las muestras.

El análisis microestructural mediante microscopía electrónica de barrido se ha hecho a las muestras sinterizadas en contraposición a las muestras que han atravesado un proceso de colada.

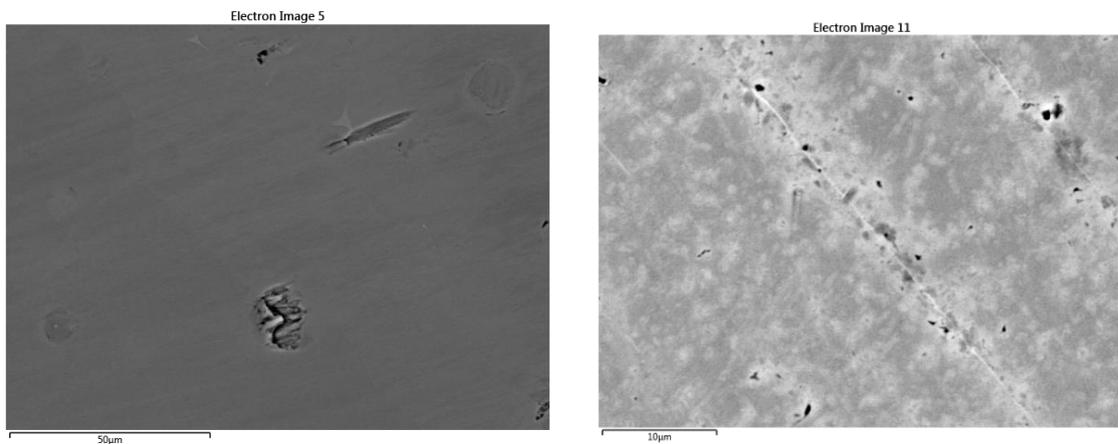


Figura 53. Imágenes de Ti-1Sn sinterizado (izquierda) y Ti-1Sn obtenido por colada (derecha).

Como podemos ver en las imágenes de la figura 52, las probetas que han atravesado un proceso de sinterizado contienen partículas de estaño que no se han disuelto en el proceso de sinterizado. Sin embargo, tras un proceso de colada vemos que esto no sucede y además se incrementa el tamaño de grano y se forman grandes dendritas en toda la muestra.

Con los datos obtenidos mediante la técnica de microscopía electrónica EBSD se confirma lo que se observaba en el ensayo de difracción de rayos X. En las aleaciones se forman dos fases, α y β .

Además, se ha comprobado que el tamaño medio de grano incrementa con la cantidad de estaño de las aleaciones.

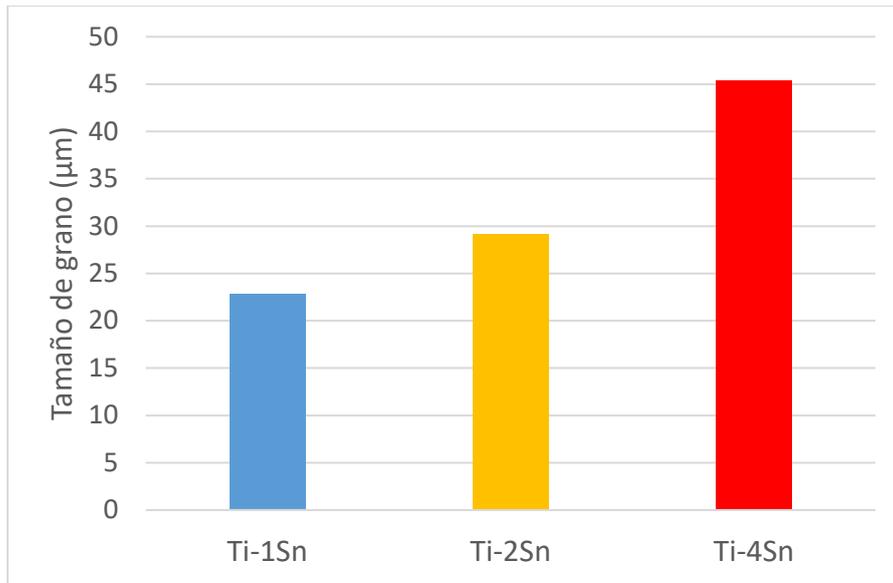


Figura 54. Tamaño de grano medio de las aleaciones obtenido por EBSD.

También se observa que al incrementar la cantidad de estaño en las aleaciones incrementa la fase α mientras que disminuye la fase β .

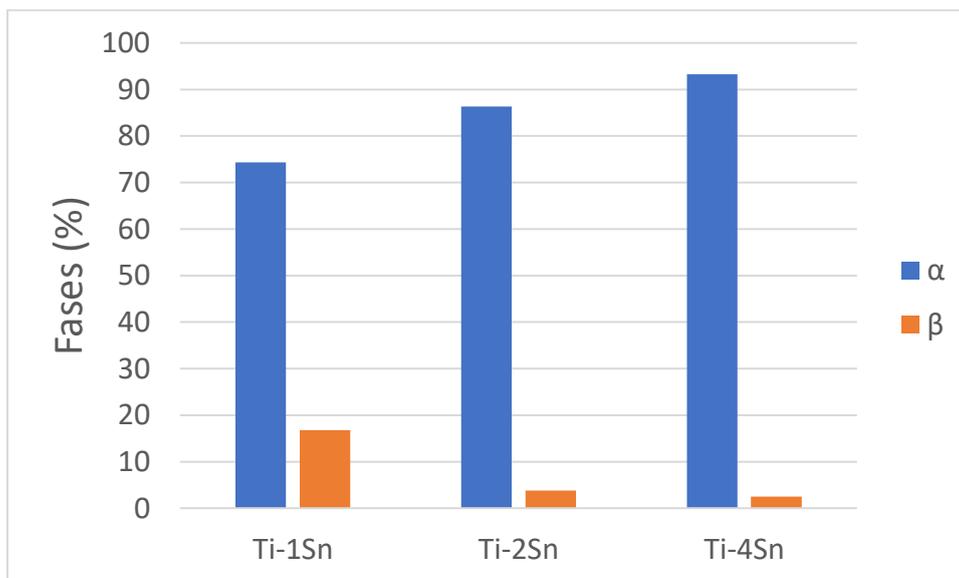


Figura 55. Porcentaje de las fases en las aleaciones.

La textura de las muestras estudiadas se puede obtener mediante la orientación cristalina. Por lo tanto, mediante el mapa de color de los ángulos de Euler y los diagramas de color IPF, se ha observado que la orientación de las muestras es aleatoria.

En cuanto a la liberación de iones que se puede producir en las aleaciones estudiadas, obtenidas por pulvimetalurgia convencional, podemos observar en la tabla 15 obtenida tras el ensayo que las aleaciones tienen un comportamiento excelente ante la liberación de iones ya que la tasa de liberación es muy baja. Sin embargo, se puede ver también que a medida que incrementa la proporción de estaño en la aleación la tasa de liberación de iones aumenta tanto para el titanio

como para el estaño, aunque se observa que la migración de iones del estaño es mayor que la del titanio. Esto es significativo teniendo en cuenta que la proporción de estaño en la aleación es mucho menor que la del titanio, es decir, que incluso para cantidades muy pequeñas de estaño se produce una tasa de liberación de iones en el estaño de igual o mayor valor que la del titanio.

El ensayo de la resistencia a la corrosión de las aleaciones que se han analizado es de vital importancia en lo que a biomateriales se refiere, ya que un mal comportamiento a corrosión implicaría la imposibilidad de utilizar estas aleaciones para aplicaciones biomédicas

Se define a la corrosión como el proceso por el cual la capa pasiva de óxido de titanio se descompone en productos solubles, cationes y aniones.

El potencial a circuito abierto (OCP) es un indicador que señala la transición de la superficie de las aleaciones de activa a pasiva (Zhang, Zheng y Liu, 2019). En general, el OCP de un electrodo es un término termodinámico que indica la tendencia del metal a participar en la corrosión electroquímica con el medio que le rodea. La figura 43 indica el tiempo necesario para que se genere una capa de óxido de titanio tal que haga que el potencial para esa pasivación produzca un paso neto de corriente. Los resultados obtenidos de OCP difieren con la cantidad de estaño que contienen las aleaciones.

La aleación Ti-1Sn tiene un comportamiento muy parecido al CP-Ti obtenido en estudios publicados anteriormente (Cai, Shafer, Watanabe, Nunn y Okabe, 2003) debido a su bajo contenido en estaño. Sin embargo, como hemos comprobado al añadir estaño en la aleación el potencial de corrosión (Ecorr) se desplaza hacia valores cada vez más negativos lo que se traduce en un peor comportamiento a la corrosión.

Los valores de OCP obtenidos se estabilizan rápidamente, indicando que la capa pasiva de óxido se ha formado de manera eficaz.

El análisis de la espectroscopía de impedancias electrónicas (EIS) se ha llevado a cabo mediante la representación del diagrama de Nyquist y el diagrama de Bode para cada aleación.

El diagrama de Nyquist muestra que el comportamiento de Ti-2Sn es peor que el de Ti-1Sn ya que su pendiente es menor.

Los diagramas de Bode muestran que, en contacto con la disolución, el comportamiento a corrosión se ajusta a un comportamiento de capa metálica porosa. Se observa una tendencia similar para todas las aleaciones por el cual los valores del módulo de impedancia son elevados para frecuencias bajas y disminuyen conforme la frecuencia se incrementa. Por otra parte, el ángulo de fase toma valores de 85° a baja frecuencia y disminuye hasta los 25° a alta frecuencia. Aunque se observa que el Ti-1Sn tiende a una fase más alta que el resto de las aleaciones a frecuencias bajas lo que indica un mejor comportamiento a corrosión comparado con el resto de las aleaciones.

De la tabla 17 los datos de CPEdl, expdl y Rct hacen referencia a la doble capa salina, es decir, como se distribuyen los cationes y aniones en el medio en el que se encuentra la aleación. La concentración de cationes y aniones será mayor en la superficie del metal e irá disminuyendo al distanciarnos de esta en la disolución que se emplea en el ensayo. Esto es un comportamiento característico de un condensador.

El exponencial expdl es mayor que 0.9 para todas las aleaciones lo que indica que el modelo teórico mostrado en la figura 21 que se ha utilizado se ajusta a la realidad.

La CPEdl (Constant phase element) o capacitancia del elemento de fase constante incrementa al aumentar la cantidad de estaño en las aleaciones lo que implica que la capa metálica porosa se encuentra más cargada en cationes y aniones a mayor cantidad de estaño.

La Rct o resistencia a la transferencia de carga indica la resistencia que opone la aleación a ser atravesada por carga eléctrica. Para las tres aleaciones no hay una variación significativa.

De la tabla 17 los datos de CPEfilm, expfilm y Rfilm aportan información sobre la capa de óxido de titanio que hay en la superficie de la aleación.

La CPEfilm indica que a mayor cantidad de estaño hay una mayor polarización y los cationes permanecen retenidos durante un mayor período de tiempo sin acabar de salir a la disolución. Esto indica un peor comportamiento a corrosión.

Si se observa la resistencia de la capa de óxido Rfilm se está disminuye al añadir estaño, es decir, la resistencia de esa capa de óxido al paso de corriente disminuye. Por lo que se puede afirmar que las aleaciones con mayor cantidad de estaño tienen un peor comportamiento, siendo la aleación Ti-1Sn la que muestra un mejor comportamiento a corrosión.

La forma que han adoptado los diagramas de Bode indica un buen comportamiento a corrosión ya que las muestras actúan como un condensador teniendo un comportamiento capacitivo (Dalmau, Guiñón, Devesa, Amigó e Igual, 2013).

En la figura 46 se muestran las curvas potenciodinámicas y se observa que la rama de anodización del Ti-1Sn se encuentra por debajo del resto de aleaciones. Esto indica que la superficie del metal se pasiva a menor densidad de corriente lo que indica un mejor comportamiento a corrosión.

En definitiva, se puede afirmar que la adición de estaño a las aleaciones empeora el comportamiento a corrosión.

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES

A partir de polvos de titanio y estaño en diferentes proporciones se han generado las tres aleaciones binarias Ti-1Sn, Ti-2Sn y Ti-4Sn mediante pulvimetalurgia convencional. Las muestras se han sometido a ensayos para obtener sus características mecánicas, microestructurales y químicas. De este modo se ha pretendido caracterizar las aleaciones según la proporción de estaño que contienen para conocer sus características y el efecto del estaño en el comportamiento a corrosión de las aleaciones.

En el proceso de obtención de las muestras, que consiste en el compactado y sinterizado, se han obtenido muestras relativamente homogéneas cuya densidad ha incrementado con la adición de estaño y con porosidad dependiente tanto de la cantidad de estaño como de la densidad en verde y de sinterizado. A mayor cantidad de estaño en la aleación, mayor porosidad. Sin embargo, a mayor densidad en verde y de sinterizado, menor porosidad. Por lo tanto, estos serán dos parámetros a tener en cuenta si se quiere controlar la cantidad de porosidad de las aleaciones binarias de Ti-Sn.

Aunque los resultados del módulo elástico han incrementado con la cantidad de estaño estos no se corresponden con la realidad debido a la naturaleza del ensayo utilizado. De estudios anteriores se ha comprobado que la adición de estaño no tiene un gran impacto en el módulo elástico de la aleación, manteniéndose este en valores de 90 GPa aproximadamente.

En cuanto a la resistencia máxima a flexión se encuentra por debajo de la del Ti6Al4V que es de 860 MPa, pero sí que se ha observado que con la adición de estaño se incrementa la resistencia máxima a flexión.

La microdureza de las aleaciones ha incrementado con la cantidad de estaño que incluían las muestras. Esto está también relacionado con la densidad de las muestras, por lo tanto, se deberán tener en cuenta estos dos parámetros si se desea controlar la microdureza de las aleaciones.

El estudio de las fases que aparecen en las aleaciones se han comparado las aleaciones obtenidas mediante pulvimetalurgia y mediante colada. En ambas se observa una estructura $\alpha+\beta$ incrementándose la proporción de fase α y disminuyendo la β al incrementar la cantidad de estaño. Además, cuando comparamos las muestras de colada con las de pulvimetalurgia vemos que en esta incrementan los picos de la fase α y disminuyen los de β nivelándose más entre sí.

La tasa de liberación de iones de las aleaciones es, en general, baja. Sin embargo, se ha observado que al incrementar la cantidad de estaño en las muestras también se incrementa la tasa de liberación de iones. Pero, en definitiva, si se compara con una tasa de liberación de iones dañina de $7\mu\text{g/L}$ se observa que los valores obtenidos son mucho más bajos. Por lo tanto, todas las muestras muestran un buen comportamiento.

El comportamiento a corrosión de las aleaciones es excelente, aunque se ha observado que empeora con la adición de estaño en las muestras.

BIBLIOGRAFÍA

Y. Li, C. Yang, H. Zhao, S. Qu, X. Li, & Y. Li. (2014) New developments of Ti-based alloys for biomedical applications. *Materials*, vol. 7(3), pp. 1709–1800.

Brånemark R., Rydevik B., Myers R., Brånemark P.I. (2001) Osseointegration in skeletal reconstruction and rehabilitation: A review. *J. Rehabil. Res. Dev.* 38:175–181.

Chung C.Y., Chu C.L., Wang S.D. (2004) Porous TiNi shape memory alloy with high strength fabricated by self-propagating high-temperature synthesis. *Mater. Lett.* 58:1683–1686.

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

M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, & A.K. Gogia. (2009). Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—A review". *Progress in Materials Science*, vol. 54, pp. 397–425.

Afzali, Pooria; Ghomashchi, Reza; Oskouei, Reza H. (2019). On the Corrosion Behaviour of Low Modulus Titanium Alloys for Medical Implant Applications: A Review. *Metals* 9, no. 8: 878. <https://doi.org/10.3390/met9080878>.

Leyens, C., & Peters, M. (2003). *Titanium and Titanium Alloys. In Structural Materials and Processes in Transportation*.

Okamoto, H. (2010). Sn-Ti (Tin-Titanium). *J. Phase Equilib. Diffus.* 31, 202–203. <https://doi.org/10.1007/s11669-010-9663-2>

R. F. SMART & E. C. ELLWOOD (1959). THE POWDER METALLURGY OF TITANIUM–TIN ALLOYS CONTAINING UP TO 15% TIN, *Powder Metallurgy*, 2:4, 108-119, DOI: 10.1179/pom.1959.2.4.010

Zhigang Zak Fang, James D. Paramore, Pei Sun, K. S. Ravi Chandran, Ying Zhang, Yang Xia, Fei Cao, Mark Koopman & Michael Free. (2018). *Powder metallurgy of titanium – past, present, and future, International Materials Reviews*, 63:7, 407-459, DOI: 10.1080/09506608.2017.1366003

L. Bolzoni, E.M. Ruiz-Navas, E. Gordo. (2015). Feasibility study of the production of biomedical Ti–6Al–4V alloy by powder metallurgy. *Materials Science and Engineering*, vol 49, ISSN 0928-4931, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.01.043>.

Hung-Wei Liu, D. Paul Bishop, Kevin P. Plucknett, (2015). A comparison of Ti–Ni and Ti–Sn binary alloys processed using powder metallurgy, *Materials Science and Engineering: Vol. 644*, ISSN 0921-5093, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.07.085>.

L. Bolzoni, E.M. Ruiz-Navas, E. Gordo. (2016). Understanding the properties of low-cost iron-containing powder metallurgy titanium alloys, *Materials & Design*, Vol. 110, ISSN 0264-1275, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.08.010>.

M.L. Wasz, F.R. Brotzen, R.B. McLellan, A.J. Griffin Jr. (1996). Effect of oxygen and hydrogen on mechanical properties of commercial purity titanium, *Int. Mater. Rev.* 41 1–12.

C.L. Briant, Z.F. Wang, N. Chollocop. (2002). Hydrogen embrittlement of commercial purity titanium, *Corros. Sci.* 44 1875–1888

Zhang, B. B., Zheng, Y. F., & Liu, Y. (2009). Effect of Ag on the corrosion behavior of Ti-Ag alloys in artificial saliva solutions. *Dental Materials*, 25(5), 672–677.

L.C. Tsao, Effect of Sn addition on the corrosion behavior of Ti–7Cu–Sn cast alloys for biomedical applications. (2015). *Materials Science and Engineering: C*, Volume 46, Pages 246-252, ISSN 0928-4931, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.10.037>.

Zhuo Cai, Ty Shafer, Ikuya Watanabe, Martha E Nunn, Toru Okabe. (2003). Electrochemical characterization of cast titanium alloys. *Biomaterials*, Volume 24, Issue 2, Pages 213-218, ISSN 0142-9612, [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00293-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00293-4).

Dalmau, A., Guiñón Pina, V., Devesa, F., Amigó, V., & Igual Muñoz, A. (2013). Influence of fabrication process on electrochemical and surface properties of Ti-6Al-4V alloy for medical applications. *Electrochimica Acta*, 95, 102–111.

DOCUMENTO 2

PRESUPUESTO

ÍNDICE

1. PRESUPUESTO	1
1.1 Coste de personal	1
1.2 Cuadro de materiales y equipo	1
1.3 Cuadro de maquinaria	2
1.4 Presupuesto descompuesto	2
1.5 Presupuesto de ejecución material y ejecución por contrata	6

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Cuadro precio unitario personal.	1
Tabla 1.2. Cuadro precio unitario materiales y equipo.	1
Tabla 1.3. Cuadro precio unitario de maquinaria.	2
Tabla 1.4. Cuadro precio descompuesto planificación del proyecto y revisión de literatura científica.	2
Tabla 1.5. Cuadro precio descompuesto obtención de las aleaciones.	3
Tabla 1.6. Cuadro precio descompuesto caracterización mecánica de las aleaciones.	4
Tabla 1.7. Cuadro precio descompuesto preparación metalográfica.	4
Tabla 1.8. Cuadro precio descompuesto caracterización microestructural de las aleaciones. ...	5
Tabla 1.9. Cuadro precio descompuesto estudio químico de las aleaciones.	5
Tabla 1.10. Cuadro precio descompuesto redacción del TFG.	6
Tabla 1.11. Presupuesto de ejecución material y presupuesto de ejecución por contrata.	6

1. PRESUPUESTO

1.1 Coste de personal

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

Tabla 1.1. Cuadro precio unitario personal.

1.2 Cuadro de materiales y equipo

Para realizar el cálculo las amortizaciones de los equipos y la maquinaria utilizada se utiliza la ecuación:

$$\text{factor de amortización} = \frac{\text{Precio de compra}}{\text{Horas de uso al año} * \text{Años de vida útil}}$$

CUADRO DE PRECIOS MATERIALES UNITARIOS	
CONCEPTO	PRECIO UNITARIO
Polvos titanio AEE	231,28 €/kg
Polvos Indio AEE	115,00 €/kg
Esterato de Zinc	2,50 €/kg
Matriz flotante 30x12 mm	0,48 €/h
Calibre RS Components	0,03 €/h
Balanza Kern modelo PFB 300	0,06 €/h
Balanza de precisión kern modelo 770	0,18 €/h
Montaje Arquímedes	0,10 €/h
Resina	37,45 €/kg
Resina conductora	45,71 €/kg
Lijas de SIC Struers	3,00 €/und
Paño MD Largo Struers	0,05 €/h
Paño MD Chem Struers	0,05 €/h
Suspensión de diamante de 9 µm	2666,67 €/L
Suspension de sílice coloidal	444,44 €/L
Electrodo Ag/AgCl AUTOLAB	0,19 €/h
Contraelectrodo de platino Radiometer Analytical	0,14 €/h
Termopar	0,09 €/h
Lámpara halógena	0,02 €/h
Disolución Acetona-Etanol	10,00 €/L
Laca de uñas	30,00 €/L
Saliva artificial Ringer-Hartmann	6,00 €/L

Tabla 1.2. Cuadro precio unitario materiales y equipo.

1.3 Cuadro de maquinaria

Para realizar el cálculo las amortizaciones de los equipos y la maquinaria utilizada se utiliza la ecuación

$$\text{factor de amortización} = \frac{\text{Precio de compra}}{\text{Horas de uso al año} * \text{Años de vida útil}}$$

CUADRO DE PRECIOS MAQUINARIA UNITARIOS		
CONCEPTO	PRECIO	PRECIO UNITARIO
Microscopio de barrido electrónico de emisión de campo del fabricante ZEISS modelo AURIAGA Compact	325.000,0 €	36,93 €/h
Caja de guantes marca Jacomex	14.000,0 €	0,14 €/h
Prensa hidráulica MEGA 30t	589,0 €	0,54 €/h
Horno tubular de alto vacío CARBOLITE HVT	66.000,0 €	7,50 €/h
Equipo Sonelastec	5.580,0 €	0,63 €/h
Máquina de ensayos universal Shimadzu Autograph AG-100 KN Xplus.	49.980,0 €	5,68 €/h
Embutidora CitoPress	13.280,0 €	1,51 €/h
Lijadora LaboPol 25	11.500,0 €	1,31 €/h
Equipo de ultrasonidos Elmasonic modelo S30H	1.825,0 €	0,21 €/h
Pulidora automática LaboPol 5 de Struers	18.320,0 €	2,08 €/h
Potenciostato AUTOLAB	14.980,0 €	1,70 €/h
Estufa modelo Selecta 2000207	3.200,0 €	0,16 €/h
Equipo ICP-OES Varian-715ES	140.000,0 €	15,91 €/h
Microscopio óptico modelo LV100 del fabricante	60.000,0 €	5,77 €/h
Equipo de difracción láser Mastersizer 2000 con accesorio Hydro 2000SM	38.000,0 €	4,32 €/h
Equipo modelo D2 PHASER de Bruker	118.000,00 €	13,41 €/h
Horno de arco eléctrico Compact Arc Melter MAM-1	40.000,00 €	11,10 €/h
Microdurómetro HMV Shimadzu	24.000,00 €	6,6 €/h

Tabla 1.3. Cuadro precio unitario de maquinaria.

1.4 Presupuesto descompuesto

1. PLANIFICACIÓN DEL PROYECTO Y REVISIÓN DE LITERATURA CIENTÍFICA				
APARTADO	CONCEPTO	PRECIO/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL (€)
1.1. Reunión para planificar el proyecto	Personal			
	Director del proyecto	51,80 €/h	4 h	207,20 €
	PRECIO APARTADO 1.1. =			207,20 €
1.2. Revisión de literatura científica	Personal			
	Ingeniero	31,00 €/h	12 h	372,00 €
	PRECIO APARTADO 1.2. =			372,00 €
1.3. Selección de elementos aleantes y composiciones	Personal			
	Director del proyecto	51,80 €/h	3 h	155,40 €
	PRECIO APARTADO 1.3. =			155,40 €
TOTAL 1=				734,60 €

Tabla 1.4. Cuadro precio descompuesto planificación del proyecto y revisión de literatura científica.

2. OBTENCIÓN DE LAS ALEACIONES				
APARTADO	CONCEPTO	PRECIO/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL (€)
2.1. Compactación y caracterización de las muestras	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	5 h	117,00 €
	<u>Material consumible</u>			
	Esterato de Zinc	2,50 €/kg	5 g	0,01 €
	<u>Equipo, software</u>			
	Matriz flotante	0,48 €/h	3,5 h	1,68 €
Balanza Kern modelo PFB 300	0,06 €/h	0,5 h	0,03 €	
Calibre RS Components	0,03 €/h	0,5 h	0,02 €	
<u>Maquinaria</u>				
Prensa hidráulica MEGA 30t	0,54 €/h	3,5 h	1,89 €	
				PRECIO APARTADO 2.1= 120,63 €
2.2. Sinterización de los compactos	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	0,15 h	3,51 €
<u>Maquinaria</u>				
Horno tubular de alto vacío CARBOLITE HVT	7,50 €/h	7 h	52,50 €	
				PRECIO APARTADO 2.2= 56,01 €
2.3. Caracterización de piezas sinterizadas	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	2,25 h	52,65 €
	<u>Equipo, software</u>			
Balanza de precisión kern modelo 770	0,18 €/h	1,5 h	0,27 €	
Montaje Arquímedes	0,10 €/h	0,75 h	0,08 €	
				PRECIO APARTADO 2.3= 53,00 €
2.4. Colada de las aleaciones	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	2,25 h	52,65 €
<u>Maquinaria</u>				
Horno de arco eléctrico Compact Arc Melter MAM-1	11,10 €/h	3h	33,3 €	
				PRECIO APARTADO 2.4= 85,95 €
				TOTAL 2= 315,59 €

Tabla 1.5. Cuadro precio descompuesto obtención de las aleaciones.

3. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS ALEACIONES				
APARTADO	CONCEPTO	PRECIO/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL (€)
3.1. Obtención del módulo elástico	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	2,25 h	52,65 €
	<u>Maquinaria</u>			
	Equipo sonelastic	0,63 €/h	2,25 h	1,42 €
PRECIO APARTADO 3.1=				54,07 €
3.2. Ensayo de flexión a cuatro puntos	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	3,5 h	81,90 €
	<u>Maquinaria</u>			
	Máquina de ensayos universal Shimadzu Autograph AG-100 KN Xplus.	5,68 €/h	3,5 h	19,88 €
PRECIO APARTADO 3.2=				101,78 €
3.3. Ensayo de dureza	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	1 h	23,40 €
	<u>Maquinaria</u>			
	Microdurómetro modelo HMV Shimadzu	6,6 €/h	1 h	6,60 €
PRECIO APARTADO 3.3=				30,00 €
TOTAL 3=				185,85 €

Tabla 1.6. Cuadro precio descompuesto caracterización mecánica de las aleaciones.

4. PREPARACIÓN METALGRÁFICA				
APARTADO	CONCEPTO	PRECIO/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL (€)
4.1. Embutición en resina	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	5 h	117,00 €
	<u>Material consumible</u>			
	Resina	37,45 €/kg	150 g	5,62 €
	Resina conductora	45,71 €/kg	30 g	1,43 €
	<u>Maquinaria</u>			
	Embutidora CitoPress	1,51 €/h	5 h	7,55 €
PRECIO APARTADO 4.1=				131,60 €
4.2. Desbaste en tres fases	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	7 h	163,80 €
	<u>Material consumible</u>			
	Lijas de SIC Struers	3,00 €/u	6 u	18,00 €
	<u>Maquinaria</u>			
	Lijadora LaboPol 25	1,31 €/h	6 h	7,86 €
	Equipo de ultrasonidos Elmasonic modelo S30H	0,21 €/h	1 h	0,21 €
PRECIO APARTADO 4.2=				189,87 €
4.3. Serie de pulidos	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	5 h	117,00 €
	<u>Material consumible</u>			
	Suspensión de diamante de 9 µm	2666,67 €/L	50 mL	133,33 €
	Suspension de sílice coloidal	444,44 €/L	100 mL	44,44 €
	<u>Equipo, software</u>			
	Paño MD Largo Struers	0,05 €/h	1 h	0,05 €
	Paño MD Chem Struers	0,05 €/h	1 h	0,05 €
	<u>Maquinaria</u>			
	Pulidora automatica LaboPol 5 de Struers	2,08 €/h	3 h	6,24 €
	Equipo de ultrasonidos Elmasonic modelo S30H	0,21 €/h	0,5 h	0,11 €
PRECIO APARTADO 4.3=				301,22 €
TOTAL 4=				622,69 €

Tabla 1.7. Cuadro precio descompuesto preparación metalográfica.

5. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LAS ALEACIONES				
APARTADO	CONCEPTO	PRECIO/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL (€)
5.1. Analisis superficial mediante microscopia óptica	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	2 h	46,80 €
	<u>Maquinaria</u>			
	Microscopio óptico modelo LV100 del fabricante NIKON	5,77 €/h	2 h	11,54 €
PRECIO APARTADO 5.1=				58,34 €
5.2. Estudio microestructural mediante SEM	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	3,5 h	81,90 €
	<u>Maquinaria</u>			
	Microscopio de barrido electrónico de emisión de campo del fabricante ZEISS modelo	36,93 €/h	3,5 h	129,26 €
PRECIO APARTADO 5.2=				211,16 €
5.3. Estudio de las fases mediante difracción de rayos X	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	1,5 h	35,10 €
	<u>Maquinaria</u>			
	Equipo D2 PHASER de Bruker	13,41 €/h	20 h	268,20 €
PRECIO APARTADO 5.3=				303,30 €
TOTAL 5=				572,80 €

Tabla 1.8. Cuadro precio descompuesto caracterización microestructural de las aleaciones.

6. ESTUDIO QUÍMICO DE LAS ALEACIONES				
APARTADO	CONCEPTO	PRECIO/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL (€)
6.1. Estudio de liberación de iones de las aleaciones	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	5,5 h	128,70 €
	<u>Material consumible</u>			
	Saliva artificial Ringer-Hartmann	6,00 €/L	0,5 L	3,00 €
	Laca de uñas	30 €/L	0,005 L	0,15 €
	<u>Equipo, software</u>			
	Calibre RS Components	0,03 €/h	0,50 h	0,02 €
	Balanza Kern modelo PFB 300	0,06 €/h	1 h	0,06 €
	<u>Maquinaria</u>			
	Estufa modelo Selecta 2000207	0,16 €/h	730 h	116,80 €
	Equipo ICP-OES Varian-715ES	15,91 €/h	1,5 h	23,87 €
Microscopio óptico modelo LV100 del fabricante NIKON	5,77 €/h	2 h	11,54 €	
PRECIO APARTADO 6.1.=				284,13 €
6.2. Estudio de resistencia a la corrosión de las aleaciones	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	25 h	585,00 €
	<u>Material consumible</u>			
	Electrolito Saliva artificial Ringer-Hartmann	6 €/L	0,5 L	3,00 €
	<u>Equipo, Software</u>			
	Electrodo Ag/AgCl AUTOLAB	0,19 €/h	20 h	3,80 €
	Contraelectrodo de platino Radiometer Analytical	0,14 €/h	20 h	2,80 €
	Potenciostato AUTOLAB	1,70 €/h	20 h	34,00 €
	Termopar	0,09 €/h	20 h	1,80 €
	Lampara halógena	0,02 €/h	20 h	0,40 €
	<u>Maquinaria</u>			
Equipo de ultrasonidos Elmasonic modelo S30H	0,21 €/h	1,25 h	0,26 €	
PRECIO APARTADO 6.2.=				631,06 €
TOTAL 6=				915,19 €

Tabla 1.9. Cuadro precio descompuesto estudio químico de las aleaciones.

7. REDACCIÓN DEL TFG				
APARTADO	CONCEPTO	PRECIO/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL (€)
7.1. Redacción de la memoria del proyecto	Personal			
	Ingeniero	31,00 €/h	200 h	6.200,00 €
	PRECIO APARTADO 7.1.=			6.200,00 €
7.2. Revisión de los documentos y corrección de errores	Personal			
	Director del proyecto	51,80 €/h	12 h	621,60 €
	Ingeniero	31,00 €/h	12 h	372,00 €
PRECIO APARTADO 7.2.=			993,60 €	
TOTAL 7.=			7.193,60 €	

Tabla 1.10. Cuadro precio descompuesto redacción del TFG.

1.5 Presupuesto de ejecución material y ejecución por contrata

En la tabla se muestra el presupuesto de ejecución material, que es la suma de todos los costes totales por apartado, y el presupuesto de ejecución por contrata. Se obtiene un presupuesto incrementado añadiéndole al presupuesto de ejecución material un 13% de gastos generales y un 6% de beneficio industrial, a este se le añade el impuesto general del 21% (IVA) para obtener el presupuesto de ejecución por contrata.

CONCEPTO	IMPORTE
1. PLANIFICACIÓN DEL PROYECTO Y REVISIÓN DE LITERATURA CIENTÍFICA	734,60 €
2. OBTENCIÓN DE LAS ALEACIONES	315,59 €
3. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS ALEACIONES	185,85 €
4. PREPARACIÓN METALGRÁFICA	622,69 €
5. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LAS ALEACIONES	572,80 €
6. ESTUDIO QUÍMICO DE LAS ALEACIONES	915,19 €
7. REDACCIÓN DEL TFG	7.193,60 €
PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL	10.540,32 €
Gastos generales (13%)	1.370,25 €
Beneficio industrial (6%)	632,42 €
Suma	12.542,99 €
IVA (21%)	2.634,27 €
PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN POR CONTRATA	15.177,26 €

Tabla 1.11. Presupuesto de ejecución material y presupuesto de ejecución por contrata.

El presupuesto de ejecución por contrata asciende a la cantidad de **QUINCE MIL CIENTO SETENTA Y SIETE EUROS CON VEINTISEIS CENTIMOS.**