

TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

ESTUDIO DE LA RESISTENCIA FRENTE A LA CORROSIÓN POR INMERSIÓN DE ALEACIONES DE TITANIO

AUTOR: Ferrari Moreno, Marcelo

TUTOR: Amigó Borrás, Vicente

Curso académico 2020-21

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a mi tutor de TFG, Vicente, por haberme dado la oportunidad de realizar el este trabajo con él, y por estar siempre dispuesto a ayudarme y guiarme, por el tiempo que me has dedicado, por tu paciencia y por todo lo que he aprendido gracias a ti.

A Montse y Eber, por ayudarme asistido en todo momento a realizar tareas del proyecto, y por alegrarme los días en el laboratorio.

A mi familia, por estar a mi lado y darme su cariño, ánimos y ayuda durante toda mi vida, que me ha permitido estar donde estoy hoy.

A Laura, por preocuparse tanto por mí en los buenos y malos momentos, por su apoyo incondicional y por los incentivos que me da para superarme a mí mismo.

Y por último, a mis amigos, tanto los de mi pueblo como los de la universidad, por las risas y momentos inolvidables que me han alegrado los días.

RESUMEN

Palabras clave: Aleaciones de titanio, Ti-CP, corrosión, agua de mar, ácido sulfúrico, Ti-6Al-4V, Ti beta

La resistencia de las aleaciones de titanio frente a diferentes agentes ha sido estudiada y en el campo biomédico y químico se han desarrollado nuevas aleaciones de titanio beta cuyo estudio de resistencia química es todavía reducido.

Por ello, se pretende en el presente proyecto diseñar un experimento sencillo que permita evaluar el comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones Ti-CP, Ti-6Al-4V y Ti-15Mo-6Sn. Este comportamiento se evaluará mediante la inmersión de las muestras preparadas de estas aleaciones en dos medios agresivos de diferente naturaleza, por una parte, una solución de simulación de agua de mar, para la que las aleaciones de titanio muestran un excelente comportamiento, y por otra parte, una disolución al 20% en volumen de ácido sulfúrico con peróxido de hidrógeno que simula uno de los ambientes más agresivos a los que estas aleaciones deben enfrentarse.

Los ensayos se realizan por inmersión a diferentes tiempos y se caracterizará su efecto mediante el cambio de masa y la observación del efecto de los electrolitos en su superficie midiendo la rugosidad superficial de las muestras, el ángulo de contacto y mediante microscopía óptica y electrónica.

Además, se realizan ensayos de corrosión por vía electroquímica, obteniendo parámetros de velocidad y resistencia a la corrosión que ayuden a explicar el comportamiento químico de las aleaciones frente a la corrosión.

Los resultados muestran que el Ti-CP y el Ti-6Al-4V tienen una resistencia frente a la corrosión más elevada que el Ti-15Mo-6Sn, y que es bastante similar entre ellas, por lo que se ha podido concluir que estas dos aleaciones tienen muchas aplicaciones en la industria química, en medios altamente corrosivos.

RESUM

Paraules clau: Aliatges de titani, Ti-CP, corrosió, aigua de mar, àcid sulfúric, Ti-6Al-4V, Ti beta.

La resistència dels aliatges de titani enfront de diferents agents ha sigut estudiada i en el camp biomèdic i químic s'han desenvolupat nous aliatges de titani beta l'estudi de resistència química de la qual és encara reduït.

Per això, es pretén en el present projecte dissenyar un experiment senzill que permeti avaluar el comportament enfront de la corrosió dels aliatges Ti-CP, Ti-6Al-4V i Ti-15Mo-6Sn. Aquest comportament s'avaluarà mitjançant la immersió de les mostres preparades d'aquests aliatges en dos mitjans agressius de diferent naturalesa, d'una banda, una solució de simulació d'aigua de mar, per a la qual els aliatges de titani mostren un excel·lent comportament, i d'altra banda, una dissolució al 20% en volum d'àcid sulfúric amb peròxid d'hidrogen que simula un dels ambients més agressius als quals aquests aliatges han d'enfrontar-se.

Els assajos es realitzen per immersió a diferents temps i es caracteritzarà el seu efecte mitjançant el canvi de massa i l'observació de l'efecte dels electròlits en la seua superfície mesurant la rugositat superficial de les mostres, l'angle de contacte i mitjançant microscòpia òptica i electrònica.

A més, es realitzen assajos de corrosió per via electroquímica, obtenint paràmetres de velocitat i resistència a la corrosió que ajuden a explicar el comportament químic dels aliatges enfront de la corrosió.

Els resultats mostren que el Ti-CP i el Ti-6Al-4V tenen una resistència enfront de la corrosió més elevada que la Ti-15Mo-6Sn, i que és bastant similar entre elles, per la qual cosa s'ha pogut concloure que aquestes dues aliatges tenen moltes aplicacions en la indústria química, en mitjans altament corrosius.

ABSTRACT

Key words: Titanium alloys, CP-Ti, corrosion, seawater, sulfuric acid, Ti-6Al-4V, beta Ti.

The resistance of titanium alloys against different agents has been extensively studied and in the biomedical and chemical field, new beta titanium alloys have been developed whose study of chemical resistance is still limited.

For this reason, it is intended in this project to design a simple experiment that allows evaluating the behaviour against corrosion of titanium alloys Ti-CP, Ti-6Al-4V and Ti-15Mo-6Sn. This behaviour will be evaluated by immersing the specimens prepared of these alloys in two aggressive media of different nature, on the one hand, a seawater simulation solution, for which the titanium alloys show excellent behaviour, and a solution 20% by volume of sulfuric acid with hydrogen peroxide that simulates one of the most aggressive environments these alloys have to face.

The tests are carried out by immersion at different times and their effect will be characterized by mass change and the observation of the effect of the electrolytes on their surface, measuring the surface roughness of the test tubes, the contact angle and by means of optical and electron microscopy.

In addition, corrosion tests are carried out by electrochemical means, obtaining parameters of speed and resistance to corrosion that help to explain the chemical behaviour of the alloys against corrosion.

The results show that Ti-CP and Ti-6Al-4V have a higher resistance to corrosion than Ti-15Mo-6Sn, and that it is quite similar between them, so it has been concluded that these two alloys have many applications in the chemical industry, in highly corrosive media.

I. MEMORIA

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. MOTIVACIÓN	1
1.2. OBJETIVOS	2
2. ANTECEDENTES CIENTÍFICOS	3
2.1. PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DEL TITANIO	4
2.2. ALEACIONES DE TITANIO	8
2.2.1. Ti-CP	8
2.2.2. Ti-6Al-4V	9
2.2.3. Ti-15Mo-6Sn	9
2.3. CORROSIÓN	9
2.3.1. Definición, clasificación y corrosión en titanio	9
3. PLANIFICACIÓN DEL TRABAJO	12
3.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA INMERSIÓN	13
3.1.1. Dimensionado	13
3.1.2. Definición de los bloques	13
3.1.3. Marcado y etiquetado	14
3.1.4. Decapado y pesado	14
3.2. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL ANTES DE LA INMERSIÓN	14
3.2.1. Análisis por perfilometría óptica	14
3.2.2. Análisis del ángulo de contacto	15
3.3. REALIZACIÓN DE LA INMERSIÓN EN LOS ELECTROLITOS Y SEGUIMIENTO	15
3.3.1. Preparación de los electrolitos	15
3.3.2. Inmersión de las muestras y seguimiento	16
3.3.3. Extracción y pesado de las muestras	16
3.4. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DESPUÉS DE LA INMERSIÓN	16
3.4.1. Análisis por perfilometría óptica	16
3.4.2. Determinación del ángulo de contacto	16
3.4.3. Análisis por microscopía óptica	16
3.4.4. Análisis por microscopía electrónica de barrido	17
3.5. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA ESTUDIO ELECTROQUÍMICO	17
3.5.1. Dimensionado	17
3.5.2. Embutido, desbaste y pulido	17
3.5.3. Desembutido	17
3.5.4. Inmersión en baño ultrasonidos	18
3.6. ESTUDIO DE LA RESISTENCIA FRENTE A LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA	18
3.6.1. Preparación del electrolito	18
3.6.2. Limpieza catódica	19
3.6.3. Determinación del potencial a circuito abierto (OCP)	19
3.6.4. Análisis de la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS)	19
3.6.5. Análisis de la voltametría de barrido lineal (LSV)	19

4. MATERIALES Y MÉTODOS	20
4.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA INMERSIÓN	20
4.1.1. Dimensionado	20
4.1.2. Marcado y etiquetado	20
4.1.3. Decapado y pesado	20
4.2. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL	20
4.2.1. Análisis por perfilometría óptica	20
4.2.2. Análisis del ángulo de contacto	21
4.2.3. Análisis por microscopía óptica	21
4.2.4. Análisis por microscopía electrónica de barrido	21
4.3. REALIZACIÓN DE LA INMERSIÓN EN LOS ELECTROLITOS Y SEGUIMIENTO	22
4.3.1. Preparación de los electrodos	22
4.3.2. Inmersión de las muestras y reposo	22
4.3.2. Pesado de las muestras	23
4.4. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA ESTUDIO ELECTROQUÍMICO	23
4.5.1. Embutido, desbaste y pulido	23
4.5.2. Desembutido	24
4.5.3. Inmersión en baño ultrasonidos	24
4.6. ESTUDIO DE LA RESISTENCIA FRENTE A LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA	24
4.6.1. Preparación del electrolito	24
4.6.2. Potencial a circuito abierto (OCP)	25
4.6.3. Análisis de la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS)	25
4.6.4. Análisis de la Voltametría de Barrido Lineal (LSV)	26
5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	29
5.1. ESTUDIO DE LA RESISTENCIA FRENTE A LA CORROSIÓN POR INMERSIÓN	29
5.2. ANÁLISIS SUPERFICIAL DESPUÉS DE LA INMERSIÓN	32
5.2.1. Perfilometría óptica	32
5.2.2. Ángulo de contacto	37
5.2.3. Microscopía óptica	41
5.2.4. Microscopía electrónica de barrido	43
5.3. ESTUDIO DE LA RESISTENCIA FRENTE A LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA	55
5.3.1. Determinación del potencial a circuito abierto (OCP)	55
5.3.2. Análisis de la voltametría de barrido lineal (LSV)	57
5.3.3. Análisis de la Espectroscopía de Impedancias Electroquímica (EIS)	58
6. CONCLUSIONES	60
7. TRABAJOS FUTUROS	61
8. BIBLIOGRAFÍA	62

ÍNDICE DE TABLAS

	Página/s
Tabla 2.1. Tasa de corrosión del titanio en ácido sulfúrico a temperatura ambiente (Prando et al., 2017)	4
Tabla 2.2. Algunas características importantes del titanio y sus aleaciones en comparación con otros metales comunes (Lütjering et al., 2007)	4/5
Tabla 2.3. Clasificación del titanio CP según la norma ASTM F67 (ASTM-F67-06, 2014) ...	8
Tabla 2.4. Composición química en peso típica de la aleación Ti-6Al-4V (Sha y Malinov, 2009)	9
Tabla 3.1. Definición de los bloques de muestras para cada aleación	13
Tabla 3.2. Composición de la saliva Ringer-Hartmann 1 L a pH 6-7.2	18
Tabla 5.1. Cambios de masa por unidad de superficie expuesta para cada aleación en medio sulfúrico-peróxido	29
Tabla 5.2. Cambios de masa por unidad de superficie expuesta para cada aleación en medio marino	29
Tabla 5.3. Parámetros de rugosidad de las muestras de Ti-CP en medio sulfúrico-peróxido (en horas) y en medio marino (en semanas)	33
Tabla 5.4. Parámetros de rugosidad de las muestras de Ti-6Al-4V en medio sulfúrico-peróxido (en horas) y en medio marino (en semanas)	33
Tabla 5.5. Parámetros de rugosidad de las muestras de Ti-15Mo-6Sn en medio sulfúrico-peróxido (en horas) y en medio marino (en semanas)	34
Tabla 5.6. Ángulo de contacto para cada aleación en medio sulfúrico-peróxido	38
Tabla 5.7. Ángulo de contacto para cada aleación en medio marino	38
Tabla 5.8. Composiciones en % peso y % atómico de la superficie de la muestra Ti-15Mo-6Sn n°13 (sin mancha roja) a 500 aumentos y detector SE	49
Tabla 5.9. Valores del potencial aplicado OCP y desviación para cada aleación de titanio ...	56

Tabla 5.10. Valores medios de densidad de corriente (i_{corr}), potencial de corrosión (E_{corr}), resistencia a la polarización (R_p) y velocidad de corrosión (v_{corr}) para las tres aleaciones 57

Tabla 5.11. Valores medios de R1, R2, CP1, n1 y r^2 para las tres aleaciones 58

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1. Sectores productores de titanio en Estados Unidos (Lütjering et al., 2007)	3
Figura 2.2. Tipos de diagramas de equilibrio para aleaciones de titanio (Lütjering et al., 2007)	6
Figura 2.3. Esquema de los efectos causados por los aleantes en la estructura y algunas propiedades seleccionadas (Donachie, Matthew J. et al., 2000)	7
Figura 2.4. Diagrama de Pourbaix del titanio en agua pura, ácido perclórico o hidróxido de sodio (Puigdomenech y Ignasi, 2004)	10
Figura 3.1. Planificación del trabajo	12
Figura 3.2. Hidrofilicidad/Hidrofobicidad de los materiales según el ángulo de contacto con una gota de agua (Atria Innovation, 2016)	15
Figura 4.1. Realización de la inmersión de las muestras en los electrolitos	23
Figura 4.2. Montaje del ensayo de corrosión electroquímica	24
Figura 4.3. Circuito equivalente de capa simple	26
Figura 4.4. Curva de polarización potenciodinámica (Muñoz Castro, 2018)	27
Figura 5.1. Cambio de masa por unidad de superficie con el tiempo para cada aleación en medio sulfúrico-peróxido	30
Figura 5.2. Cambio de masa por unidad de superficie con el tiempo para cada aleación en medio marino	31
Figura 5.3. Vista 3D de la superficie de la muestra de Ti-15Mo-6Sn nº6, antes y después de la corrosión en medio sulfúrico-peróxido	32
Figura 5.4. Evolución de la rugosidad promedio y rugosidad RMS en las tres aleaciones con el paso del tiempo, en medio sulfúrico-peróxido	34
Figura 5.5. Evolución de la rugosidad promedio y rugosidad RMS en las tres aleaciones con el paso del tiempo, en medio marino	35

Figura 5.6. Evolución de la altura máxima de pico a valle en las tres aleaciones con el paso del tiempo, en medio sulfúrico-peróxido	36
Figura 5.7. Evolución de la altura máxima de pico a valle en las tres aleaciones con el paso del tiempo, en medio marino	36
Figura 5.8. Imagen de una gota de agua adhiriéndose a la superficie de la muestra de Ti-15Mo-6Sn nº11	37
Figura 5.9. Cambio de ángulo de contacto con el tiempo para cada aleación en medio sulfúrico-peróxido	39
Figura 5.10. Cambio de ángulo de contacto con el tiempo para cada aleación en medio marino	39
Figura 5.11. Posado de la gota de agua sobre el sólido según el tipo de rugosidad superficial	40
Figura 5.12. Imágenes de las superficies de las aleaciones de titanio sumergidas en medio sulfúrico-peróxido, analizadas por microscopía óptica a 50 aumentos	41
Figura 5.13. Imágenes de las superficies de las aleaciones de titanio sumergidas en medio marino, analizadas por microscopía óptica a 50 aumentos	42
Figura 5.14. Cambios en la superficie de Ti-15Mo-6Sn a las 24 (izquierda) y 72 (derecha) horas	44
Figura 5.15. Superficie de la muestra Ti-15Mo-6Sn nº2 a 50 aumentos y detector BSE	44
Figura 5.16. Superficie de la muestra Ti-15Mo-6Sn nº2 a 1500 aumentos y detector BSE ..	46
Figura 5.17. Superficie de la muestra Ti-15Mo-6Sn nº10 a 50 aumentos y detector SE	47
Figura 5.18. Rojeces presentes en muestras de Ti-15Mo-6Sn nº13 (izquierda) y Ti-6Al-4V nº11 (derecha)	48
Figura 5.19. Superficie de la muestra Ti-15Mo-6Sn nº13 (con mancha roja) a 500 aumentos y detector SE	49
Figura 5.20. Superficie de la muestra Ti-6Al-4V nº11 (sin mancha roja) a 2500 aumentos y detector BSE	50

Figura 5.21. Superficie de la muestra Ti-6Al-4V nº11 (con mancha roja) a 2500 aumentos y detector BSE	50
Figura 5.22. Zonas diferenciadas de la superficie de la muestra Ti-15Mo-6Sn nº8	51
Figura 5.23. Superficie de la muestra Ti-15Mo-6Sn nº8 (zona 1) a 500 aumentos y detector BSE	52
Figura 5.24. Superficie de la muestra Ti-15Mo-6Sn nº8 (zona 2) a 500 aumentos y detector BSE	52
Figura 5.25. Superficie de la muestra Ti-15Mo-6Sn nº8 (zona 2) a 1500 aumentos y detector BSE	54
Figura 5.26. Curva del potencial aplicado OCP para las tres aleaciones de titanio	56
Figura 5.27. Curvas de polarización potenciodinámicas de las tres aleaciones de titanio	57

1. INTRODUCCIÓN

1.1. MOTIVACIÓN

En las áreas tradicionales de la industria química se viene produciendo en las últimas décadas un crecimiento en el uso de titanio comercialmente puro y de sus aleaciones, debido a sus excelentes propiedades, como son una alta resistencia mecánica, una baja densidad, una alta flexibilidad y, sobre todo, una alta resistencia a la corrosión en ambientes adversos.

Sin embargo, pese a las características especiales que posee el titanio y sus aleaciones, y que lo diferencian de los materiales de ingeniería de la competencia, tiene un costo relativamente alto, por lo que para minimizar el problema de su costo inherente se deben aprovechar dichas propiedades de la mejor forma posible. Todo esto explica su presencia en equipos e instalaciones que se encuentran expuestas al agua de mar, o en plantas químicas donde el ácido sulfúrico suele estar presente y es capaz de causar grandes daños materiales.

Por esto, la búsqueda de nuevas aleaciones de titanio tienen como objetivo aumentar la resistencia a la corrosión, para así minimizar los daños materiales y, por lo tanto, disminuir los costes ocasionados por la corrosión. Una de las aleaciones más idóneas para estos entornos es el Ti-6Al-4V, la aleación de titanio $\alpha + \beta$ más utilizada en el mundo, debido a sus excelentes propiedades y buena reproducibilidad.

La motivación del presente proyecto es estudiar cómo la corrosión afecta en los cambios de masa al titanio comercialmente puro (Ti-CP) y a las aleaciones Ti-6Al-V y Ti-15Mo-6Sn, en diferentes ambientes corrosivos, a la vez que se comparan entre ellas para determinar qué material resulta más eficaz en ciertas condiciones.

1.2. OBJETIVOS

El principal objetivo de este proyecto es estudiar la resistencia frente a la corrosión del Ti-CP, Ti-6Al-4V y Ti-15Mo-6Sn mediante inmersión en medio marino y medio sulfúrico y a través de su comportamiento electroquímico, para su posible aplicación posterior en la industria química.

Para lograr dicho objetivo, se deberá seguir una serie de objetivos secundarios que permitirán caracterizar estos materiales física y químicamente, que deben seguir un orden que se enumera a continuación:

- Estudiar la resistencia frente a la corrosión de las aleaciones en medio marino y en medio sulfúrico-peróxido con influencia del tiempo, mediante el análisis de los aumentos de masa producidos durante ese tiempo de inmersión en los electrolitos.
- Analizar el efecto de la corrosión en la superficies de las muestras, mediante la medición de parámetros relacionados con la rugosidad y la medición del ángulo de contacto, así como llevar a cabo un análisis por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido, que permitan visualizar la composición de fases y morfología de la superficie, y cuantificar sus formas, tamaño y distribución.
- Estudiar la resistencia frente a la corrosión de las aleaciones base en condiciones electroquímicas, a través de la determinación de las curvas potenciodinámicas, del potencial OCP y de los parámetros característicos del EIS, que permite también una estandarización del comportamiento frente a la corrosión.

2. ANTECEDENTES CIENTÍFICOS

Desde la Segunda Guerra Mundial, la historia del titanio y sus aleaciones comenzó a tomar importancia, principalmente para aplicaciones aeroespaciales y militares, de hecho, el primer titanio comercial se produjo en 1948 (Froes, 2015).

Sin embargo, en los últimos años ha ganado importancia en la industria química y la medicina. Por ejemplo, desde finales de la década de los ochenta, la producción de titanio para la industria química ha aumentado en Japón situándose por encima del 50% de la producción total de este metal (Lütjering et al., 2017); o en Estados Unidos, donde el aumento de la producción de titanio con aplicaciones en la industria química ha aumentado, en detrimento de la industria aeroespacial, tal y como se observa en la Figura 2.1:

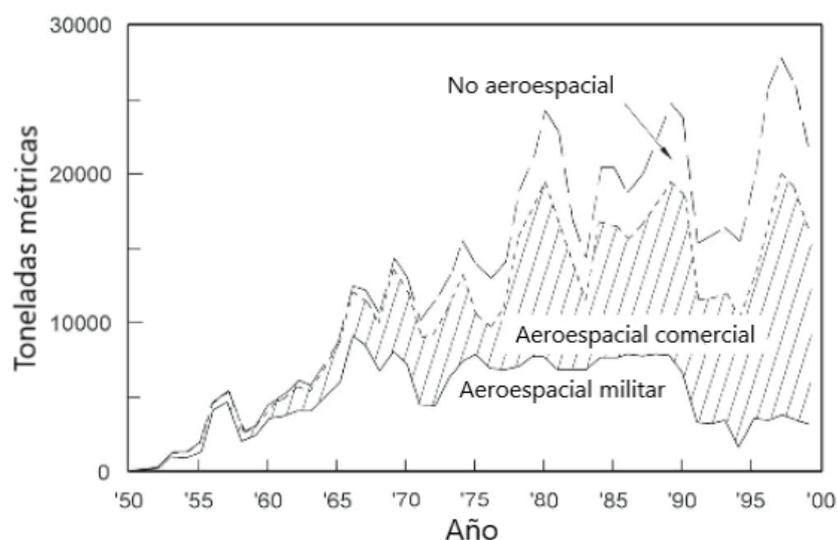


Figura 2.1. Sectores productores de titanio en Estados Unidos (Lütjering et al., 2017)

En cuanto a este proyecto, el titanio y sus aleaciones se consideran unos materiales excelentes para resistir la corrosión en el agua de mar. El titanio no sufre corrosión debida a microbios y, aunque se pueden producir pequeñas incrustaciones en este, no se encuentra corrosión bajo los organismos marinos. En concreto, cuando el titanio está expuesto a una solución que contiene cloruro de sodio, se produce un ratio de corrosión de 0.0013 mm/año de media, cuando la sal común se encuentra en condiciones de saturación y ebullición (Prando, Davide et al., 2017).

Esto hace que el titanio tenga una variedad muy amplia de aplicaciones que en ambientes con agua de mar, desde tubos intercambiadores de calor de paredes delgadas, hasta cascos submarinos, barcos, plataformas, plantas de desalinización, evaporadores de producción de sal y sistemas de propulsión por chorro de agua.

Por otra parte, en los entornos donde se utiliza el titanio, generalmente hay presente ácido sulfúrico, por ejemplo en plantas químicas o en la descalcificación de los intercambiadores de calor de las plantas de desalinización. A temperatura ambiente, el titanio es resistente a la corrosión del ácido sulfúrico hasta concentraciones del 10%, pero cuando se aumenta la temperatura este valor disminuye rápidamente, esto es, en el punto de ebullición el ratio de corrosión es de 9 mm/año en soluciones de H₂SO₄ al 1% en peso (Prando, Davide et al., 2017)

Así pues, en la Tabla 2.1 se muestran las tasas de corrosión del titanio con distintas concentraciones de ácido sulfúrico, a temperatura ambiente. Cabe destacar que cuando se alcanza el 5% de concentración de ácido sulfúrico, se encuentra el límite de pasividad.

Concentración de H ₂ SO ₄ (%)	1	3	5	10	40	60	80
Tasa de corrosión (mm/año)	0.0025	0.005	0.0025-0.2	0.25	1.8	0.6	15

Tabla 2.1. Tasa de corrosión del titanio en ácido sulfúrico a temperatura ambiente (Prando, Davide et al., 2017).

Teniendo en cuenta la amplia gama de aplicaciones que tiene el titanio en la industria química, para estudiar su comportamiento es necesario conocer sus propiedades más importantes, así como su morfología de cada una de las aleaciones estudiadas y los mecanismos de corrosión que nos interesan en este caso.

2.1. PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DEL TITANIO

El titanio (Ti) es un metal gris plateado, sólido a temperatura ambiente, ubicado en el Grupo 4 de la tabla periódica, con las propiedades que se muestran en la Tabla 2.2:

	Ti	Fe	Ni	Al
Punto de fusión (°C)	1670	1538	1455	660
Transformación alotrópica (°C)	882	912	-	-
Estructura cristalina	bcc(β) \rightarrow hex(α)	fcc(γ) \rightarrow bcc(α)	fcc	fcc

	Ti	Fe	Ni	Al
Nivel de tensión de fluencia (MPa)	1000	1000	1000	500
Densidad (g/cm³)	4.5	7.9	8.9	2.7
Comparación resistencia a la corrosión	Muy alta	Baja	Media	Alta
Comparación reactividad con O₂	Muy alta	Baja	Baja	Alta
Comparación precio del metal	Muy alto	Bajo	Alto	Medio

Tabla 2.2. Algunas características importantes del titanio y sus aleaciones en comparación con otros metales comunes (Lütjering et al., 2007)

Los estados de oxidación Ti (II) y Ti (III) son reductores y se transforman fácilmente en Ti (IV), que resulta ser más estable. De hecho, a baja temperatura, el Ti (IV) tiene una muy buena resistencia a la corrosión, ya que forma una capa pasiva de TiO₂, que protege al metal del ataque de oxígeno, humedad, soluciones alcalinas y ácidos diluidos. Por el contrario, a alta temperatura, es muy reactivo, pues forma TiO₂ con el oxígeno, TiN con el nitrógeno, TiC con el carbono, y tetrahalogenuros de Ti con los halógenos (Tubella, 2019). Esta alta resistencia a la corrosión, superior a otros metales empleados en medios agresivos, justifica el uso del titanio y sus aleaciones en la industria química y en ambientes altamente corrosivos, por encima de otros metales.

Existen dos estructuras cristalinas en el titanio: por debajo de 883 °C tiene una estructura hexagonal compacta (fase α), y por encima de 883 °C una estructura cúbica centrada en el cuerpo (fase β) (Britannica et al., 2021). En este proyecto se va a trabajar a temperatura ambiente (entre 20-25 °C), por lo que el titanio se encontrará en todo momento en fase α . Como es lógico, la densidad del titanio dependerá de la estructura cristalina, pues cuando se encuentra en fase α esta es de 4.51 g/cm³ (a 20 °C), mientras que cuando está en fase β es de 4.35 g/cm³ (a 885 °C). Aunque se encuentre en fase α , sigue teniendo una densidad muy baja en comparación con otros metales, es por ello que su producción resulta más rentable a pesar de su elevado coste.

La introducción de aleantes al titanio permite modificar las propiedades del titanio, pues éstos pueden modificar el tipo de fases presentes, el tamaño y forma de grano, la morfología y la distribución de la microestructura determinan las propiedades y, por tanto, la aplicación de las aleaciones de titanio. Según esto, existen las siguientes clases de aleaciones de titanio: α , casi α , $\alpha + \beta$, casi β , β -isomorfos y β -eutectoides, que dependen de su composición, de la

proporción α/β y la posición en el diagrama de fases; y que se explican a continuación, a la vez que se consulta la Figura 2.2:

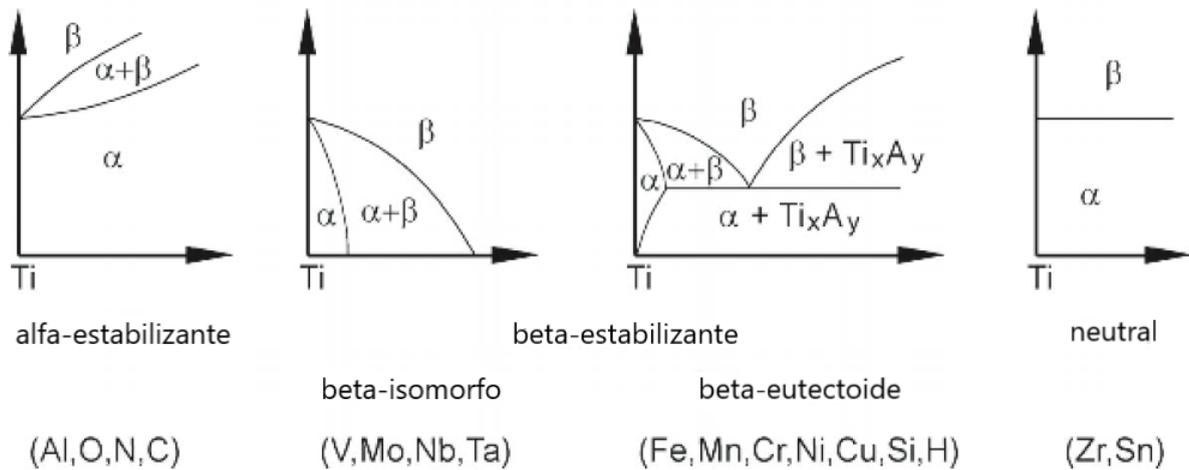


Figura 2.2. Tipos de diagramas de equilibrio para aleaciones de titanio (Leyens y Peters, 2003).

Por una parte, si este elemento tiene menos de cuatro electrones de enlace por átomo, se estabiliza la fase α y aumentan la temperatura de transformación; esto es el caso de elementos como el aluminio, el galio, el oxígeno, el nitrógeno o el carbono. De entre estos, destaca el aluminio por encima del resto, pues es el único metal común que eleva la temperatura de transición y tiene grandes solubilidades en las fases α y β (Lütjering et al., 2007).

Por otra parte, si tiene más de cuatro electrones de enlace por átomo, se estabiliza la fase β y disminuyen la temperatura de transformación; estos elementos se clasifican en dos: los β -isomorfos, correspondientes a elementos como molibdeno, wolframio y vanadio, y los β -eutectoides, donde se encuentran elementos como cobre, manganeso, hierro, níquel, cobalto o hidrógeno (Sha y Malinov, 2009).

En cuanto a las subclases casi α y casi β , se refieren a aleaciones cuyas composiciones se encuentran cerca de los límites de fases α y $(\alpha + \beta)$ o β y $(\alpha + \beta)$, respectivamente.

Por último, cabe destacar que también existen algunos elementos como el zinc, el hafnio y el estaño, que se consideran neutros, ya que bajan ligeramente la temperatura de transformación de α a β , para después aumentar esta temperatura a concentraciones más altas (Lütjering et al., 2007). Estos elementos presentan solubilidades completas en las fases α y β y, aunque el estaño pertenezca a los elementos β -eutectoides, no tiene ningún efecto sobre la temperatura de transformación. En el caso del estaño presente en la aleación de Ti-15Mo-6Sn, éste modifica las propiedades mecánicas del material, pero no las químicas, por lo que se considerará un elemento inerte a la hora de analizar las distintas fases α y β presentes en la superficie.

Luego, mediante la adición de aleantes y procesos termomecánicos es posible someter al titanio puro a variaciones cristalográficas que dan lugar a un amplio rango de aleaciones y propiedades. Por lo tanto, las aleaciones del titanio se pueden dividir en aleaciones α , $\alpha+\beta$ y β , que se diferencian no por su distinta proporción de fases de la microestructura, pues para una misma concentración hay distintas microestructuras, sino por su respuesta frente a tratamientos térmicos (Britannica et al., 2021).

Con esto, es preciso señalar las características que se adquieren dependiendo de la mayor o menor presencia de α -estabilizadores y de β -estabilizadores, como se muestra en la Figura 2.3:

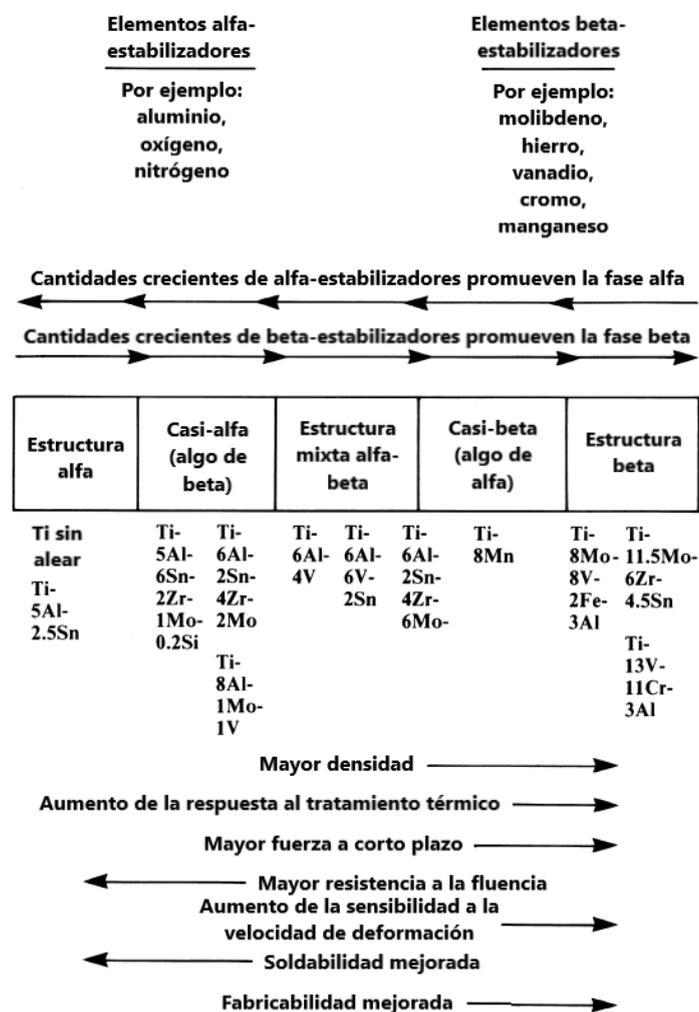


Figura 2.3. Esquema de los efectos causados por los aleantes en la estructura y algunas propiedades seleccionadas (Donachie, Matthew J. et al., 2000)

Atendiendo a la Figura 2.3 y a los elementos que estabilizan una u otra fase, de entre los materiales de titanio y aleaciones que se utilizan en este proyecto, el Titanio CP tiene la estructura α ; el Ti-6Al-4V la estructura mixta $\alpha+\beta$, pues tiene el aluminio como elemento

α -estabilizador y el vanadio como elemento β -estabilizador; y el Ti-15Mo-6Sn mayoritariamente la estructura β , debido a la elevada cantidad de molibdeno.

2.2. ALEACIONES DE TITANIO

2.2.1. Ti-CP

Dado que el titanio tiene una alta reactividad, resulta difícil la obtención del titanio puro, por lo que a la hora de trabajar se utiliza el denominado Titanio Comercialmente Puro (Titanio CP), que presenta diferentes niveles de impurezas en su composición (Gil y F.X., 2000).

Generalmente, el titanio CP contiene más del 98% de titanio y el resto impurezas como carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y hierro. Respecto al carbono, oxígeno y nitrógeno, estos elementos aumentan la resistencia a la tracción del titanio a temperatura ambiente, pero también reducen la plasticidad, por lo que deben tener límites estrictos en el titanio comercial puro, en especial el oxígeno (LKALLOY, 2018).

Así pues, existen cuatro grados de titanio sin alear, que se diferencian según la concentración de otros elementos y las propiedades mecánicas, tal y como se observa en la Tabla 2.3:

	Composición (wt%)					
	N _{max}	C _{max}	O _{max}	Fe _{max}	H _{max}	Ti _{max}
Grado 1	0.03	0.08	0.18	0.2	0.0125	balance
Grado 2	0.03	0.08	0.25	0.3	0.0125	balance
Grado 3	0.05	0.08	0.35	0.3	0.0125	balance
Grado 4	0.05	0.08	0.4	0.5	0.0125	balance

Tabla 2.3. Clasificación del titanio CP según la norma ASTM F67 (ASTM-F67-06, 2014)

Diferenciando los distintos grados del titanio CP (Knight Group, 2020):

- Grado 1: ofrece una excelente resistencia a la corrosión, un máximo conformado y una resistencia limitada, mientras que el Grado 4 tiene la tenacidad más alta, con una conformabilidad moderada.
- Grado 2: posee un muy buen conformado, además de una resistencia mejorada.
- Grado 3: tiene un buen conformado y resistencia mejorada con respecto a los Grados 1 y 2.

- Grado 4: ofrece una gran resistencia de los grados CP, pero suficiente dúctil para un conformado moderado.

Así pues, se considera que las cintas de titanio sin alear, o comercialmente puras, tienen una resistencia excelente ante la corrosión, lo cual lo convierte en el metal preferido de muchas aplicaciones en la industria química.

2.2.2. Ti-6Al-4V

Actualmente, el Ti-6Al-4V es la aleación de titanio de alta resistencia más utilizada, sobre todo en la industria aeroespacial y en la medicina, además de estar ganando gran importancia en la industria química, marina y automotriz (Puigdomenech y Ignasi, 2004).

El Ti-6Al-4V tiene una estructura $\alpha+\beta$, que sufre la transformación de fase (β -transus) aproximadamente a los 1000 °C, además de la composición que se muestra en la Tabla 2.4:

Composición (wt%)						
Aleación	Al	V	Fe	O	H	N
Ti-6Al-4V	6.59	4.1	0.18	0.19	0.002	0.005

Tabla 2.4. Composición química en peso típica de la aleación Ti-6Al-4V (Sha y Malinov, 2009)

2.2.3. Ti-15Mo-6Sn

Se trata de una aleación de titanio con adición de los elementos molibdeno y estaño. Por una parte, el molibdeno es un elemento β -estabilizante, por lo que presenta una superficie heterogénea con pequeñas zonas con mayor proporción de fase α y otras más abundantes con mayor fase β y proporciona, entre otras propiedades, una mayor fuerza a corto plazo y una fabricabilidad mejorada. Por otra parte, el estaño es un elemento neutro (no es ni alfégeno ni betágeno) que aumenta las propiedades mecánicas del material, pero en este trabajo no influye en el comportamiento químico.

2.3. CORROSIÓN

2.3.1. Definición, clasificación y corrosión en titanio

La corrosión es una reacción irreversible de un material con su medio ambiente, que normalmente conlleva una degradación del material o de sus propiedades. Aunque la corrosión afecta a una gran variedad de materiales, los más estudiados e importantes son los metales.

Así pues, dependiendo de cómo se quiera comparar, existen dos clasificaciones principales para la corrosión en metales, según el mecanismo de corrosión, y según la morfología del ataque, siendo esta última la clasificación que más interesa para este proyecto, y que tiene los siguientes tipos de corrosión (Domene y Manuel, 2018):

- Corrosión química (o seca): el metal se oxida a alta temperatura en presencia de una atmósfera gaseosa, donde se lleva a cabo un ataque generalizado que crea una película de óxido en la superficie del metal.
- Corrosión electroquímica (o húmeda): en presencia de pilas electroquímicas, el metal se oxida en las regiones anódicas al diluirse, todo ello a temperaturas moderadas y con un electrolito en estado líquido. La oxidación no se produce en las regiones catódicas debido a que es aquí donde se produce la reacción de reducción del medio.

Algunos metales, entre los que se incluye el titanio, sufren el fenómeno de pasivación. Esto se produce cuando los productos generados durante la corrosión se quedan en la superficie del metal que se está corroyendo e impiden la evolución de esta reacción.

Cuando un metal se pasiva, el objetivo es producir una capa más o menos delgada de productos de corrosión suficiente como para cambiar el estado activo del metal a estado pasivo, de forma que se cree una barrera aislante entre el metal y el medio que lo rodea (Sol y Pere, 1990).

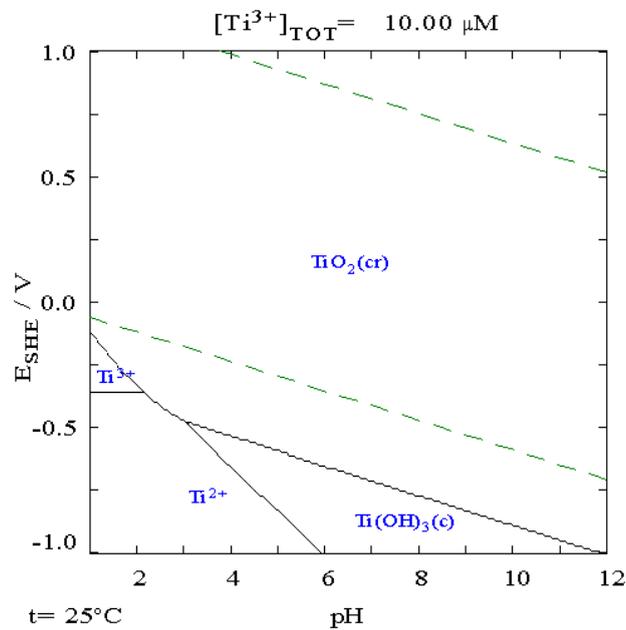


Figura 2.4. Diagrama de Pourbaix del titanio en agua pura, ácido perclórico o hidróxido de sodio (Puigdomenech y Ignasi, 2004)

En la Figura 2.4, se observa como a temperatura ambiente en las regiones de estabilidad termodinámica de las especies Ti^{3+} y Ti^{2+} se produce corrosión, en la región de estabilidad del TiO_2 hay pasivación y en la región de estabilidad del $Ti(OH)_3$ hay corrosión alcalina. Además, las líneas verdes discontinuas marcan el equilibrio de descomposición del agua con desprendimiento de oxígeno (línea superior) e hidrógeno (línea inferior). Según esto, la zona entre ambas líneas corresponde a la zona de estabilidad del agua con respecto a estos dos elementos, por encima de la línea superior (condiciones oxidantes) el agua se descompone por desprenderse oxígeno gaseoso, y por debajo de la línea inferior (condiciones reductoras) el agua se descompone por desaparecer los protones en forma de hidrógeno gaseoso.

Cuando el titanio está en estado pasivo, la película de óxido, que empieza siendo una oxidación fina de las superficies del metal, va aumentando su espesor a una velocidad típica no superior a los 0.02 mm/año, que es proporcional a la densidad de corriente pasiva. Este crecimiento de la capa de óxido se refleja en una superficie coloreada y una ganancia de peso muy leve (Prando, Davide et al., 2017).

Debido a la facilidad de formación de la película de óxido en la superficie del titanio, su resistencia a la corrosión puede estudiarse analizando cuando este óxido es inestable termodinámicamente. Según el diagrama de Pourbaix de la Figura 2.4, el titanio está en estado pasivo en un rango amplio de potenciales y se disuelve únicamente en condiciones fuertemente oxidantes. Este rango resulta ser bastante insensible a los cloruros y, por lo tanto, el titanio tiene una resistencia excelente en entornos marinos que contienen cloruros (Prando, Davide et al., 2017).

El titanio es un metal que, al igual que el acero inoxidable y el aluminio, se pasiva y es resistente a la corrosión a temperatura ambiente, además de considerarse resistente a la corrosión en ambientes con altas concentraciones de cloruros. Para soportar los niveles de corrosión, es necesario que mantenga su pasividad, pues se ha demostrado que pierde este estado frente a reactivos como el ácido sulfúrico o el ácido clorhídrico, a ciertos niveles de concentración (Sol y Pere, 1990).

Con esta explicación de los mecanismos de corrosión existentes y relacionándolo, se podrá analizar con una mayor profundidad el comportamiento que las aleaciones sufran durante el ataque químico a su superficie, de forma que se pueda llegar finalmente a la resolución del objetivo de este trabajo.

3. PLANIFICACIÓN DEL TRABAJO

El principal objetivo de este proyecto es estudiar la resistencia frente a la corrosión del Ti-CP, Ti-6Al-4V y Ti-15Mo-6Sn mediante inmersión en medio marino y medio sulfúrico y a través de su comportamiento electroquímico, para su posible aplicación posterior en la industria química. Para ello, se ha elaborado una serie de etapas que se muestran esquematizadas en la Figura 3.1, que se han seguido para la correcta realización del trabajo, y que se explican con mayor detenimiento en el apartado de materiales y métodos.

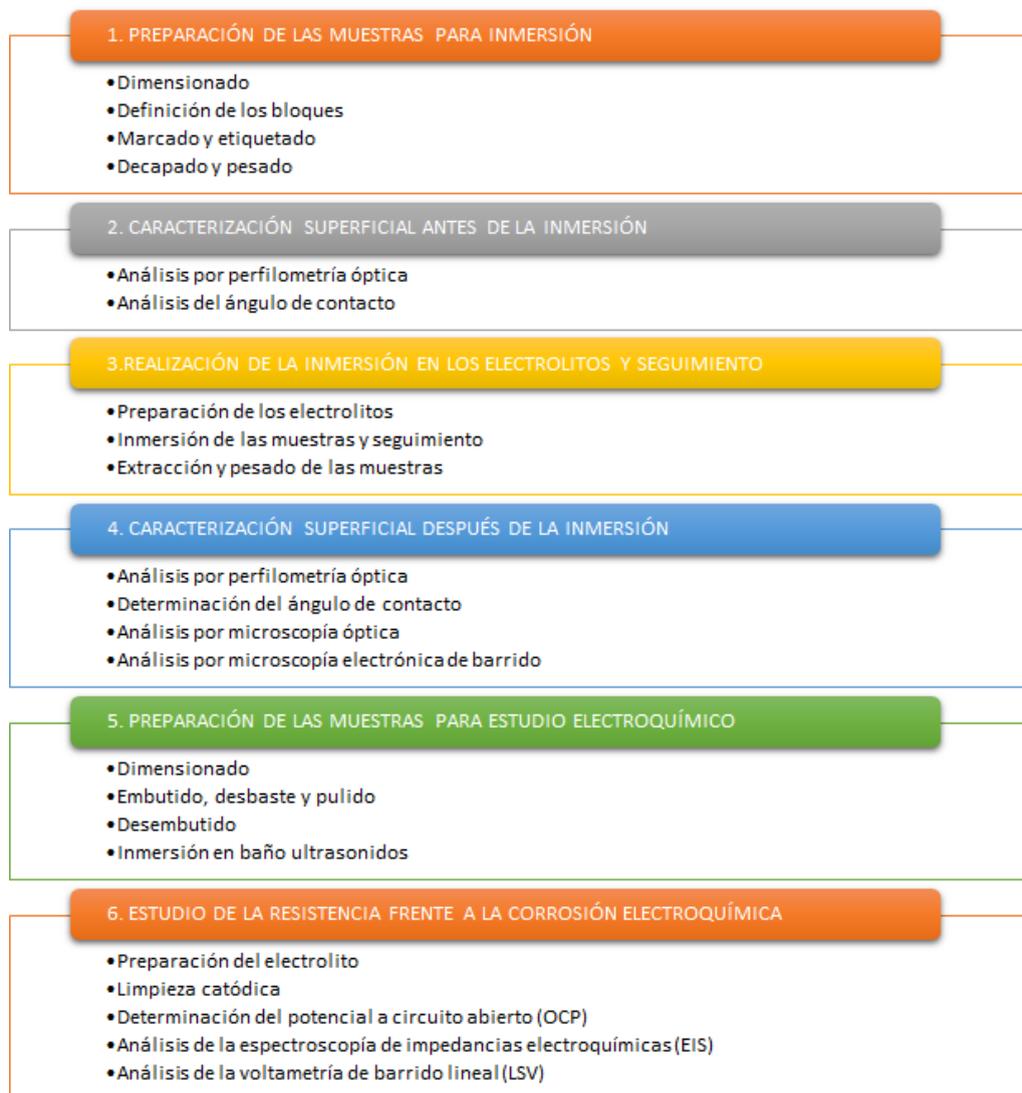


Figura 3.1. Planificación del trabajo

3.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA INMERSIÓN

3.1.1. Dimensionado

Dado que se deben preparar suficientes probetas como para poder comparar correctamente los resultados entre sí, se ha determinado preparar un total de 12 muestras de cada tipo de aleación de Titanio: Titanio CP, Titanio 6Al-4V y Titanio-15Mo-6Sn. Así pues, la superficie expuesta al ambiente debe ser similar entre ellas, cogiendo por ejemplo un valor de 409.2 mm².

Es importante que tras cortar las muestras se debe volver a tomar medidas de cada una, para asegurarse de que todas tienen una superficie expuesta similar y obtener resultados válidos.

3.1.2. Definición de los bloques

Es necesario separar las muestras de cada aleación en bloques, ésto es, cada bloque tendrá asignado un tiempo de inmersión de las muestras, así como una disolución en la que estarán sumergidas. Los bloques quedan definidos tal y como se muestra en la Tabla 3.1:

Medio de disolución	Nº Bloque	Ti-CP	Ti-6Al-4V	Ti-15Mo-6Sn
Medio sulfúrico-peróxido (H ₂ SO ₄ -H ₂ O ₂)	I (24h)	1, 2	1, 2	1, 2
	III (48h)	5, 6	5, 6	6, 7
	V (72h)	9, 10	9, 10	10, 11
Medio marino (NaCl)	VI (1 semana)	11, 12	11, 12	12, 13
	II (2 semanas)	3, 4	3, 4	3, 5
	IV (3 semanas)	7, 8	7, 8	8, 9

Tabla 3.1. Definición de los bloques de muestras para cada aleación

En la Tabla 3.1 se observa cómo hay dos muestras en cada bloque, para poder contrastar mejor los resultados posteriormente, y que los tiempos de inmersión de las muestras son de 24, 48 y 72 horas para el medio de ácido sulfúrico-peróxido de hidrógeno, y de 1, 2 y 3

semanas para el medio marino, pues se sabe que este último tiene menor poder corrosivo que el sulfúrico-peróxido.

Cabe destacar que, en este caso, se ha descartado la muestra de Ti-15Mo-6Sn n°4, ya que ha habido complicaciones con esta muestra durante el proceso.

3.1.3. Marcado y etiquetado

Dado que las muestras van a estar sumergidas en medios donde la superficie se puede ver alterada, no basta con enumerar la superficie con rotulador, por lo que se ha optado por hacer un agujero pasante alejado del centro en cada una para meter un sedal de pescar, en cuyo extremo se pondrá la etiqueta.

Además, como se emplearán técnicas de caracterización superficial de las muestras, se marcan cada una de ellas en un extremo de la superficie donde se realizarán posteriormente estas técnicas, pues cada cara grande de la aleación puede presentar características algo distintas a la otra.

Es necesario volver a desbastar cada muestra, pues tras hacer el agujero y marcarlas se producen levantamientos del material, que pueden dificultar la caracterización superficial posterior.

3.1.4. Decapado y pesado

Las muestras contienen impurezas en su superficie, por lo que se deben someter a un proceso de decapado. Dichas muestras no pueden analizarse superficialmente en ese estado, pues restos de ácido se pueden quedar en la superficie, luego se precisa de una limpieza con agua destilada y un secado inmediatamente después, todo con el fin de eliminar los restos de decapante que dañan la capa superficial de la aleación si pasa mucho tiempo.

Con el pesado de las muestras se podrá visualizar el cambio de masa que experimentan tras un tiempo en la disolución.

3.2. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL ANTES DE LA INMERSIÓN

Antes de realizar la inmersión de las muestras en el medio marino y sulfúrico-peróxido, es necesario analizar la superficie de éstas, para posteriormente poder comparar los cambios que sufren tras la corrosión producida en las disoluciones corrosivas. Para ello, se lleva a cabo un análisis de las muestras de las tres aleaciones con perfilometría y ángulo de contacto.

3.2.1. Análisis por perfilometría óptica

El objetivo principal de la perfilometría óptica es caracterizar, mediante una técnica no destructiva y sin contacto, la topografía de un material. Esto se hace midiendo los parámetros asociados a la Rugosidad del área, donde se incluyen por ejemplo la rugosidad promedio, la rugosidad RMS (cuadrática), la altura a diez puntos, la altura máxima de pico a valle o la inclinación.

3.2.2. Análisis del ángulo de contacto

El objetivo de esta técnica es la medición del ángulo de contacto, que se define como el ángulo que hay entre la superficie sólida de las muestras y la tangente a la superficie líquida de la gota en el punto de contacto, es decir, permite medir el grado de hidrofiliicidad/hidrofobicidad de las aleaciones. Esto se determina según la Figura 3.2:

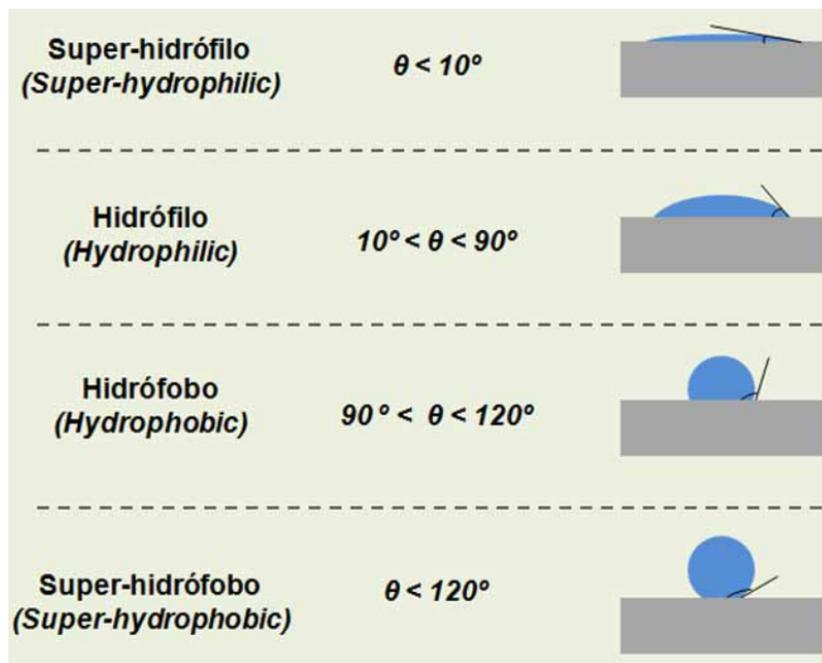


Figura 3.2. Hidrofiliicidad/Hidrofobicidad de los materiales según el ángulo de contacto con una gota de agua (Atria Innovation, 2016)

3.3. REALIZACIÓN DE LA INMERSIÓN EN LOS ELECTROLITOS Y SEGUIMIENTO

3.3.1. Preparación de los electrolitos

Se ha decidido trabajar a temperatura ambiente de unos 20-25 °C durante todo el ensayo, debido a que se pretende simular las condiciones a las que se encuentra expuesto el titanio en

las áreas de la industria química en que se usa y que puede sufrir desgaste, como puede ser por ejemplo en el mar/océano o en plantas químicas con sulfuros. De hecho, aunque se quisiera trabajar a temperaturas mayores para visualizar rápidamente los efectos causados por la corrosión, podría suponer un peligro, pues se pueden generar emisiones tóxicas al ambiente.

El medio sulfúrico-peróxido se trata de una disolución de peróxido de hidrógeno 0.5M en ácido sulfúrico al 20%, pues el titanio suele estar expuesto a esta cantidad de ácido (AZO Materials, 2002).

El medio marino corresponde a una disolución de NaCl en agua. Debido a que la salinidad del agua de mar en el Mediterráneo ronda los 36-39 g NaCl/ 1 L agua (AEDyR, 2019).

3.3.2. Inmersión de las muestras y seguimiento

Es imprescindible que las muestras tengan la superficie a analizar expuesta al medio, es decir, que deben estar despegadas de la pared y flotando, pues si estuviesen en contacto con el vaso de precipitados no se produciría correctamente el ataque corrosivo (si es el caso) en la superficie expuesta de la muestra.

3.3.3. Extracción y pesado de las muestras

Con esto, ya será posible realizar una comparación del cambio de masa producido durante la inmersión de las aleaciones en los electrolitos, y con ello analizar el posible deterioro del material con el tiempo.

3.4. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DESPUÉS DE LA INMERSIÓN

3.4.1. Análisis por perfilometría óptica

Se repite la técnica de perfilometría óptica hecha antes de sumergir las muestras en su correspondiente medio, con lo cual se podrán analizar los cambios de rugosidad producidos durante todo ese tiempo.

3.4.2. Determinación del ángulo de contacto

Del mismo modo que en el análisis por perfilometría óptica, se repite la medida del ángulo de contacto entre la gota y la superficie de las aleaciones hecha antes de sumergir las muestras en su correspondiente medio, para posteriormente poder comparar los cambios producidos durante el reposo de las muestras en el electrolito.

3.4.3. Análisis por microscopía óptica

Se analiza la superficie de cada una de las muestras con esta técnica con el objetivo de obtener información acerca de los componentes y fases presentes en la superficie, así como para cuantificar formas, tamaños y su distribución. Además, al tener muestras de cada aleación a distintos tiempos, se podrá visualizar la evolución e interacción producida en la superficie.

Con esto, se tomarán imágenes de cada probeta a 50 y 100, suficiente para ver toda esta información, que puede ser de utilidad para comprender mejor los cambios de masa producidos.

3.4.4. Análisis por microscopía electrónica de barrido

Una vez obtenidas las imágenes de microscopía óptica, estas se analizan y comparan entre ellas, y aquellas que tengan zonas difíciles de explicar o que presenten cambios significativos a distintos tiempos, se llevan a microscopía electrónica de barrido (SEM), todo esto con el fin de poder obtener más información de estas superficies, como la presencia de las diferentes fases formadas durante el proceso y presentes en el material y el grado de homogeneidad del material obtenido.

3.5. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA ESTUDIO ELECTROQUÍMICO

3.5.1. Dimensionado

Se ha decidido preparar un total de tres muestras por cada aleación, de forma que se puedan analizar los resultados con mayor fiabilidad. Dichas muestras deben ser lo suficientemente grandes como para que se puedan analizar éstas a través de una goma cilíndrica de 0.5 cm de radio, es decir, con un área de 0.785 cm².

3.5.2. Embutido, desbaste y pulido

Antes de analizar el comportamiento electroquímico de las aleaciones, se debe tener la superficie a analizar de cada muestra pulida y sin ninguna partícula que pueda alterar los resultados. Es por ello que se cogen las muestras cortadas y se pasan por un embutido, desbaste y pulido.

3.5.3. Desembutido

Con las muestras ya libres de impurezas, es necesario desembutirlas, pues aún se encuentran envueltas en resina transparente, y para que a la hora de realizar el ensayo electroquímico haya contacto eléctrico en todo momento.

3.5.4. Inmersión en baño ultrasonidos

Con esto, se habrá hecho una limpieza más a fondo que en las anteriores técnicas de la superficie de las muestras en pocos minutos, para que se puedan analizar electroquímicamente de una forma adecuada.

3.6. ESTUDIO DE LA RESISTENCIA FRENTE A LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

3.6.1. Preparación del electrolito

Este estudio se realiza a una temperatura controlada de unos 37 °C para simular la saliva humana, que tiene la composición que se muestra en la Tabla 3.2:

Componente	NaCl	KCl	CaCl ₂	Lactato
Cantidad (g)	6	0.3718	0.2297	5.146 (ml)

Tabla 3.2. Composición de la saliva Ringer-Hartmann 1 L a pH 6-7.2

Cuando todo el equipo esté montado, se debe comprobar que se produzca el paso de corriente por la muestra y el disco de cobre, además, de colocar el electrolito hasta que cubra la punta de los electrodos. Además, no puede salirse la disolución por la parte inferior, pues significa que no se ha realizado el montaje correctamente.

Con esto, y con el electrodo, el contraelectrodo y el termopar conectados al potencióstato y a la toma de corriente, se inicia el programa Nova, que es capaz de interpretar los datos generados por el potencióstato, y que tiene las opciones Cathodic Cleaning, OCP, EIS+OCP, LSV Anodic y LSV Cathodic, siendo:

- Cathodic Cleaning: Limpieza catódica
- OCP (Open Circuit Potential): Potencial a circuito abierto
- EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy): Espectroscopía de impedancias electroquímica
- LSV (Linear Sweep Voltammetry): Voltametría de barrido lineal

Exceptuando la limpieza catódica, el resto de opciones ofrecen parámetros ligados a la resistencia frente a la corrosión, por lo que son muy útiles para poder explicar su resistencia a los medios marino y sulfúrico, que pueden deteriorar el material.

3.6.2. Limpieza catódica

Esta opción se realiza como un pretratamiento potencioestático, donde durante 5 minutos se aplica sobre la superficie de la muestra un potencial catódico de -1.1V para activar dicha área. Además, se emplea también para eliminar el óxido de reacción del metal generado espontáneamente cuando está en contacto con el aire.

3.6.3. Determinación del potencial a circuito abierto (OCP)

Con esta opción se puede identificar la nobleza inicial de la muestra, que sirve para comparar las muestras sometidas a este ensayo entre ellas.

3.6.4. Análisis de la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS)

Con esta técnica se analiza la respuesta del electrodo frente a un potencial sinusoidal de pequeña amplitud a diferentes frecuencias, donde se generan varios parámetros, donde sólo se analizan los que mejor definan el comportamiento de la interfase titanio-electrolito. Así pues, se utiliza una impedancia de 104Hz-5mHz con una amplitud de 10mV.

3.6.5. Análisis de la voltametría de barrido lineal (LSV)

El objetivo es medir la densidad de corriente en función del potencial aplicado. Dado que la velocidad de reacción es proporcional a la densidad de corriente que fluye a través de la interfaz electrodo-electrolito (Ley de Faraday), se puede obtener así la cinética de las reacciones electroquímicas que ocurren durante el ensayo.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

En este apartado se definen los materiales y métodos utilizados para reproducir la planificación del trabajo y llegar así a la obtención del objetivo principal del proyecto.

4.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA INMERSIÓN

4.1.1. Dimensionado

Para cortar las muestras, se ha empleado una Cortadora de alta precisión Struers Secotom-15, y como material para obtener las aleaciones una chapa de Ti-CP 800 mm x 200 x 35 mm, otra de Ti-6Al-4V 800 mm x 200 x 35 mm y probetas de Ti-15Mo-6Sn de 170 mm x 115 x 52 mm, para luego guardarlas en fundas de plástico. Además, para comprobar que se ha dimensionado correctamente y tener las medidas finales de cada muestra, se ha utilizado un pie de rey digital.

4.1.2. Marcado y etiquetado

Para marcar las aleaciones ha sido necesario un punzón para hacer una marca alejada del centro, mientras que para etiquetarlas ha sido necesario, primeramente, realizar un agujero con una Taladradora-Fresadora BF20 L Vario, seguido un lijado de estas con una Desbastadora Struers LaboPol-2 y un Papel de desbaste de 220 mm, y luego el uso de un sedal de pesca para engancharlas a una etiqueta en un extremo.

4.1.3. Decapado y pesado

El decapado de las muestras se ha realizado con una disolución de ácido sulfúrico 0.5M durante 10 segundos y en todo momento con guantes, para luego limpiarlas un poco con agua destilada y meterlas en la Estufa Carbonite 300 °C durante una hora. Finalmente, para pesar se ha empleado una Balanza de precisión Kern con sistema de arquímedes, que tiene una precisión de 4 dígitos.

4.2. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL

4.2.1. Análisis por perfilometría óptica

Para ello, utiliza el Perfilómetro Profilm 3D, donde se colocan las muestras individualmente encima del portamuestras y se sitúan justo debajo de la fuente de iluminación donde se medirá la topografía de la superficie de la muestra, y se cambia la lente a 20x. Una vez colocada la muestra correctamente, se inicia el software Profilm, el cual interpreta los datos

registrados por el equipo de la superficie de la muestra y se ajustan los datos y rangos necesarios para una correcta lectura de la información.

Con esto, una vez estén todos los parámetros correctos, se inicia el escaner con “Start” y el propio programa ofrece una vista de la superficie de la muestra en 2 y 3 dimensiones, así como varias tablas con valores de interés.

Una vez obtenidos los resultados de rugosidad con esta técnica y, tras volver a realizarla después de extraer las muestras del medio corrosivo, se analizarán los cambios producidos y se seleccionarán los datos de interés, que podrían ser datos indicativos o no del deterioro de la aleación en los medios estudiados.

4.2.2. Análisis del ángulo de contacto

El primer paso es iniciar el programa “Advance” y se elige el método de medida “Gota sessile”. A continuación, se prepara el equipo de medición Drop Shape Analyzers ADVANCE KRUSS, ajustando correctamente la aguja que suministra las gotas de agua y rellenándola de agua destilada, además de colocar la muestra en el soporte y nivelarlo de forma que el haz pase a través de ésta y se vea en la pantalla del ordenador.

Una vez hecho esto, ya se puede empezar a dosificar la gota a la muestra, intentando dejar la gota muy cuidadosamente.

Del mismo modo que en la técnica de Perfilometría, los valores de ángulo de contacto obtenidos se compararán con los calculados después de extraer las muestras del electrolito empleado, todo con el fin de comprobar si la afinidad del agua con las aleaciones estudiadas tiene relación con el deterioro de éste cuando se encuentra en contacto con el medio marino o con el medio sulfúrico.

4.2.3. Análisis por microscopía óptica

Esta etapa se debe realizar en todo momento con guantes, para no alterar la superficie con las impurezas de las manos. Además, se emplea para realizar los aumentos y tomar imágenes el Microscopio óptico NIKON modelo LV100.

4.2.4. Análisis por microscopía electrónica de barrido

Como ya se ha explicado en la planificación del trabajo, esta técnica no se realiza en todas las muestras, sino sólo en aquellas que requieran de un análisis más a fondo para obtener resultados superficiales más fiables y completos. Para ello, se utiliza el Microscopio de barrido electrónico de emisión de campo ZEISS modelo AURIAGA Compact.

El microscopio electrónico tiene disponibles varios detectores, cada uno con una utilidad distinta, de los cuales los utilizados en este ensayo son:

- Detector de electrones secundarios (SE): muestra con una imagen de alta resolución en blanco y negro la topografía de la superficie de la muestra.
- Detector de electrones retrodispersados (BSE): ofrece una imagen de peor resolución que SE, pero con una sensibilidad mayor a las variaciones en el número atómico de los elementos de la superficie, por lo que se conocerá con mayor detalle la distribución de estos elementos.

4.3. REALIZACIÓN DE LA INMERSIÓN EN LOS ELECTROLITOS Y SEGUIMIENTO

4.3.1. Preparación de los electrodos

En cuanto al medio sulfúrico-peróxido, como se necesitan 3 medios iguales de esta disolución, se siguen los pasos siguientes:

- 1- En un matraz aforado de 250 ml se añaden 12.74 ml de H_2O_2 0.5M con una pipeta de 10 ml y un embudo.
- 2- Se enrasa con H_2SO_4 0.5M hasta los 250 ml con un embudo, una pipeta de 10 ml y un cuentagotas.
- 3- Se cogen 50 ml (tres veces) y se ponen en un vaso de precipitados de 100 ml.
- 4- Se añade cada bloque en un vaso de precipitados con 50 ml disolución.

Se prepara el medio marino de la siguiente forma:

- 1- Se pesan 1.976 g NaCl, empleando para ello una espátula de laboratorio y una Balanza de precisión Kern con sistema de arquímedes, y se ponen en un vaso de precipitados de 100 ml.
- 2- Se enrasa con agua destilada hasta los 50 ml.
- 3- Se remueve la disolución con una varilla.
- 4- Se repiten los tres pasos anteriores dos veces más (un total de 3 disoluciones).

4.3.2. Inmersión de las muestras y reposo

Una vez las muestras estén ya listas para sumergirlas en medio sulfúrico-peróxido (H_2SO_4 - H_2O_2) y en medio marino (NaCl), se procede a la inmersión de éstas tal y como se muestra en la Figura 4.1:



Figura 4.1. Realización de la inmersión de las muestras en los electrolitos

4.3.2. Pesado de las muestras

Pasado el tiempo indicado en cada caso, se van sacando cuidadosamente las muestras del vaso de precipitados, se limpian un poco con agua destilada, se secan, y se pesan en la Balanza de precisión Kern con sistema de arquímedes, teniendo así dos valores de masa para cada muestra, una antes y otra después de la inmersión.

4.4. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA ESTUDIO ELECTROQUÍMICO

4.5.1. Embutido, desbaste y pulido

El embutido se realiza en la Embutidora Struers modelo Citopress-1, añadiendo primeramente la resina transparente, luego la muestra y de nuevo resina transparente.

Con esto, se pasa a desbastar la muestra embutida empleando para ello la Desbastadora Struers LaboPol-25, con el siguiente orden de lijas: 80, 220, 500 y 1000 mm, y suministrando agua en todo momento.

Para pulir las muestras se maneja la Pulidora Struers LaboPol-5, primero con el paño MD Largo Diapro 9 mm (hexagonal verde) y luego con el paño MD Chem (azul marino), y suministrando en todo momento una disolución de 10 ml de OPS y 2 ml de peróxido de hidrógeno.

4.5.2. Desembutido

Después del pulido, se desembuten las muestras empleando una prensa manual para sujetarlas y rompiendo la envoltura de resina con un martillo, una sierra de arco y un destornillador de punta plana.

4.5.3. Inmersión en baño ultrasónicos

Para realizar la limpieza de las muestras en el baño de ultrasónicos, se utiliza el Limpiador ultrasónico Elmasonic S 30 H de ELMA, además de una disolución de etanol-acetona donde estará sumergida la aleación. Luego, como la muestra queda mojada, se seca con un secador y un poco de agua destilada.

4.6. ESTUDIO DE LA RESISTENCIA FRENTE A LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

4.6.1. Preparación del electrolito

Una vez preparadas las muestras, se procede a preparar el estudio de la corrosión por vía electroquímica, con el montaje que se muestra en la Figura 4.2:

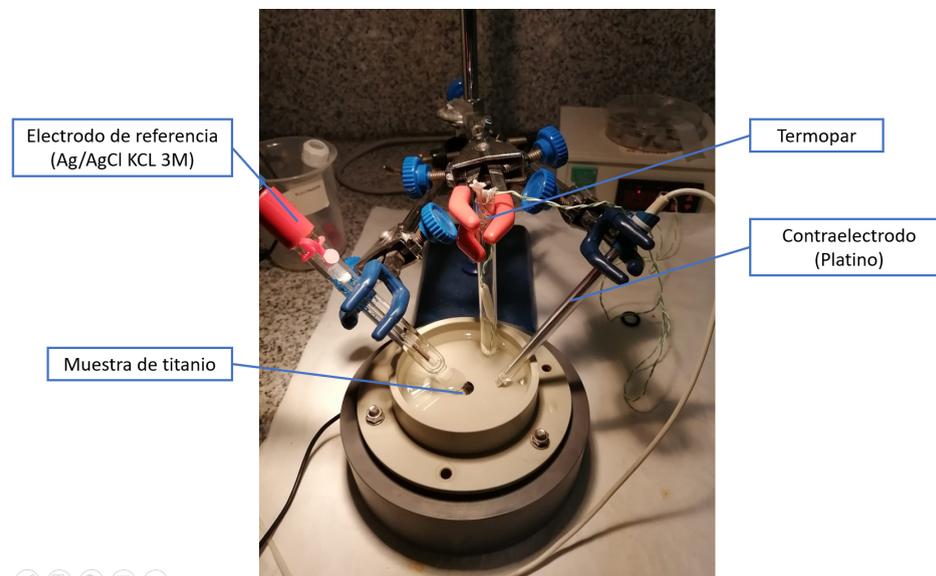


Figura 4.2. Montaje del ensayo de corrosión electroquímica

Este ensayo se realiza a una temperatura controlada de unos 37 °C, por lo que previamente se debe calentar la disolución de saliva a dicha temperatura con la lámpara halógena, en un vaso de precipitados de 100 ml.

A continuación, se monta todo el equipo necesario de la Figura 4.2, colocando en la parte superior una lámpara para aumentar/disminuir la temperatura de trabajo durante la duración del ensayo. También se debe comprobar el paso de corriente por la muestra y el disco de cobre con un Multímetro digital E2373A de HP, además, de colocar el electrolito hasta que cubra la punta de los electrodos. Se debe colocar una goma cilíndrica de 0.5 cm de diámetro encima de la muestra a analizar.

Cabe destacar que una vez esté montado el ensayo no puede salirse la disolución por la parte inferior, pues significa que no se ha realizado el montaje correctamente.

Con esto, el paso siguiente es conectar el Electrodo de referencia de Ag/AgCl KCL 3M, el Contraelectrodo de platino y el termopar al Potenciostato PGSTAT204 de AUTOLAB y a la toma de corriente, e iniciar el ordenador R510V de ASUS y el programa Nova, que es capaz de interpretar los datos generados por el potenciostato.

Una vez finalizadas las opciones del programa Nova, se desmonta el equipo, empezando por el vaciado de la disolución y extracción y secado de la muestra analizada, seguido de la limpieza del electrodo y contraelectrodo con agua destilada.

4.6.2. Potencial a circuito abierto (OCP)

Para obtener el potencial a circuito abierto, tras realizar la limpieza catódica se impide el paso de la corriente eléctrica durante 30 minutos para estabilizar el circuito.

Con los resultados obtenidos en formato “.txt”, se exportan a un Excel, y se obtiene el Potencial de Equilibrio (OCP) para cada muestra al calcular el promedio de los últimos 300 valores, pues es en estos donde supuestamente está estable el potencial.

4.6.3. Análisis de la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS)

Los datos generados se analizan con el software “EIS Spectrum Analyzer”, mediante un análisis y simulación de espectros de impedancia. Esto se lleva a cabo ajustando los datos a circuitos equivalentes con resistencias, condensadores, inductores, fase constante, elementos Warburg y elementos Gerischer.

Con esto, al acceder a dicho programa se abre el archivo correspondiente al EIS, y luego se selecciona el modelo de circuito equivalente de capa simple que se muestra en la Figura 4.3, donde R1 es la resistencia de la disolución de saliva, R2 es la resistencia a la transferencia de carga en la capa de óxido, y CPE1 es la capa compacta pasiva representada por una constante de ángulo de fase. Este último parámetro sustituye a la capacitancia de doble capa, ya que la capa pasiva presenta imperfecciones que la alejan del comportamiento ideal.

Se ha escogido este modelo de circuito ya que simplifica la superficie de las muestras, de forma que se considera una única capa de óxido que agrupa una primera capa compacta y otra porosa.

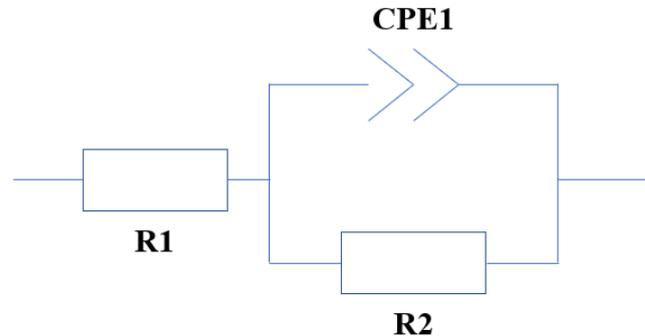


Figura 4.3. Circuito equivalente de capa simple

A continuación, se indica que se han analizado 0.785 m^2 de área, y se elige el algoritmo “NM Simp”, que es un método de búsqueda directa que no requiere el cálculo de derivadas.

Finalmente, se inicia la simulación del proceso, obteniendo así los parámetros mencionados, además de un parámetro “n”, que si es mayor de 0.8 indica que CPE1 se puede considerar como un capacitor, y por lo tanto la capacitancia puede ser estimada a partir de Z_0 , y el criterio “ r^2 ”, que cuanto menor sea su valor el modelo estará más ajustado a la realidad.

4.6.4. Análisis de la Voltametría de Barrido Lineal (LSV)

La densidad de corriente (i) se define como la suma de las densidades de corriente anódica (i_a) y catódica (i_c). A medida que el potencial aplicado va aumentando, la densidad de corriente experimenta una evolución como en la Figura 4.4:

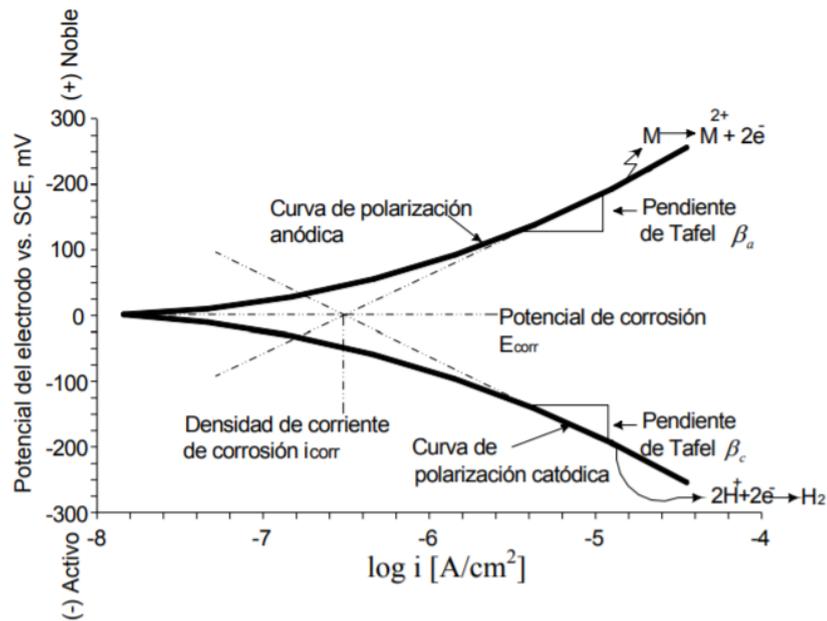


Figura 4.4. Curva de polarización potenciodinámica (Muñoz Castro, 2018)

De la Figura 4.4 se observan dos zonas claramente diferenciadas: una zona donde el logaritmo de la densidad de corriente disminuye (zona anódica o activa), donde el metal se diluye en forma de iones en el medio y se puede obtener la pendiente Tafel β_a ; y otra zona donde el logaritmo de la densidad de corriente aumenta (zona catódica o pasiva), donde se forman películas de óxido y se puede obtener la pendiente Tafel β_c .

En la intersección de las pendientes de Tafel se pueden determinar dos parámetros de interés. Éstos son el potencial de corrosión E_{corr} y la densidad de corriente de corrosión i_{corr} . El primero se obtiene leyendo en el eje del potencial aplicado; y el segundo leyendo en el eje del logaritmo de la densidad de corriente, aplicando el exponencial en base 10.

En consecuencia, estos parámetros sirven para calcular la resistencia a la polarización del material analizado y, por lo tanto, de la resistencia a la corrosión R_p , que viene determinada por la ecuación 1:

$$R_p = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{i_{corr} \cdot (\beta_a + \beta_c) \cdot 2.3} \quad (1)$$

Otro parámetro que puede caracterizar la corrosión es la velocidad de corrosión v_{corr} , que se calcula haciendo uso de la Ley de Faraday (ecuación 2):

$$v_{corr} = \frac{i_{corr} \cdot M}{n \cdot F \cdot \rho} \quad (2)$$

donde,

M: masa atómica de la aleación

n: valencia del titanio (4 valencias)

F: constante de Faraday (96500 C/mol)

ρ : densidad de la aleación

5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1. ESTUDIO DE LA RESISTENCIA FRENTE A LA CORROSIÓN POR INMERSIÓN

Antes y después de realizar la inmersión de las muestras en el medio (marino o sulfúrico-peróxido), se han pesado en una balanza electrónica de precisión, por lo que se pueden construir las Tablas 5.1 (medio sulfúrico-peróxido) y 5.2 (medio marino), donde $\Delta m = m_{\text{final}} - m_{\text{inicial}}$:

t (h)	$\Delta m/S_{\text{expuesta}} \text{ (mg/cm}^2\text{)}$		
	Ti-CP	Ti-6Al-4V	Ti-15Mo-6Sn
24	3.55	10.27	5.16
48	6.64	8.33	-0.50
72	7.06	5.41	2.00

Tabla 5.1. Cambios de masa por unidad de superficie expuesta para cada aleación en medio sulfúrico-peróxido

t (semanas)	$\Delta m/S_{\text{expuesta}} \text{ (mg/cm}^2\text{)}$		
	Ti-CP	Ti-6Al-4V	Ti-15Mo-6Sn
1	3.64	3.42	3.63
2	-0.26	0.35	23.22
3	-1.33	-2.49	3.85

Tabla 5.2. Cambio de masa por unidad de superficie expuesta para cada aleación en medio marino

Estas dos tablas se han podido elaborar haciendo el promedio entre las muestras que se encuentran en las mismas condiciones de tiempo y medio (hay dos para cada condición).

Con esto, es posible representar los datos de la Tabla 5.1 y la Tabla 5.2, obteniendo la Figura 5.1 y la Figura 5.2, respectivamente:

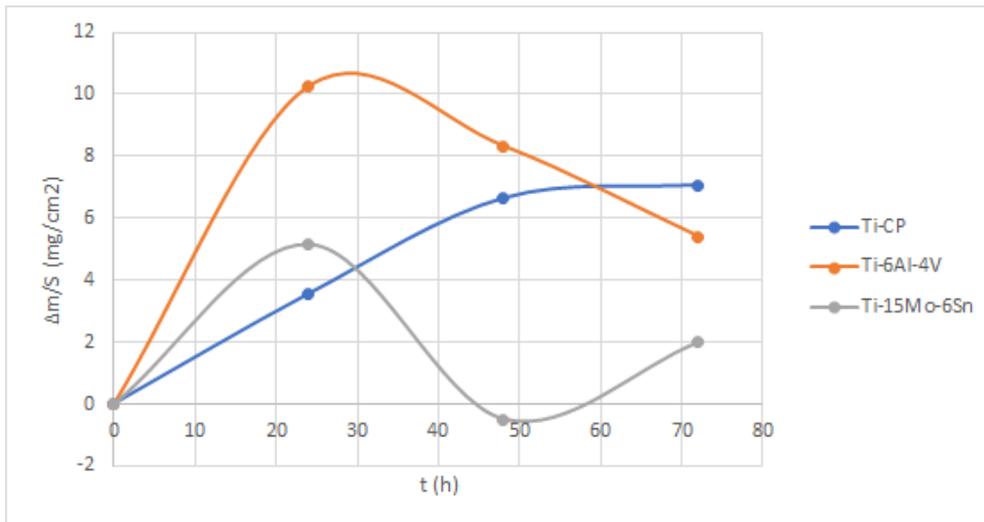


Figura 5.1. Cambio de masa por unidad de superficie con el tiempo para cada aleación en medio sulfúrico-peróxido

En la Figura 5.1 se aprecia como en las tres aleaciones primero hay un incremento de la masa, seguido de un estancamiento en el Ti-CP y de una disminución de la masa en el Ti-6Al-4V y en el Ti-15Mo-6Sn.

Inicialmente, se produce una oxidación en la superficie de la aleación, de forma que partículas de oxígeno se adhieren a ésta, formando una delgada capa compacta que implica un aumento de la masa. Dado que la muestra se encuentra en un ambiente húmedo, si el ataque es fuerte se puede pasivar esta capa, e irá aumentando de espesor hasta que dejen de ser pasivas.

Las sucesivas incorporaciones de partículas de oxígeno a la capa pasiva provoca la aparición de nuevas especies, empezando por Ti_2O , seguido de TiO , y finalizando con TiO_2 , más estable que las dos anteriores.

La estabilidad adquirida con la formación de TiO_2 hace que la capa pasiva acabe actuando como un aislante entre la aleación y el medio, luego llegará un momento en que no se pueden adherir nuevas partículas de óxido, o se reduzca considerablemente. Esto trae consigo que no se produzcan aumentos de masa, que ocurre en el caso del Ti-CP a las 72h, del Ti-6Al-4V a las 30h y del Ti-15Mo-6Sn a las 24h.

A continuación, tiene lugar un intento de disolver la capa formada y al mismo tiempo de seguir formándose, con lo cual se genera encima una nueva capa, que es porosa o más permeable. A partir de este momento, parte del metal puede empezar a ser disuelto por el electrolito.

En este segundo proceso también se forman las especies mencionadas, además de otras como $\text{Ti}(\text{OH})_4$, más soluble en el medio, por lo que hay transferencia de materia entre la aleación y el electrolito, que implica la pérdida de masa.

En el caso del Ti-CP, no se llega a observar dicha disminución de la masa. Lo más probable es que a tiempos mayores sí se produciría esta pérdida, debido a la difusión de partículas de la aleación al medio.

En el caso del Ti-15Mo-6Sn, se ha observado en las muestras cómo se han producido picaduras debido a la corrosión, que implica una pérdida mayor de masa. Además, esta disminución de la masa también se debe a que esta aleación tiene una reactividad completamente diferente a las otras dos, pues tiene una superficie muy heterogénea debido a la presencia de zonas α , $\alpha+\beta$, zonas con molibdeno,...

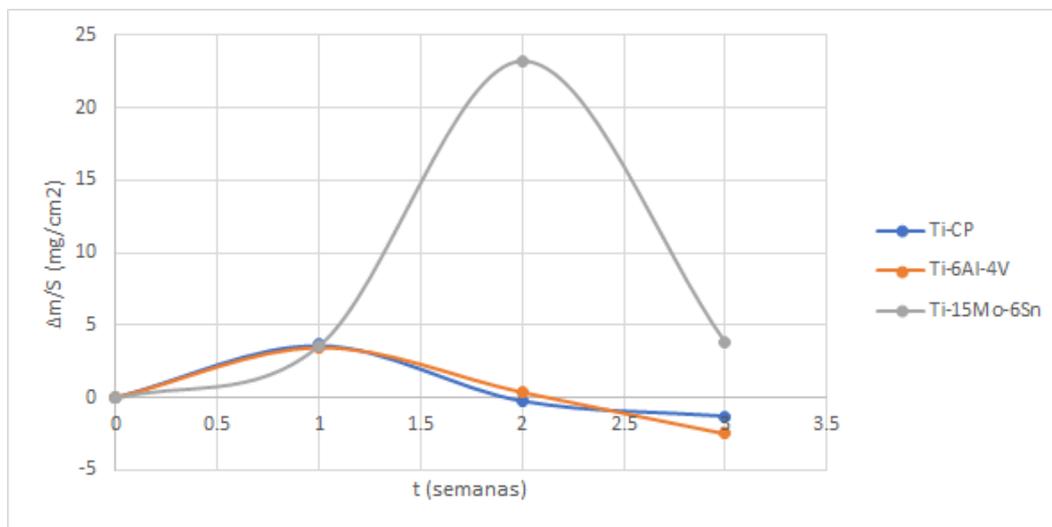


Figura 5.2. Cambio de masa por unidad de superficie con el tiempo para cada aleación en medio marino

En la Figura 5.2 se observa como las variaciones de cambio de masa con el tiempo siguen un recorrido similar que en el caso del medio sulfúrico-peróxido. El razonamiento seguido es el mismo, donde la transferencia de partículas del metal al medio a través de la capa porosa se produce al cabo de una semana en el caso del Ti-CP y del Ti-6Al-4V, y en el Ti-15Mo-6Sn a las 2 semanas.

En el caso del Ti-15Mo-6Sn, en ambos medios se aprecian variaciones considerablemente más bruscas que en las otras dos aleaciones. Este hecho indica que se debe estudiar más a fondo la superficie de las muestras de este material, para así poder explicar con mayor claridad esos aumentos y descensos de masa. Es por ello que se analizan probetas del Ti-15Mo-6Sn a distintos tiempos de inmersión por microscopía óptica, cuyos resultados se verán en apartados posteriores.

Cabe destacar que en ambos electrolitos no se han encontrado residuos sólidos en la base de los vasos de precipitados, con lo que en un principio no se habría producido roturas de capa cuando la masa empieza a descender, sino que trataría de una disolución y transferencia de partículas de la superficie de la aleación al medio. Aún así, este hecho no es resolutivo, pues la comprobación de los restos sólidos se ha hecho a simple vista, e igual sería interesante analizar con mayor profundidad los electrolitos, pues en este trabajo no se había previsto que pudiese suceder desprendimientos.

5.2. ANÁLISIS SUPERFICIAL DESPUÉS DE LA INMERSIÓN

5.2.1. Perfilometría óptica

La técnica de perfilometría óptica muestra, en primer lugar, una imagen como la Figura 5.3, donde se observa la altura de distintas zonas de la muestra. En este caso, tras producirse la corrosión en medio sulfúrico-peróxido durante 48 h, las líneas de altura aumentan, por lo que se han producido cambios en la rugosidad superficial.

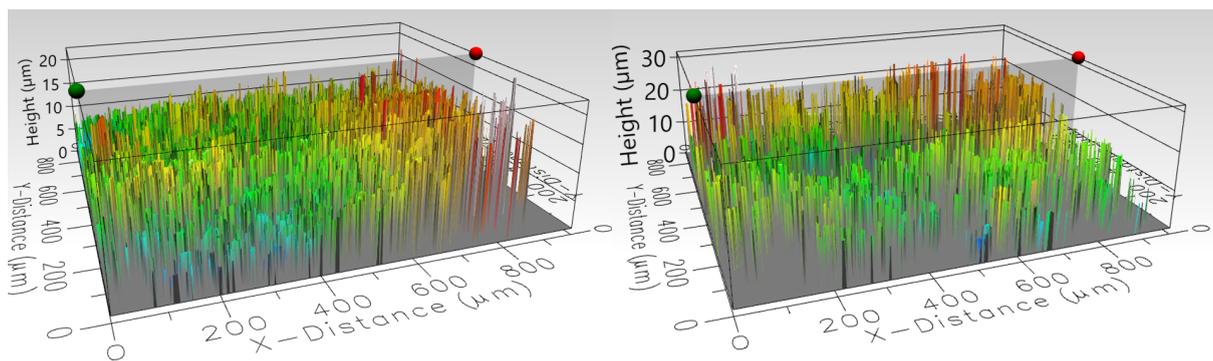


Figura 5.3. Vista 3D de la superficie de la muestra de Ti-15Mo-6Sn nº6, antes y después de la corrosión en medio sulfúrico-peróxido

Sin embargo, para analizar correctamente los cambios de rugosidad con esta técnica, es más conveniente acudir a los parámetros de rugosidad, que se han generado en una tabla. Los dos más importantes son la Rugosidad promedio “Sa” y la Rugosidad RMS “Sq”, por lo tanto, se tendrán en cuenta en comparaciones posteriores. Cabe destacar que el parámetro de rugosidad Sq se define como la desviación estándar en el campo de la estadística.

Además, se considerarán también aquellos parámetros que presenten mayores diferencias en sus valores antes y después de la corrosión; en este caso, son: la altura de pico “Sp”, que mide el punto más alto desde el plano medio del área de muestreo; la profundidad del valle “Sv”, que mide la profundidad más baja desde el plano medio del área de muestreo; y la altura máxima de pico a valle “St”, que es la diferencia entre el pico más alto y el valle más profundo. Dado que este último parámetro resulta de la diferencia entre los dos primeros,

permite conocer las distancias máximas de picos, luego únicamente se analizará la evolución de “St” con el tiempo.

Cabe destacar tres restricciones que se deben respetar. La primera, aquellos valores que distan significativamente del resto se deben considerar datos anómalos, por lo que se descartan todos los parámetros de esa muestra. La segunda, dado que para cada condición (de medio y de tiempo de inmersión) hay dos muestras, se debe calcular la media entre ambos (en cada uno de los parámetros), para así poder compararse correctamente con otras condiciones de trabajo. La tercera, los valores a tiempo $t = 0$ se obtienen a partir del promedio de todas las muestras de una aleación antes de llevar a cabo la inmersión de estas en el medio correspondiente, pues ninguna ha sufrido todavía corrosión.

Con todas estas consideraciones, se obtiene la Tabla 5.3 (Ti-CP), la Tabla 5.4 (Ti-6Al-4V) y la Tabla 5.5 (Ti-15Mo-6Sn):

	t	Sa (μm)	Sq (μm)	St (μm)
	0	11.60	14.69	89.84
Medio sulfúrico-peróxido, t (h)	24	8.11	9.97	56.00
	48	13.70	16.05	79.26
	72	10.50	13.85	86.87
Medio marino, t (semanas)	1	10.00	14.60	129.40
	2	15.02	19.11	80.75
	3	8.40	10.40	58.75

Tabla 5.3. Parámetros de rugosidad de las muestras de Ti-CP en medio sulfúrico-peróxido (en horas) y en medio marino (en semanas)

	t	Sa (μm)	Sq (μm)	St (μm)
	0	0.48	0.60	5.87
Medio sulfúrico-peróxido, t (h)	24	0.47	0.59	4.34
	48	0.53	0.69	6.14
	72	0.47	0.59	5.04
Medio marino, t (semanas)	1	0.48	0.61	9.52
	2	0.56	0.70	7.44

	3	0.78	0.99	8.54
--	---	------	------	------

Tabla 5.4. Parámetros de rugosidad de las muestras de Ti-6Al-4V en medio sulfúrico-peróxido (en horas) y en medio marino (en semanas)

	t	Sa (μm)	Sq (μm)	St (μm)
	0	1.61	2.07	25.40
Medio sulfúrico-peróxido, t (h)	24	1.41	1.80	21.99
	48	5.82	9.14	66.11
	72	1.52	2.92	53.36
Medio marino, t (semanas)	1	1.15	1.50	24.85
	2	1.32	1.64	17.08
	3	3.19	4.72	48.51

Tabla 5.5. Parámetros de rugosidad de las muestras de Ti-15Mo-6Sn en medio sulfúrico-peróxido (en horas) y en medio marino (en semanas)

Los resultados obtenidos en las Tablas 5.3, 5.4 y 5.5 se pueden comparar representando, en primer lugar, los parámetros Sa y Sq, que son los más importantes para analizar la rugosidad de la superficie. Así pues, se obtienen las Figuras 5.4 (medio sulfúrico-peróxido) y 5.5 (medio marino):

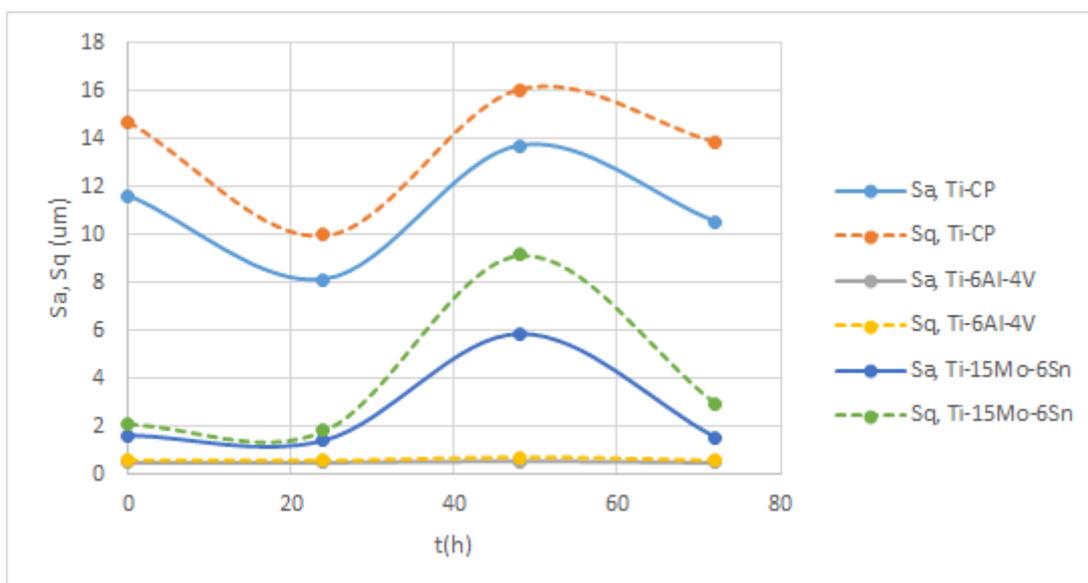


Figura 5.4. Evolución de la rugosidad promedio y rugosidad RMS en las tres aleaciones con el paso del tiempo, en medio sulfúrico-peróxido

Como se puede observar en la Figura 5.4, los cambios producidos en los valores de rugosidad promedio y rugosidad RMS son proporcionales; esto es, inicialmente disminuyen su valor, para luego producirse a partir de las 24h un incremento de Sa y Sq y, finalmente, un nuevo descenso de éste tras 48h.

Este fenómeno no ocurre de manera tan clara en el caso del Ti-6Al-4V. Esto puede deberse a que se considera de las aleaciones de titanio más resistentes a la corrosión, por lo que los cambios de rugosidad pueden no ser tan evidentes.

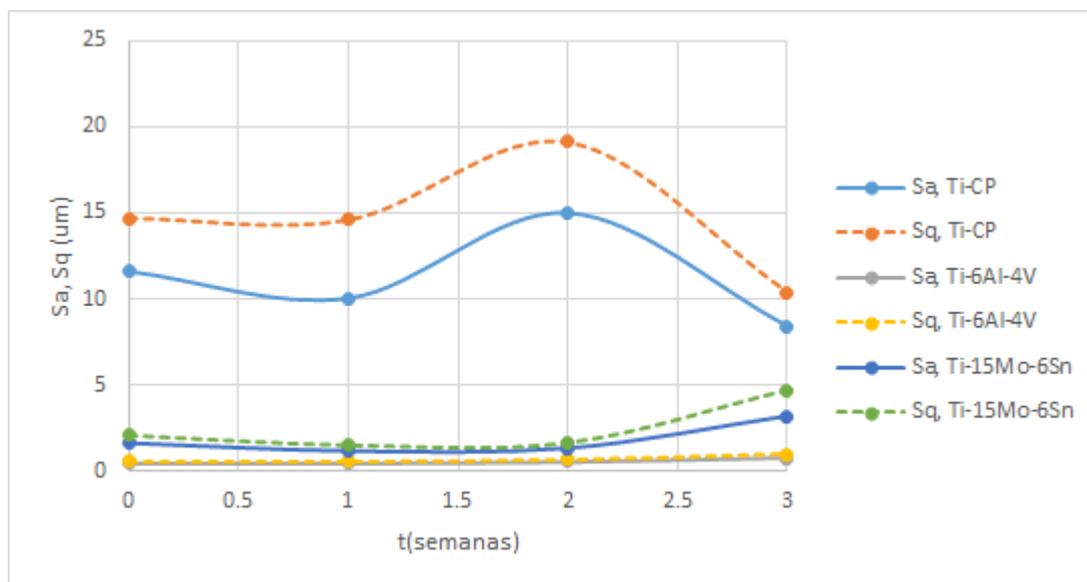


Figura 5.5. Evolución de la rugosidad promedio y rugosidad RMS en las tres aleaciones con el paso del tiempo, en medio marino

En cuanto a la Figura 5.5, la rugosidad promedio y de la rugosidad RMS también siguen un comportamiento similar, entre ellos y con los obtenidos en medio sulfúrico. Es decir, al principio sufren igualmente un descenso de sus valores de rugosidad, que en el caso del Ti-CP ocurre hasta pasada una semana y en el Ti-6Al-4V y en el Ti-15Mo-6Sn a las dos semanas; y una vez transcurrido ese tiempo, dichos valores aumentan. Esta última trayectoria llega a un pico en el caso del Ti-CP a las dos semanas, mientras que en las otras dos aleaciones no se llega a ver ese pico. Posiblemente si se hubiese trabajado con tiempos de inmersión en el medio corrosivo más prolongados se hubiese observado ese pico en el Ti-6Al-4V y en el Ti-15Mo-6Sn, con su posterior descenso.

Intentando relacionar estas dos gráficas con las Figuras 5.1 y 5.2, se observa como tienen comportamientos inversamente proporcionales, ya que por lo general cuando se ve un aumento de masa se produce un descenso de la rugosidad y de la dispersión de las alturas de la superficie en la muestra.

Por otra parte, también es posible representar la altura máxima de pico a valle, pues es en este parámetro donde se han producido los mayores cambios antes y después de la corrosión. Con esto, se obtienen las Figuras 5.6 (medio sulfúrico-peróxido) y 5.7 (medio marino):

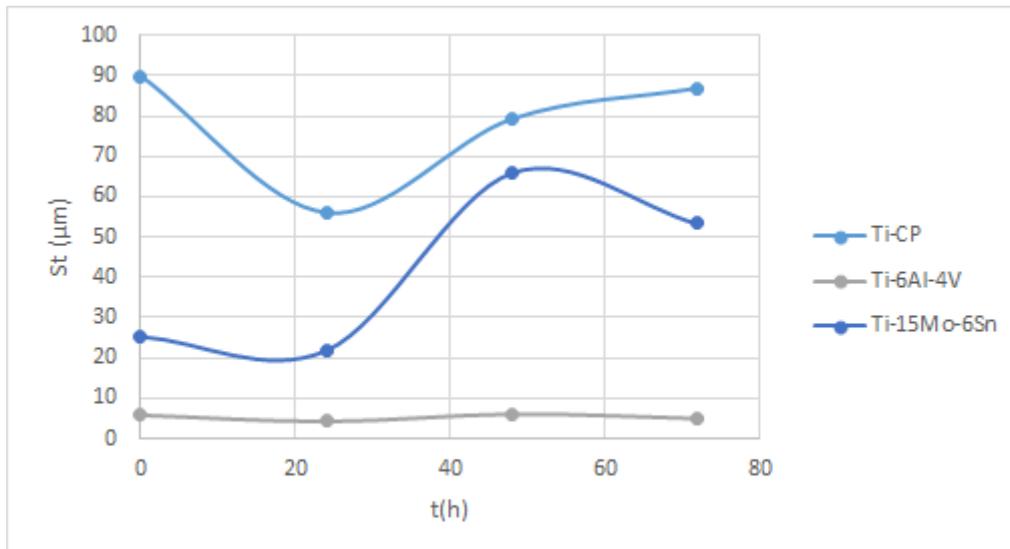


Figura 5.6. Evolución de la altura máxima de pico a valle en las tres aleaciones con el paso del tiempo, en medio sulfúrico-peróxido

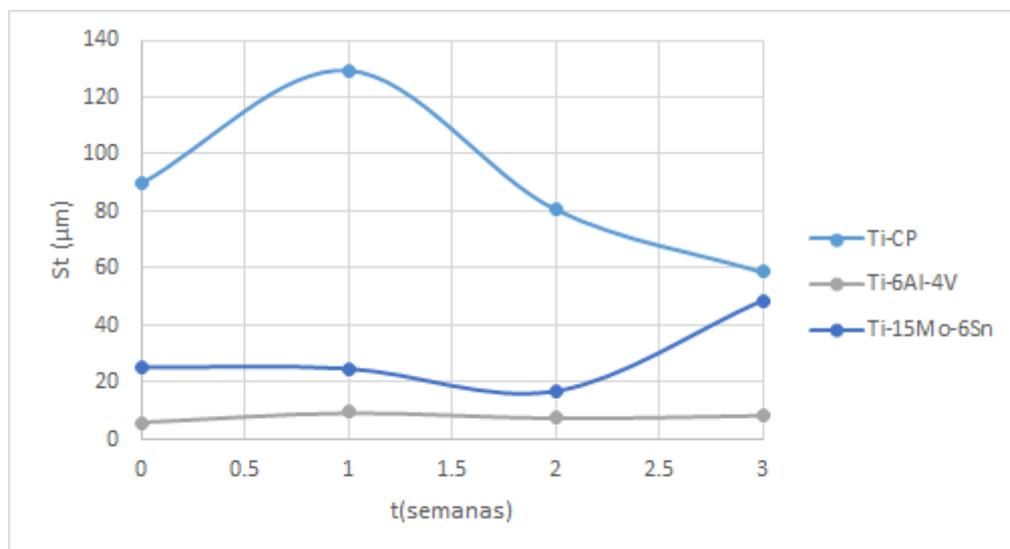


Figura 5.7. Evolución de la altura máxima de pico a valle en las tres aleaciones con el paso del tiempo, en medio marino

En las Figuras 5.6 y 5.7 se aprecian como la altura máxima de pico a valle sigue una evolución muy similar a la rugosidad promedio y la rugosidad RMS, es decir, que cuando se produce un aumento de la masa de la muestra, este parámetro disminuye, y viceversa.

Esta relación puede deberse a que el aumento de masa se produce a medida que se van adhiriendo las partículas de oxígeno a la superficie del titanio y, por tanto, como esta capa es muy compacta, la nueva superficie tiene unas diferencias de picos menores, es decir, la diferencia entre el pico máximo y la profundidad valle disminuye.

Por el contrario, cuando la capa de óxido empieza a actuar como aislante entre el metal y el medio, se empieza a formar una nueva capa porosa, que presenta unos picos máximos y mínimos cada vez mayores.

Así pues, se puede concluir que la técnica de perfilometría óptica es muy adecuada para el análisis de la resistencia frente a la corrosión de las aleaciones de titanio, pues permite medir parámetros de rugosidad que son inversamente proporcionales a los cambios de masa.

5.2.2. Ángulo de contacto

Tras realizar la técnica de ángulo de contacto a las muestras de cada aleación, antes y después de la inmersión en el medio, se obtienen valores de los ángulos formados entre la gota y la superficie de la muestra analizada (ver Figura 5.8), que servirá para medir la afinidad de dicha muestra con el agua.

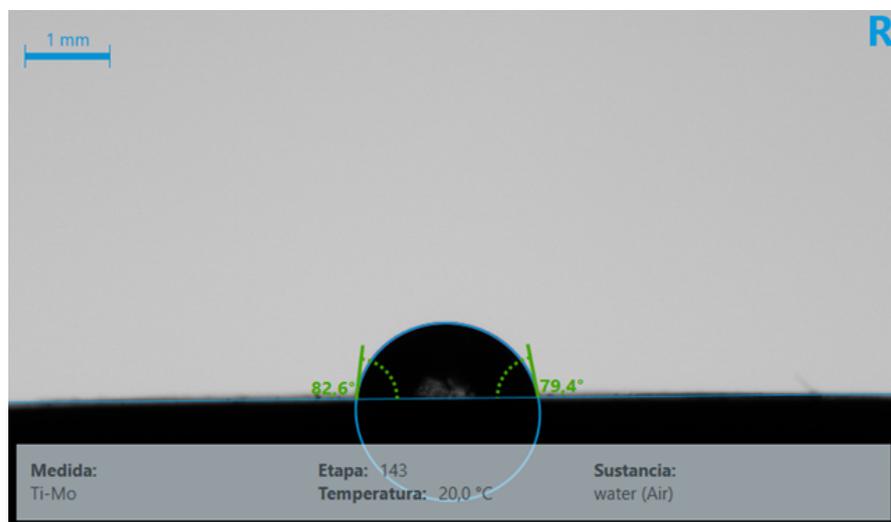


Figura 5.8. Imagen de una gota de agua adheriéndose a la superficie de la muestra de Ti-15Mo-6Sn n°11

Analizando la Figura 5.8, cuando la gota se posa sobre la superficie de la muestra, se miden dos ángulos de contacto (izquierdo y derecho), de los cuales se hará una media. Después, como se realizan bastantes mediciones para ver cómo la gota se va adhiriendo a la superficie del metal, es necesario hacer una media de todas estas medidas, para así tener un único valor de ángulo de contacto para cada muestra.

Así pues, respetando las mismas restricciones expuestas en la técnica de perfilometría, excepto que en este caso al hacer la media entre los dos valores de ángulo de contacto (a mismo tiempo y medio), también se calculará la desviación estándar, pues a la hora de tratar los resultados hay valores muy dispares. Además, se ha dado el caso de muestras donde la repetidas veces la gota directamente se expandía por la superficie al posarla, por lo que en estos casos no se tienen en cuenta su valor de ángulo de contacto. Con esto, se elabora la Tabla 5.6 y la Tabla 5.7:

t (h)	Ángulo de contacto (°)		
	Ti-CP	Ti-6Al-4V	Ti-15Mo-6Sn
0	68.3 ± 17.4	76.0 ± 22.7	70.2 ± 12.2
24	62.3 ± 9.0	52.2 ± 0.0	53.1 ± 13.6
48	67.8 ± 7.3	54.5 ± 0.0	46.4 ± 8.7
72	69.2 ± 15.0	88.9 ± 0.3	62.4 ± 14.6

Tabla 5.6. Ángulo de contacto para cada aleación en medio sulfúrico-peróxido

t (semanas)	Ángulo de contacto (°)		
	Ti-CP	Ti-6Al-4V	Ti-15Mo-6Sn
0	68.8 ± 12.4	88.1 ± 6.6	62.4 ± 14.6
1	78.5 ± 5.0	76.0 ± 5.1	60.8 ± 6.1
2	44.6 ± 1.2	75.8 ± 0.0	62.3 ± 10.3
3	68.9 ± 2.3	63.6 ± 19.2	47.9 ± 7.4

Tabla 5.7. Ángulo de contacto para cada aleación en medio marino

Los resultados de la Tabla 5.6 y 5.7 se representan, por una parte, para el medio sulfúrico-peróxido en la Figura 5.9 y, por otra parte, para el medio marino en la Figura 5.10:

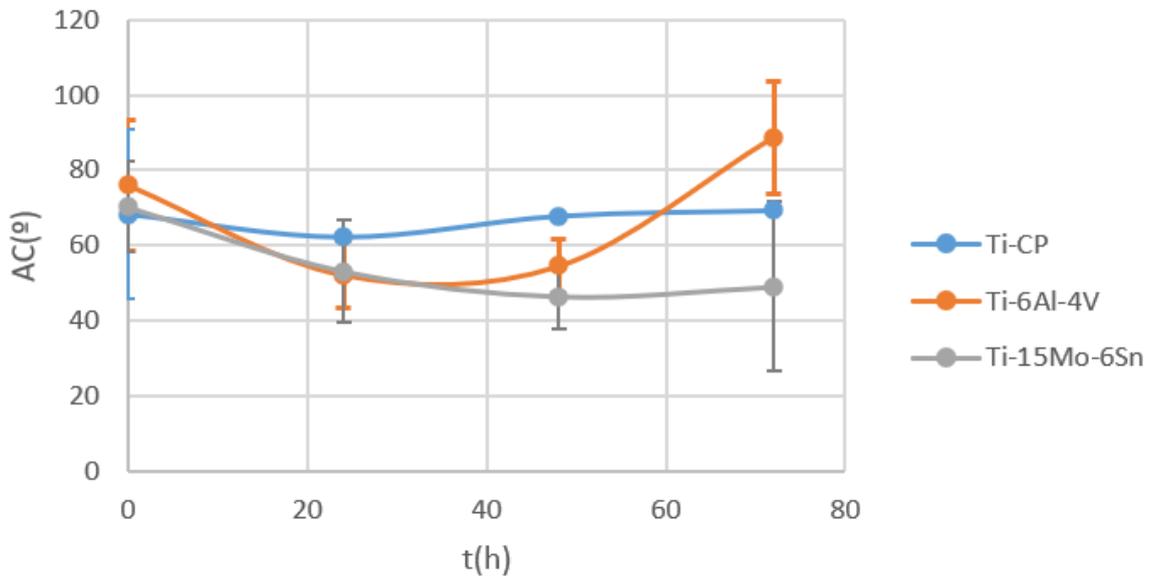


Figura 5.9. Cambio de ángulo de contacto con el tiempo para cada aleación en medio sulfúrico-peróxido

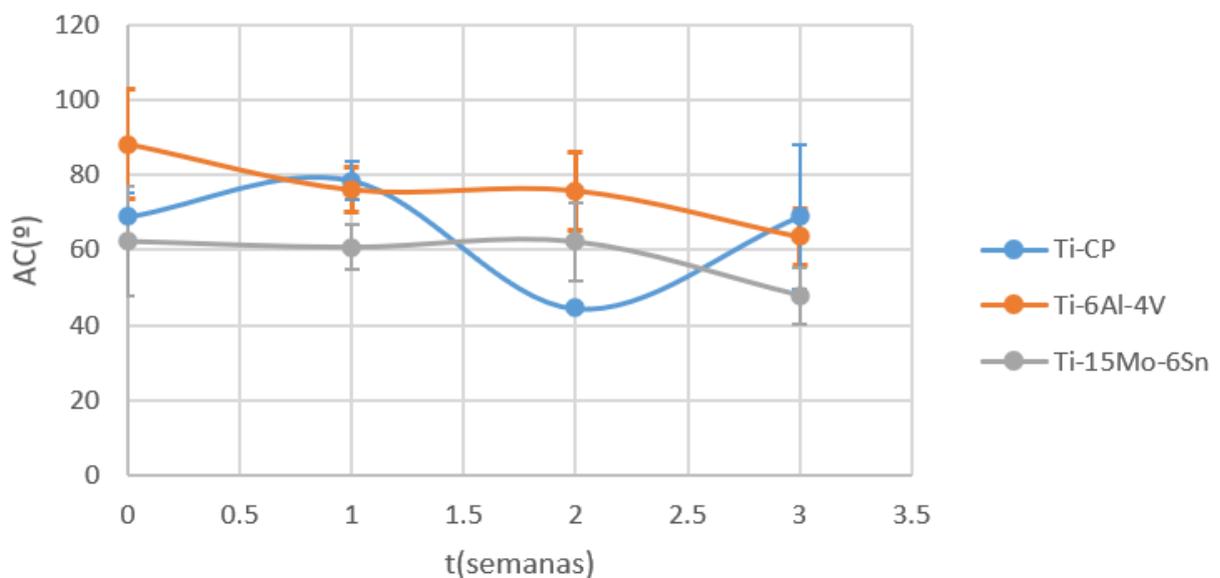


Figura 5.10. Cambio de ángulo de contacto con el tiempo para cada aleación en medio marino

Visualizando la Figura 5.9 y 5.10, se puede determinar, en primer lugar, que en las tres aleaciones de titanio el ángulo de contacto no sobrepasa los 90°; esto significa que estos materiales se pueden considerar hidrófilos, es decir, que la mojabilidad es muy alta (Atria Innovation, 2016).

Dado que el ensayo se ha realizado con las mismas condiciones de temperatura y gota suministrada, el único factor que podría afectar al ángulo de contacto es la rugosidad de la superficie. Esto es, dependiendo del tipo de rugosidad que haya en la superficie de las muestras, la gota de agua se posará sobre ésta de una forma u otra. Este fenómeno se ve perfectamente en la Figura 5.11:

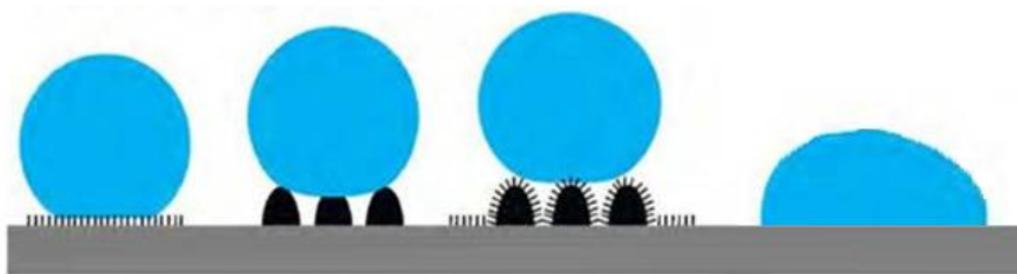


Figura 5.11. Posado de la gota de agua sobre un sólido según el tipo de rugosidad superficial (Atria Innovation, 2016)

Tanto en la Figura 5.9 como en la Figura 5.10 no se observa de forma clara la evolución que siguen las tres aleaciones con el paso del tiempo en el medio corrosivo, ya que el cambio del valor del ángulo de contacto no parece cambiar en algunas muestras, y en otras presenta cierta aleatoriedad sin ninguna relación con los parámetros de rugosidad o los cambios de masa. Esto es, en la Figura 5.9 la única relación que podría establecerse es en el Ti-6Al-4V, donde se sigue un comportamiento inversamente proporcional a los cambios de rugosidad y de masa, pero esto no se ve tan claro en esta aleación en la Figura 5.10.

La dificultad que supone intentar relacionar los resultados de ángulo de contacto con los obtenidos en los parámetros de rugosidad y los cambios de masa puede deberse a dos factores. El primero, que las medidas realizadas con esta técnica pueda tener un alto grado de error en el instrumento de medida, pues se trata de un método poco preciso en comparación con otros, donde influye mucho la forma de posar la gota sobre la muestra por parte de la persona encargada. El segundo, que se precise un mayor número de análisis de muestras en cada tiempo y medio, sobre todo a tiempos de inmersión intermedios, pues en este caso puede resultar difícil obtener conclusiones con únicamente dos muestras en las mismas condiciones (de tiempo y medio).

Por todo esto, la técnica de ángulo de contacto no ofrece resultados suficientemente relevantes en este proyecto, aunque en la teoría sí debería tener relación con los cambios de masa producidos durante la corrosión por inmersión, pues este parámetro depende en gran medida de la rugosidad superficial del material, y éste a su vez se ve modificado por los cambios de masa, tal y como se ha demostrado en el apartado anterior. Sería de gran utilidad analizar con mayor profundidad esta técnica en futuros proyectos de investigación, con una mayor precisión en la medida y un mayor número de análisis a tiempos más cortos. Respecto a esto último, se aplicaría sobre todo a los casos donde se producen variaciones más bruscas de ángulos de contacto, como es el caso del Ti-6Al-4V en el medio sulfúrico-peróxido y del Ti-CP en el medio marino, para así afianzar más la curva.

5.2.3. Microscopía óptica

Una vez se realiza la microscopía óptica con todas las muestras de cada aleación, se obtienen imágenes de la superficie con un aumento de 50 y 100. En este caso, únicamente se mostrarán las extraídas a 50 aumentos, pues a 100 no se aprecian grandes cambios en la superficie con respecto al aumento de 50. Así pues, los cambios superficiales analizados por microscopía óptica se muestran en la Figura 5.12 para el medio sulfúrico-peróxido y en la Figura 5.13 para el medio marino, y dado que hay dos muestras para cada tiempo de corrosión y aleación, únicamente se muestra una de las muestras (la de mayor interés):

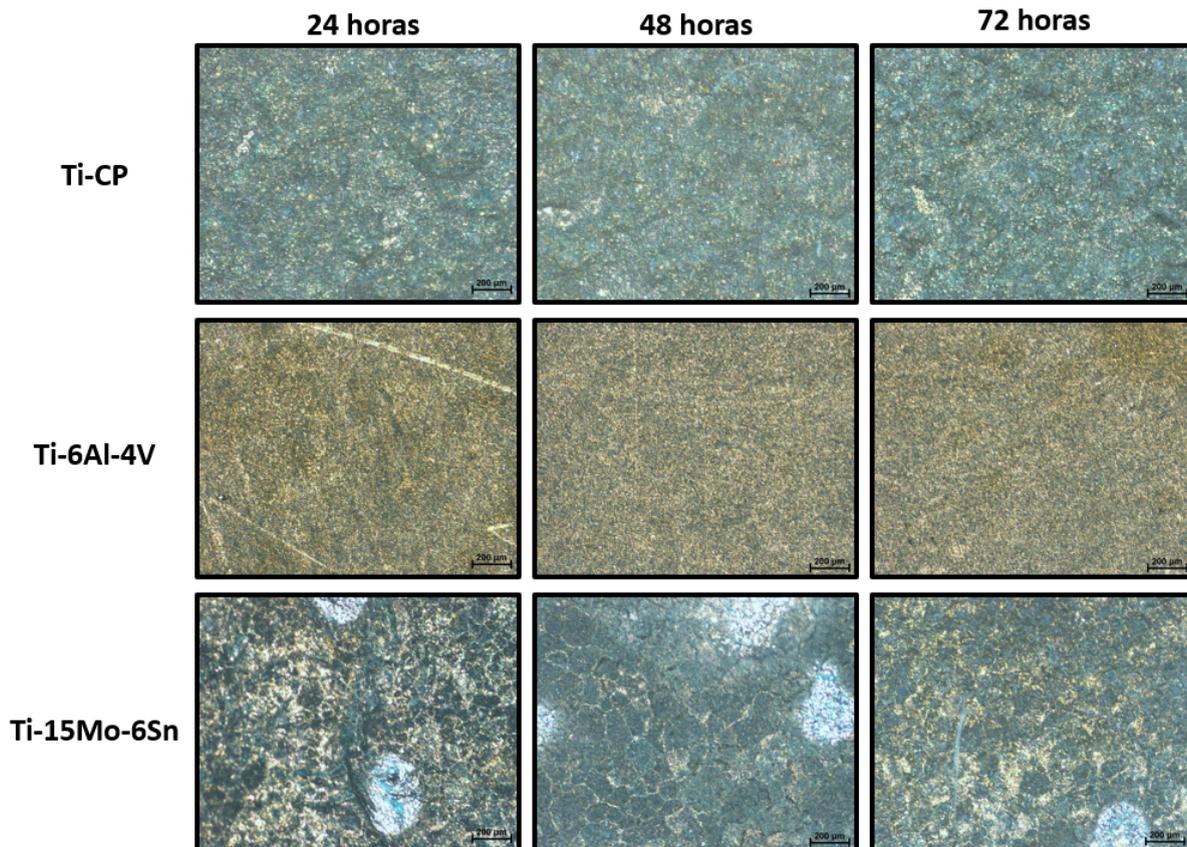


Figura 5.12. Imágenes de las superficies de las aleaciones de titanio sumergidas en medio sulfúrico-peróxido, analizadas por microscopía óptica a 50 aumentos

En la Figura 5.12 se muestra como, en primer lugar, en la aleación de Ti-CP no se producen diferencias en la superficie con el paso del tiempo, observando un terreno bastante homogéneo, con presencia de pequeñas marcas blancas, que podrían deberse a chaflanes surgidos tras desbastar la superficie durante la preparación de las muestras.

En segundo lugar, en la aleación de Ti-6Al-4V también se aprecia una superficie homogénea, con cambios en ésta muy pequeños a distintos tiempos de corrosión. Además, en la muestra a 24h aparecen rayas blancas, probablemente ocasionadas a la hora de desbastar la superficie durante la preparación de las muestras.

Por último, es en la aleación Ti-15Mo-6Sn donde se manifiestan mayores cambios en la superficie a medida que aumentan los tiempos de inmersión en el medio sulfúrico-peróxido, de hecho, se ve una superficie muy heterogénea que podría explicar los cambios bruscos producidos en los valores de rugosidad y ángulo de contacto, pues según donde se analice la superficie se responderá de una forma u otra. En los tres tiempos de corrosión las superficies de las muestras tienen unos granos “blancos” y unos bordes de grano. Los granos “blancos” presentes en todas las muestras seguramente se tratan de las partículas de molibdeno. Los granos presentes en los bordes de grano son más pequeños a las 24 horas, y a tiempos de corrosión mayores, parece que se vayan creciendo.

Pese a las conclusiones extraídas de la Figura 5.12, es necesario analizar con mayor profundidad la superficie de las muestras, sobre todo en el caso de la aleación de Ti-15Mo-6Sn, donde resulta difícil definir los elementos y cambios producidos en la superficie con las imágenes obtenidas por microscopía óptica. Es por ello que se han analizado dos muestras de esta aleación sumergidas en medio sulfúrico-peróxido a 24 horas (Ti-15Mo-6Sn nº02) y a 72 horas (Ti-15Mo-6Sn nº10) mediante microscopía electrónica de barrido, cuyos resultados se exponen en el siguiente apartado.

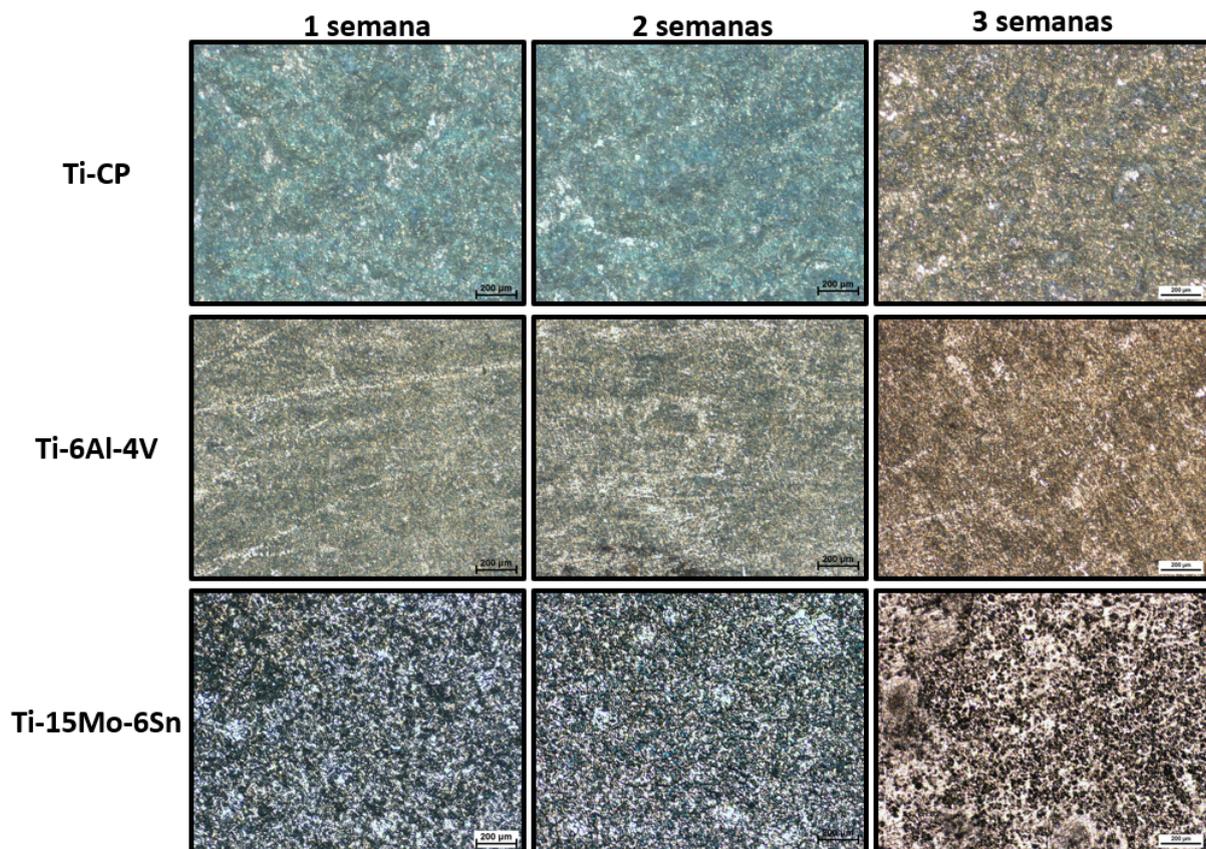


Figura 5.13. Imágenes de las superficies de las aleaciones de titanio sumergidas en medio marino, analizadas por microscopía óptica a 50 aumentos

En la Figura 5.13 se muestra como, en el caso de las aleaciones de Ti-CP y Ti-6Al-4V, las superficies tienen las mismas marcas y cambios con el paso del tiempo que las analizadas en la Figura 5.12. Esto resulta evidente, ya que este medio es menos corrosivo que el sulfúrico-peróxido, por lo que se observarán todavía menos variaciones superficiales.

Por otra parte, en el caso de la aleación de Ti-15Mo-6Sn, tampoco se producen cambios significativos en la superficie a medida que se aumentan los tiempos de corrosión. Sin embargo, a diferencia que en las muestras de esta aleación en el medio sulfúrico-peróxido, los granos presentes en el borde de grano son más pequeños. Aún así, en este medio se muestra la superficie más heterogénea de las tres aleaciones (en medio marino), por lo que también podría explicar los cambios bruscos producidos en los valores de rugosidad y ángulo de contacto.

5.2.4. Microscopía electrónica de barrido

Tal y como se ha explicado en el procedimiento experimental de la microscopía electrónica de barrido, esta técnica no se ha realizado en todas las muestras, sino sólo en aquellas que puedan dar información adicional sobre su superficie, como es el caso de las muestras con superficies difíciles de explicar o que presentan cambios significativos a distintos tiempos, todo esto analizado junto a las imágenes obtenidas por microscopía óptica.

Dado que el objetivo principal del proyecto es poder explicar los cambios de masa, a la hora de analizar las imágenes y tablas obtenidas por microscopía electrónica de barrido se deberá tener en cuenta, sobre todo, la mayor o menor presencia de óxidos en la superficie, pues son estos los que indican si la capa de óxido es más o menos espesa. Esto quiere decir que lo más normal en una muestra muy corroída sería que hubiese una gran cantidad de los elementos titanio y oxígeno, mientras que otros como molibdeno deberían estar en menor porcentaje.

Para empezar, en el caso de la aleación de Ti-15Mo-6Sn en medio sulfúrico, las muestras han sufrido grandes cambios a medida que se aumentan los tiempos de inmersión en el medio corrosivo, como se puede observar en la Figura 5.12 (microscopía óptica) 5.14, por lo que se han escogido las muestras de esta aleación nº02 y nº10 para analizarlas en microscopía electrónica de barrido, tomando imágenes de aproximadamente el centro de éstas.

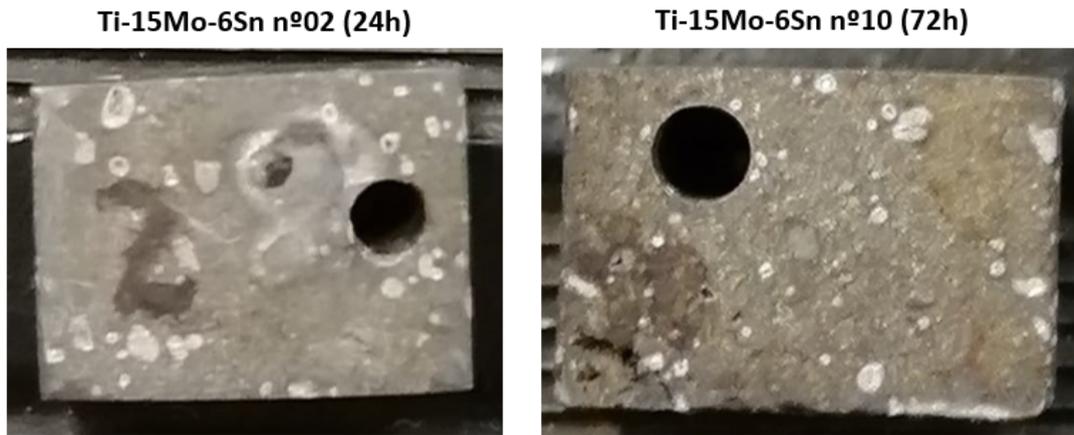


Figura 5.14. Cambios en la superficie de Ti-15Mo-6Sn a las 24 (izquierda) y 72 horas (derecha)

Así pues, en cuanto a la muestra de **Ti-15Mo-6Sn nº2**, se ha obtenido la imagen a 50 aumentos y con el detector BSE la Figura 5.15, donde se diferencian cinco zonas (espectros) a analizar, con sus correspondientes composiciones en % en peso y en % atómico:

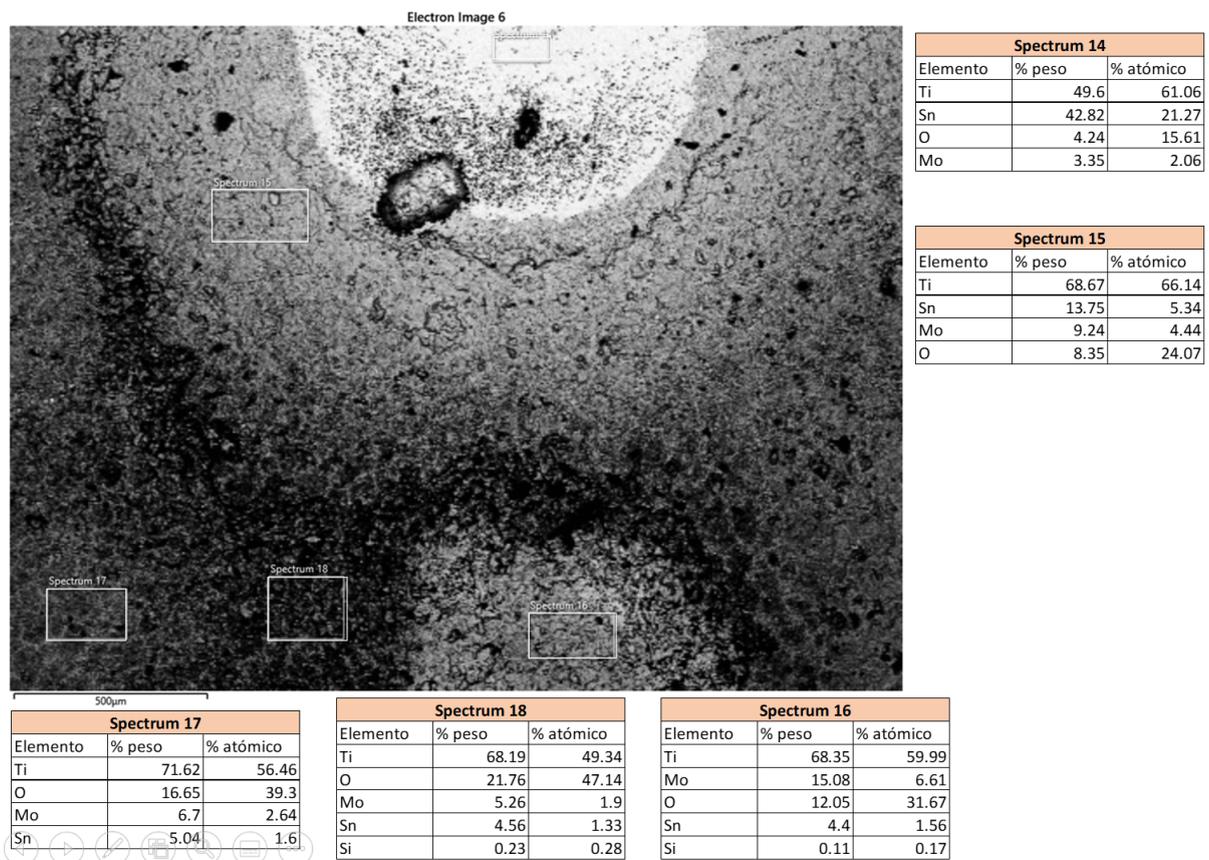


Figura 5.15. Superficie de la muestra Ti-15Mo-6Sn nº2 a 50 aumentos y detector BSE

En la Figura 5.15 se observa una superficie muy heterogénea, donde las composiciones varían mucho de una zona a otra. De esta forma, en los espectros 16, 17 y 18 hay sobre todo óxidos de titanio, y en concreto, en el espectro 16 y 17 el titanio tiene aproximadamente el doble de % atómico, por lo que seguramente haya gran cantidad de Ti_2O , mientras que en el espectro 18 tienen más o menos el mismo % atómico, por lo que podría ser que se hubiese generado TiO . Estos óxidos serían responsables del incremento de la masa de esta aleación.

En cuanto a los espectros 14 y 15, la presencia de óxidos es menor que en el resto de la superficie analizada, en detrimento de una agrupación de de estaño y molibdeno.

También se ha tomado una imagen en la muestra de Ti-15Mo-6Sn nº2 a 1500 aumentos con el detector BSE, obteniendo la Figura 5.16:

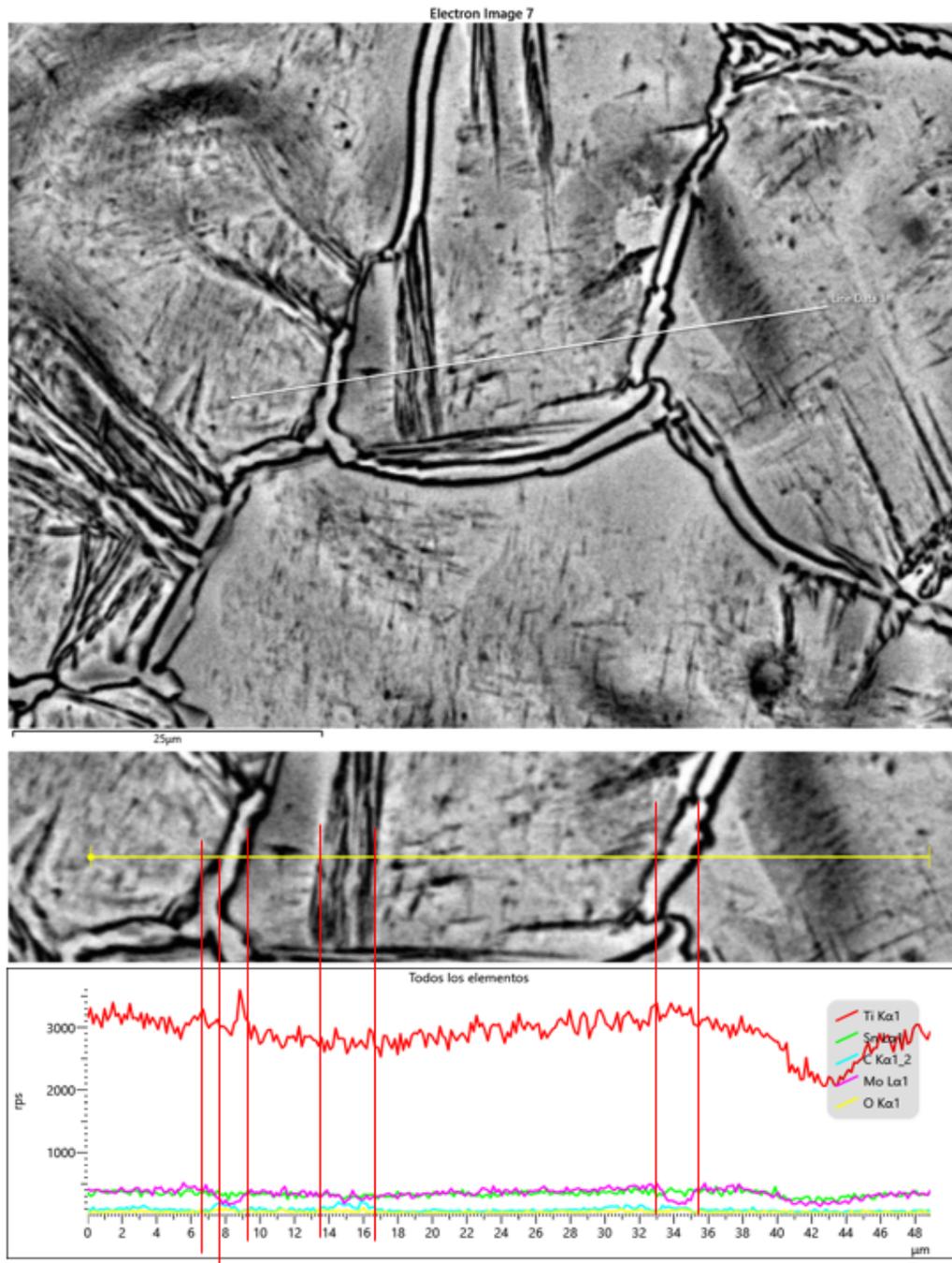


Figura 5.16. Superficie de la muestra Ti-15Mo-6Sn n°2 a 1500 aumentos y detector BSE

En la Figura 5.16 se muestra la composición de la muestra indicada a lo largo de la línea blanca y amarilla. Se observa cómo se han formado granos (fase β) con sus correspondientes bordes de grano (fase α), además de agujas (fase α) metidas en el grano.

A lo largo del grano (fase β) la composición apenas sufre variaciones, mientras que en los bordes de grano la cantidad de molibdeno disminuye considerablemente, situación que es habitual dado el tipo de aleación de titanio $\alpha + \beta$, donde al ser el molibdeno un β -estabilizante si este disminuye la fase α se estabiliza.

Cabe destacar que a la derecha de la imagen hay una zona oscura dentro del grano (fase β), donde se produce una bajada significativa de titanio y molibdeno, que pueda deberse a que se trate de un hueco, luego el equipo de medida no podría analizar correctamente la zona.

Por otra parte, para la muestra de **Ti-15Mo-6Sn n°10** (72 horas de corrosión), se ha obtenido a 50 aumentos y detector SE la Figura 5.17, donde se analiza el espectro indicado con su correspondiente composición en % peso y % atómico:

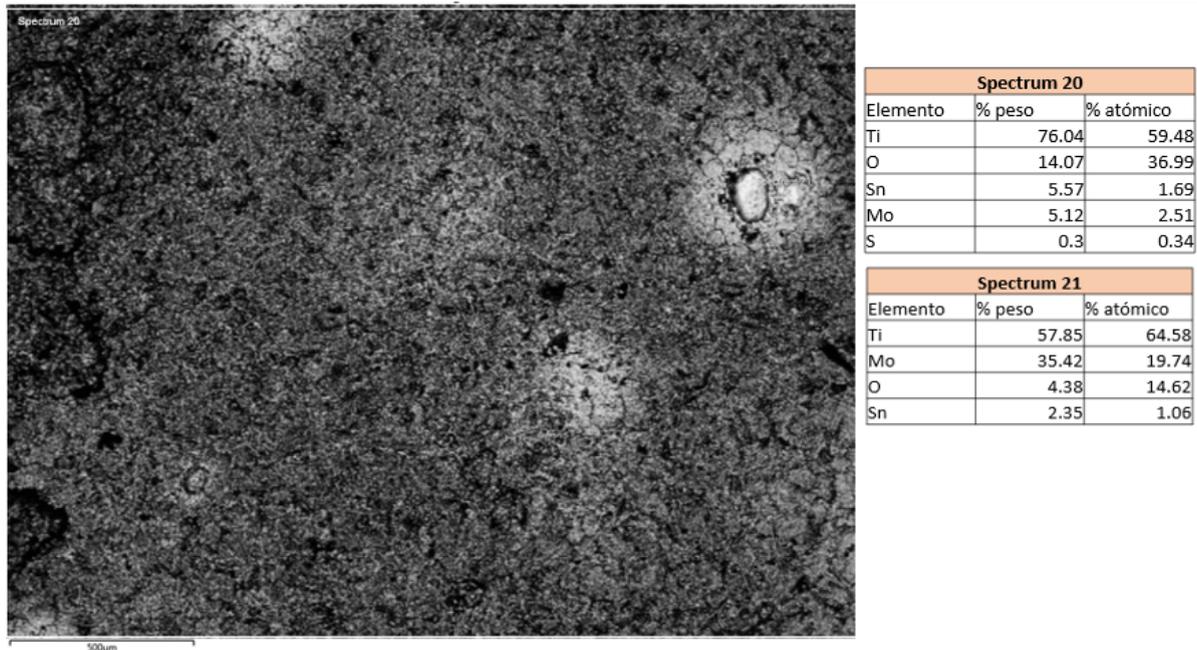


Figura 5.17. Superficie de la muestra Ti-15Mo-6Sn n°10 a 50 aumentos y detector SE

En la Figura 5.17 se observa una superficie mucho más homogénea con respecto a la muestra de la misma aleación a las 24 horas. La parte más llamativa es el grano blanco que se ha formado, pues no se apreciaba en la anterior muestra, por lo que se analiza su composición con el espectro 21. Dicha composición muestra claramente como se ha producido una acumulación de molibdeno en esa zona, pues hay una cantidad de este elemento por encima del 15 % que debería tener la aleación aproximadamente.

Además, como la cantidad de oxígeno presente en el espectro 21 es muy reducida, podría ser que es una zona con una capa de óxidos menos espesa que el resto de la superficie de la muestra. Si esto fuese cierto, se podría afirmar que en las zonas con mayor presencia de molibdeno habría menos oxidación de la superficie de la aleación.

En cuanto al espectro 20, que muestra la composición del total de la superficie que se muestra en la imagen, el contenido en oxígeno es por lo general más bajo que en la muestra de Ti-15Mo-6Sn n°2 (a las 24 horas). Ésta disminución del oxígeno explica en gran medida la disminución de la masa de la muestra con respecto la extraída a las 24 horas, pues a partir de

este tiempo se va formando una nueva capa porosa por la cual se transfieren partículas de la superficie de la muestra al electrolito, además de la formación de óxidos más solubles como Ti(OH)_4 , y que implica una pérdida de masa.

Con las dos muestras de Ti-15Mo-6Sn en medio sulfúrico-peróxido analizadas, se confirma la heterogeneidad de la superficie ya observada en microscopía óptica. Esto implica que cuando se producen variaciones de rugosidad o ángulo de contacto, es porque hay una desuniformidad en la superficie, en este caso dado claramente por el molibdeno, por lo que esto dificultará mucho la formación homogénea de la capa de óxido y, por lo tanto, al comportamiento superficial que se obtenga tanto en la rugosidad como en el ángulo de contacto.

Después, también se ha analizado con microscopía electrónica de barrido las muestras de Ti-6Al-4V n°11 y Ti-15Mo-6Sn n°13 (ver Figura 5.18). Estas muestras se encontraban sumergidas en medio marino durante una semana, es decir, se encontraban en la misma disolución. Dicho esto, cuando se extrajeron del medio se observaron manchas rojizas en la superficie de las muestras, por lo que conviene analizarlo con mayor profundidad en microscopía electrónica de barrido, y así poder determinar qué ha ocasionado esas rojeces.

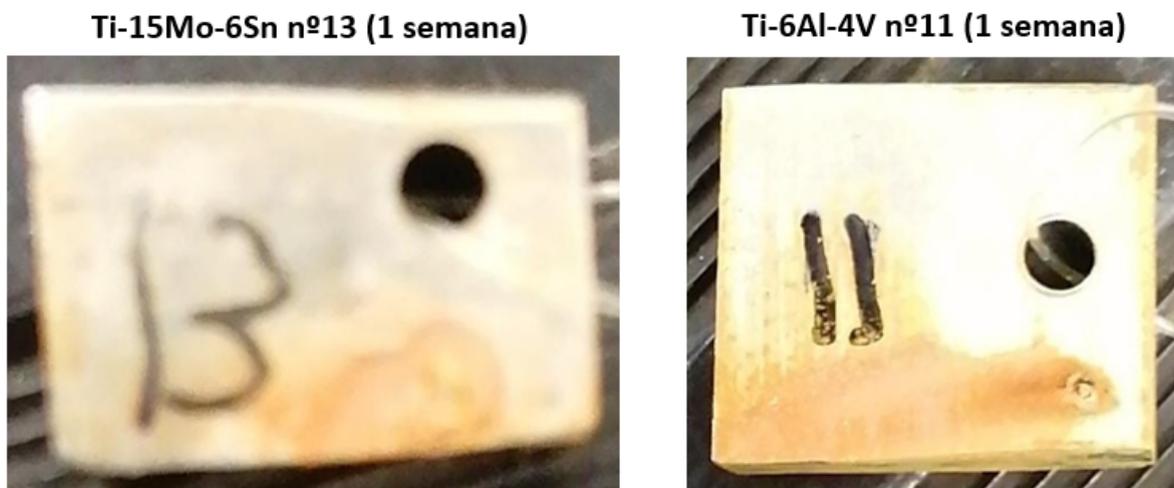


Figura 5.18. Rojeces presentes en muestras de Ti-15Mo-6Sn n°13 (izquierda) y Ti-6Al-4V n°11 (derecha)

En cuanto a la muestra de **Ti-15Mo-6Sn n°13**, se ha obtenido a 500 aumentos y detector SE la Figura 5.19 (zona con mancha roja), donde se analizan los espectros indicados con sus correspondientes composiciones en % peso y % atómico. También se ha realizado el análisis superficial en la zona sin mancha roja, pero no se dispone de la imagen, por lo que únicamente se muestra en la Tabla 5.8 las composiciones en % peso y % atómico:

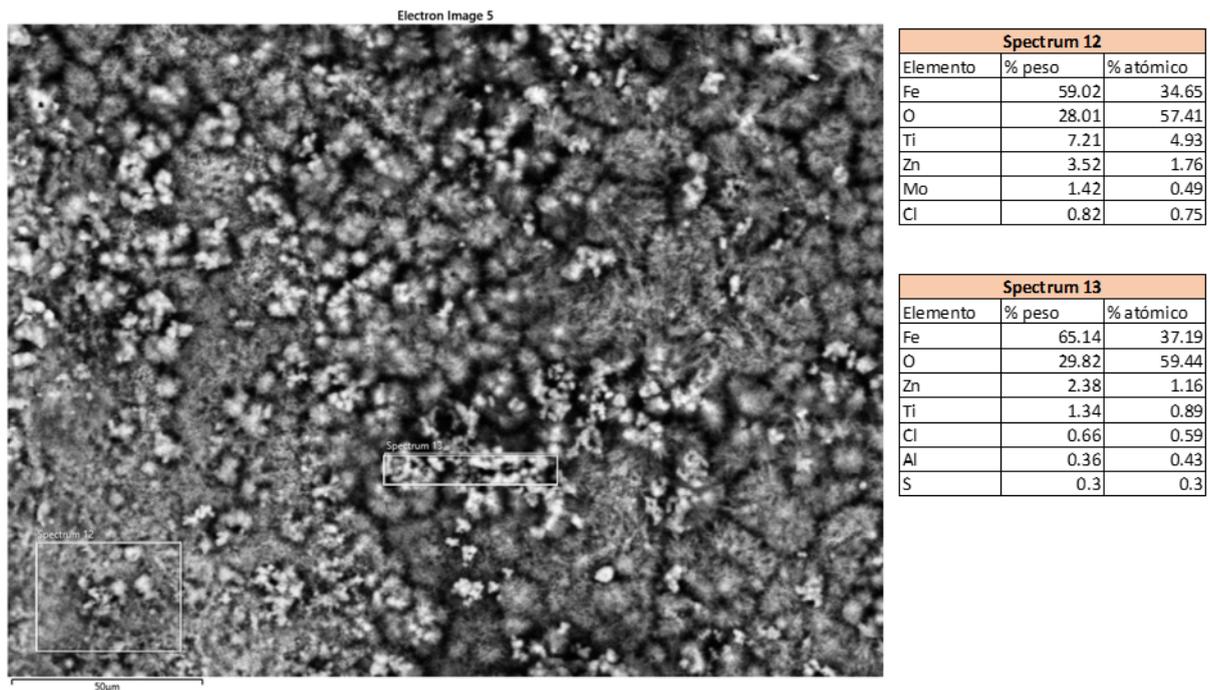


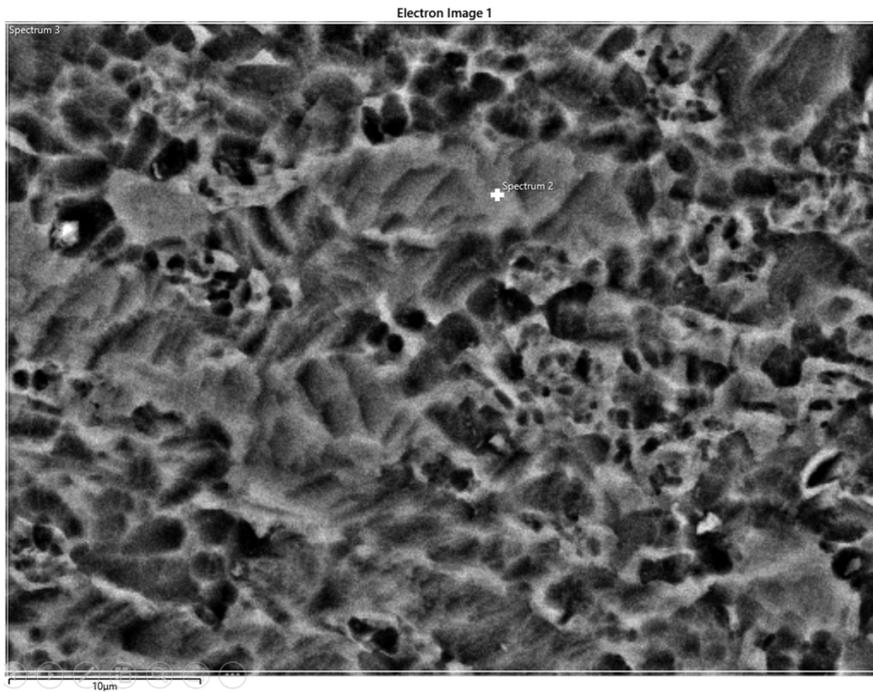
Figura 5.19. Superficie de la muestra Ti-15Mo-6Sn n°13 (con mancha roja) a 500 aumentos y detector SE

Elemento	% peso	% atómico
Ti	71.36	59.30
O	14.07	35.01
Mo	8.45	3.50
Sn	5.79	1.94
Fe	0.34	0.24

Tabla 5.8. Composiciones en % peso y % atómico de la superficie de la muestra Ti-15Mo-6Sn n°13 (sin mancha roja) a 500 aumentos y detector SE

Comparando la composición de la zona con la mancha roja (Figura 5.19) y sin la mancha roja (Tabla 5.8), se puede determinar que el color rojizo se debe a la presencia de óxidos de hierro en la superficie rojiza, pues en dicha zona los elementos oxígeno y hierro son mayoritarios, mientras que en la zona sin mancha roja el hierro apenas se encuentra en forma de trazas. Además, aparte del hierro, el zinc también es un elemento que se encuentra únicamente y en una cantidad significativa en la zona rojiza.

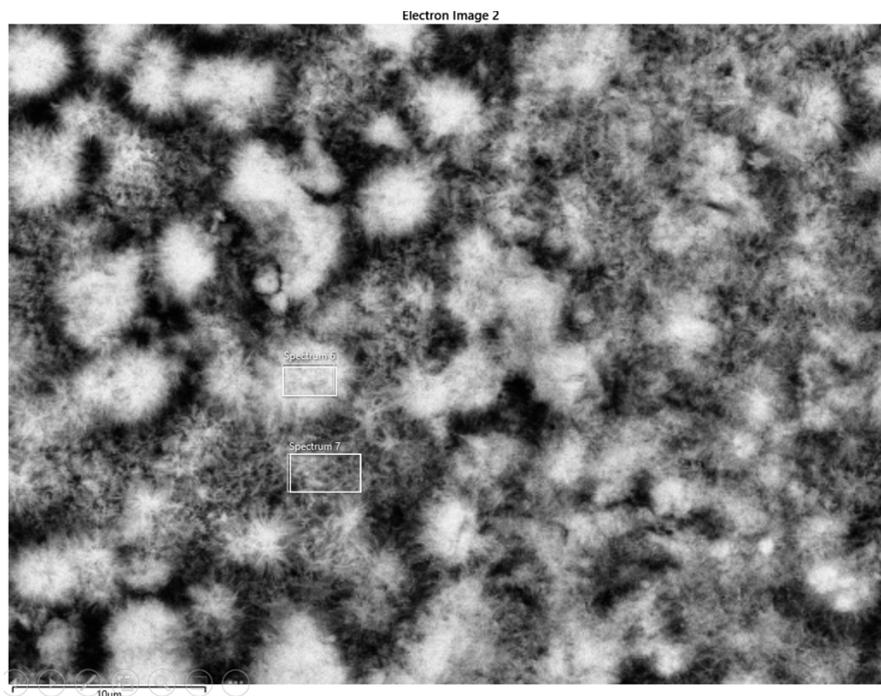
Por lo que respecta a la muestra **Ti-6Al-4V n°11**, se ha tomado a 2500 aumentos y detector BSE la Figura 5.20 (zona sin mancha rojiza) y la Figura 5.21 (zona con mancha rojiza), donde se analizan los espectros indicados con sus correspondientes composiciones en % peso y % atómico:



Spectrum 2		
Elemento	% peso	% atómico
Ti	86.43	76.34
Al	6.59	10.34
O	4.15	10.98
V	2.83	2.35

Spectrum 3		
Elemento	% peso	% atómico
Ti	82.21	68.42
O	8.21	20.46
Al	5.17	7.64
V	3.91	3.06
Fe	0.4	0.29
Si	0.09	0.13

Figura 5.20. Superficie de la muestra Ti-6Al-4V n°11 (sin mancha roja) a 2500 aumentos y detector BSE



Spectrum 6		
Elemento	% peso	% atómico
O	44.58	72.92
Fe	41.36	19.38
Ti	10.4	5.68
Zn	2.07	0.83
Cl	0.7	0.52
V	0.37	0.19
Al	0.35	0.34
S	0.16	0.13

Spectrum 7		
Elemento	% peso	% atómico
O	40.66	68.82
Fe	29.34	14.23
Ti	26.18	14.8
Zn	1.63	0.68
V	1.25	0.66
Cl	0.44	0.34
Al	0.4	0.41
S	0.09	0.08

Figura 5.21. Superficie de la muestra Ti-6Al-4V n°11 (con mancha roja) a 2500 aumentos y detector BSE

En este caso, en las Figuras 5.20 y 5.21 ocurre lo mismo que en la última muestra estudiada, donde los óxidos de hierro son mayoritarios, además de una presencia más reducida de zinc

La procedencia del hierro en las últimas dos muestras analizadas puede deberse a la cortadora empleada para cortar las muestras en las fases iniciales del proyecto, pues se emplea un disco de acero diamantado, por lo que podría ser que hubiese habido una contaminación por rozamiento de hierro en un borde de la muestra, que se habría extendido por parte de la superficie.

Por último, en la muestra de **Ti-15Mo-6Sn n°8**, que se ha sumergido durante 3 semanas en medio marino, se ha observado en su superficie dos zonas claramente diferenciadas, y que se pueden ver en la Figura 5.22. Con esto, conviene analizarlo con microscopía electrónica de barrido, para así poder extraer información de la superficie que pueda ser de interés.

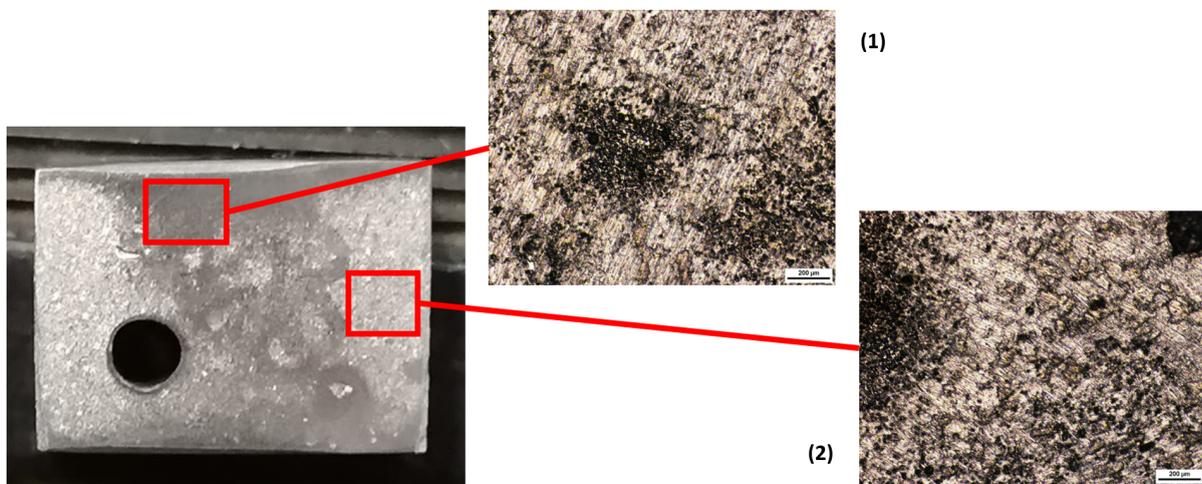
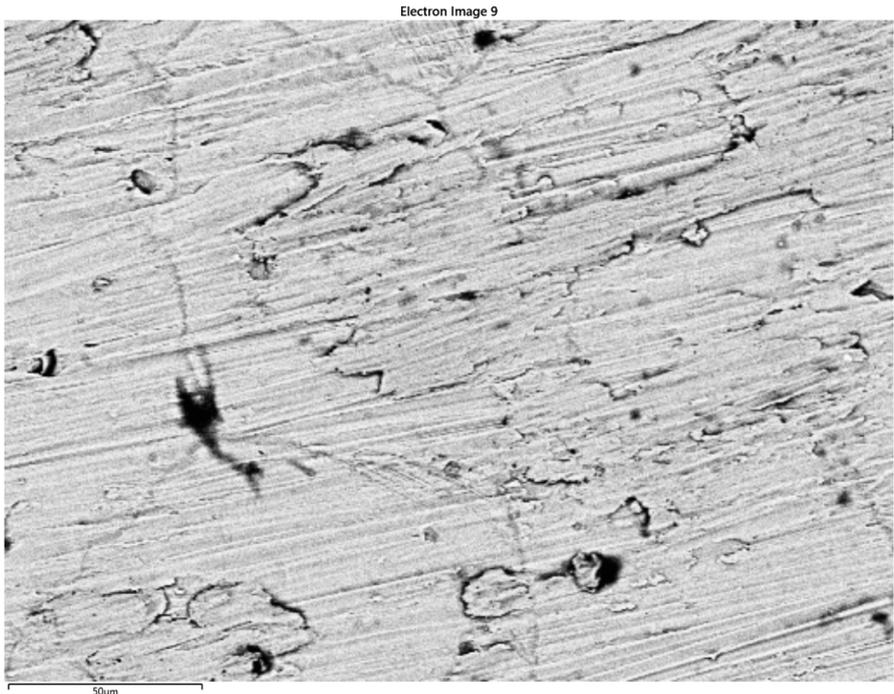


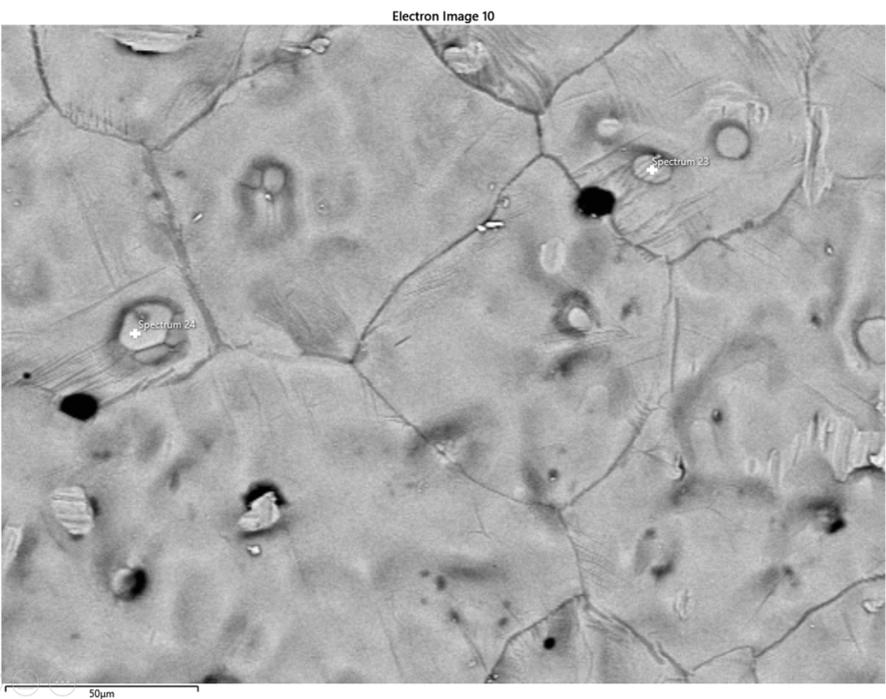
Figura 5.22. Zonas diferenciadas de la superficie de la muestra Ti-15Mo-6Sn n°8

Así pues, se ha obtenido a 500 aumentos y detector BSE la Figura 5.23 (zona 1) y la Figura 5.24 (zona 2), donde se analizan los espectros indicados con sus correspondientes composiciones en % peso y % atómico:



Spectrum 22		
Elemento	% peso	% atómico
Ti	75.03	68.34
Mo	9.73	4.43
O	8.63	23.53
Sn	5.56	2.04
Na	0.35	0.66
S	0.31	0.43
Si	0.27	0.43
Cl	0.12	0.15

Figura 5.23. Superficie de la muestra Ti-15Mo-6Sn n°8 (zona 1) a 500 aumentos y detector BSE



Spectrum 23		
Elemento	% peso	% atómico
Ti	79.85	79.83
Mo	10.25	5.12
Sn	5.63	2.27
O	4.27	12.78

Spectrum 24		
Elemento	% peso	% atómico
Ti	80.48	78.85
Mo	9.28	4.54
Sn	5.29	2.09
O	4.95	14.52

Figura 5.24. Superficie de la muestra Ti-15Mo-6Sn n°8 (zona 2) a 500 aumentos y detector BSE

En la Figura 5.23 (zona 1) se observa cómo están presentes los elementos cloro y sodio, que aparecen posiblemente por un precipitado de estos elementos al arrastrar las sales por esta zona, mientras que en la Figura 5.24 (zona 2) no se produce este fenómeno. Sin embargo, estos elementos no se caracterizan por cambiar el color de la superficie de esta forma.

Así pues, el cambio de color se debería en todo caso a la mayor o menor presencia de oxígeno en cada zona. Según esto, en la zona 1 hay el doble de cantidad del elemento oxígeno, luego habrá en esta parte una mayor generación de óxidos, que provocan esa diferencia de tonalidad en la superficie.

Se podría añadir que en la zona 2 se muestra un ataque químico normal, donde se ve una fase β en los granos y una pequeña fase α en los bordes de grano y en agujas orientadas hacia el interior del grano, situación habitual. Al comparar las composiciones de los espectros 23 y 24, se observa como la cantidad de titanio y estaño es muy semejante, por lo que no son agrupaciones de óxidos.

Además, la presencia en la Figura 5.24 de granos en la superficie hace que se deba analizar la composición a lo largo de la superficie del material, obteniéndose la Figura 5.25 a 1500 aumentos y detector BSE:

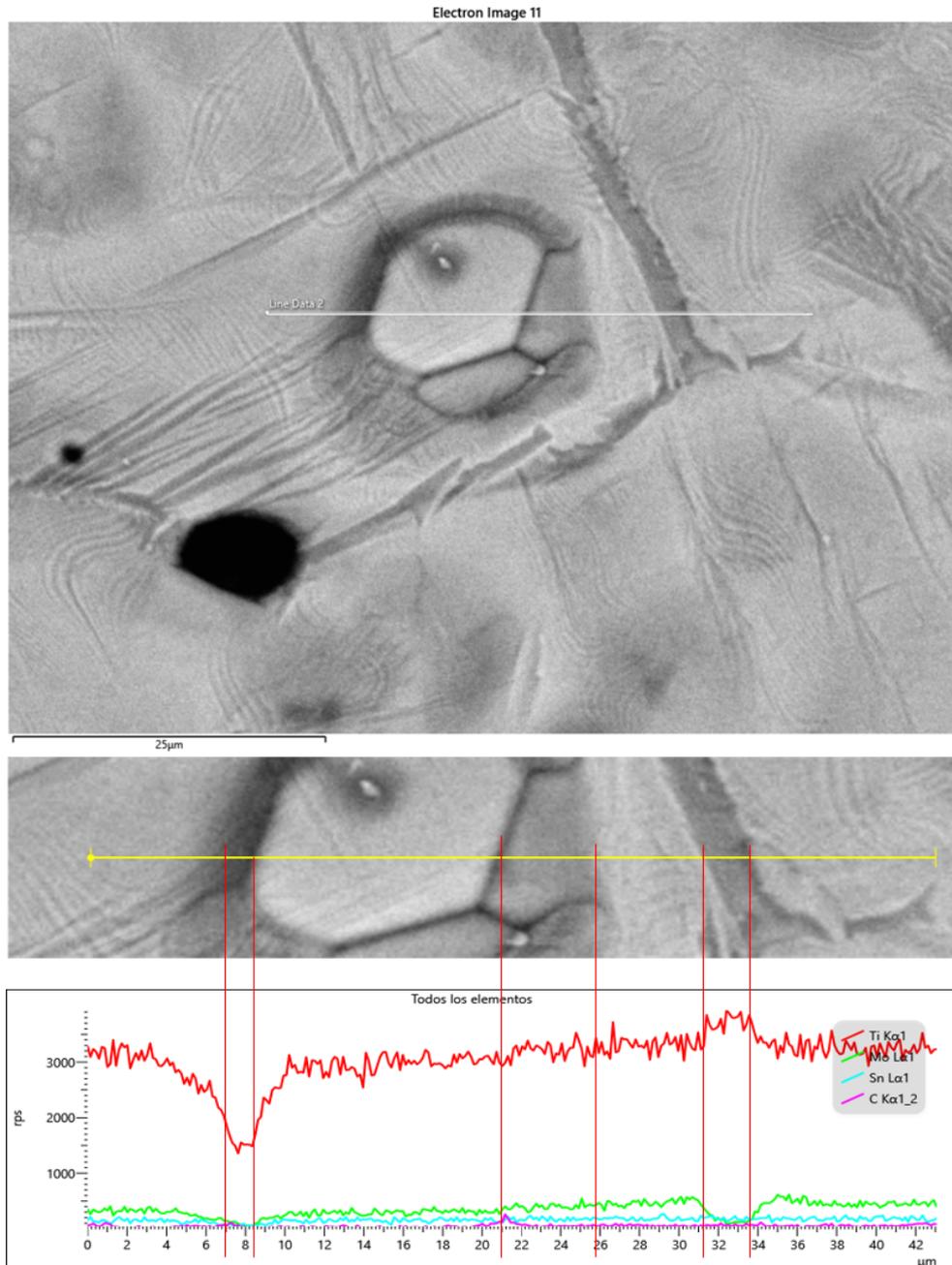


Figura 5.25. Superficie de la muestra Ti-15Mo-6Sn nº8 (zona 2) a 1500 aumentos y detector BSE

En la Figura 5.25, atendiendo al grano grande, no se observan cambios significativos en la composición. De hecho, es en el borde de grano que hay a la derecha de la imagen donde se produce una disminución considerable de molibdeno, lógico pues en el borde de grano predomina la fase alfa.

A su vez, en el grano que se encuentra dentro del grano grande la composición no cambia mucho, por lo que se podría considerar que es un subgrano pequeño, pero con composiciones muy parecidas. Aún así, a la izquierda del borde de grano del subgrano hay una disminución

de todos los elementos, debido a que probablemente haya un hueco, que no pueda leerse con el equipo empleado.

Pese a que esta muestra se ha sumergido en un medio que resiste bien químicamente como lo es el marino, se ha podido observar a simple vista la heterogeneidad de la superficie, de modo que ésta puede adquirir una tonalidad diferente según la cantidad y el tipo de óxidos generados en esa zona y, por lo tanto, del espesor de la capa de óxido.

5.3. ESTUDIO DE LA RESISTENCIA FRENTE A LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

Como se ha dicho anteriormente, se han analizado un total de tres muestras por cada aleación de titanio, de forma que se obtenga una mayor fiabilidad en los resultados, y por si se produjese algún error en alguna de las muestras.

Una vez realizado el análisis de corrosión por vía electroquímica, en las tres aleaciones se ha descartado una de las muestras debido a errores en los resultados, por lo que se dispone finalmente de dos muestras para cada aleación de titanio.

5.3.1. Determinación del potencial a circuito abierto (OCP)

Así pues, se ha obtenido para cada muestra una curva de potencial aplicado OCP, representado en la Figura 5.26, donde se observa como en la aleación de Ti-6Al-4V se estabiliza a un potencial OCP mayor (menos negativo), seguido del Ti-CP y del Ti-15Mo-6Sn. Además, en las tres aleaciones los valores de OCP se estabilizan bastante rápido, por lo que se podría considerar que la capa de óxido pasiva se ha formado correctamente.

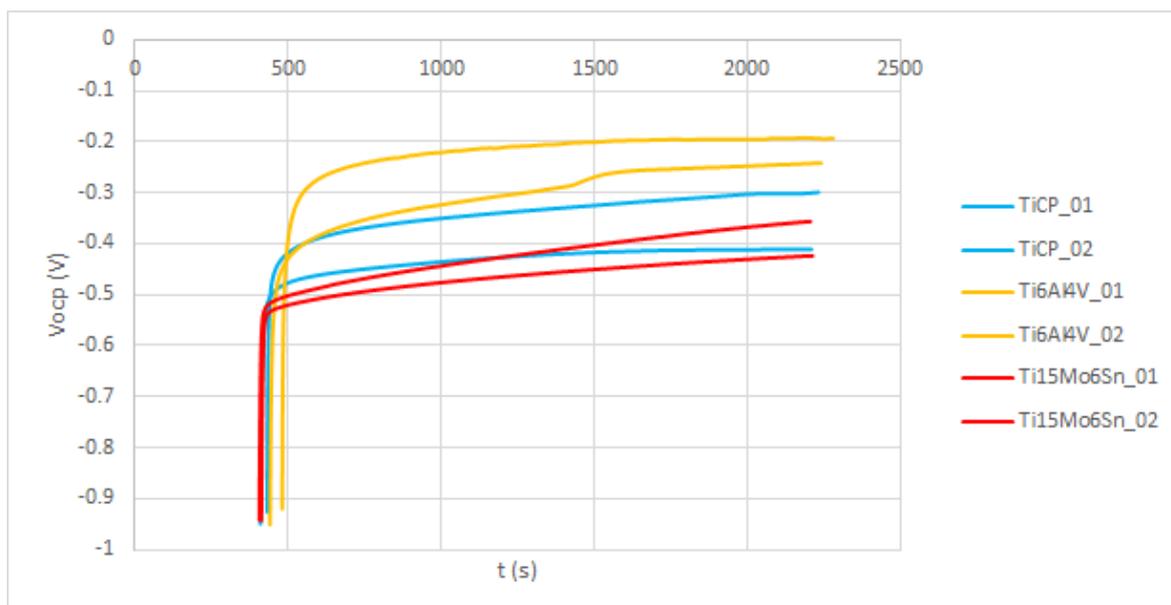


Figura 5.26. Curva del potencial aplicado OCP para las tres aleaciones de titanio

Para la cálculo del potencial OCP aplicado en cada aleación de una forma más precisa, se ha procedido tal y como se ha comentado en el apartado de procedimiento experimental, donde se debe tomar de la curva OCP los últimos 300 valores, para calcular a partir de éstos el promedio y desviación típica. Según esto, se obtiene la Tabla 5.9, donde se recogen para cada aleación los valores del potencial OCP y su correspondiente desviación:

Aleación	V_{OCP} (V)
Ti-CP	-0.26 ± 0.18
Ti-6Al-4V	-0.22 ± 0.04
Ti-15Mo-6Sn	-0.40 ± 0.05

Tabla 5.9. Valores del potencial aplicado OCP y desviación para cada aleación de titanio

Con los resultados obtenidos en la Tabla 5.9, el Ti-15Mo-6Sn muestra un valor OCP mucho más bajo que los otros dos materiales, indicando un mal comportamiento frente a la corrosión si se compara con el Ti-CP y Ti-6Al-4V, que muestran valores OCP elevados. Entre estos dos últimos materiales, dichos valores son muy semejantes, además de ser razonables dado que contienen en gran medida titanio, que es altamente resistente a la corrosión.

5.3.2. Análisis de la voltametría de barrido lineal (LSV)

Por otra parte, tras realizar la corrosión por vía electroquímica también se ha obtenido a partir de la voltametría de barrido lineal las curvas de polarización potenciodinámicas de las tres aleaciones de titanio, representadas en la Figura 5.27, donde se observa como en el caso del Ti-15Mo-6Sn la capa pasiva aparece sobre los 0 V, mientras que en el Ti-CP y Ti-6Al-4V lo hace alrededor de los 0.3 V.

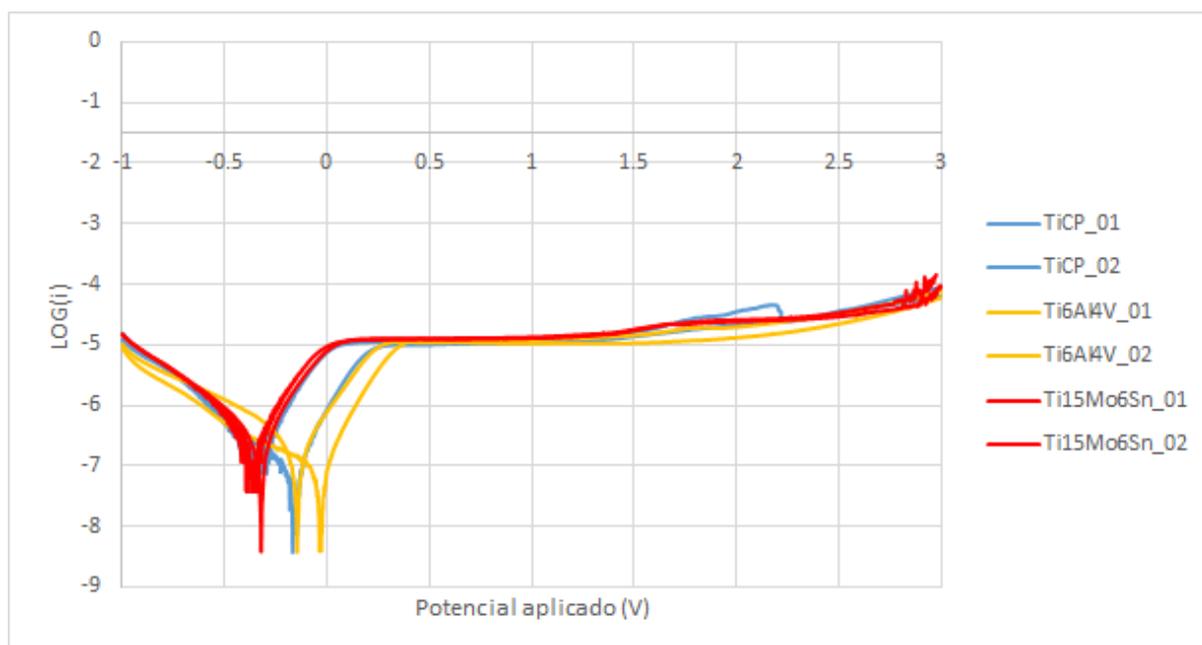


Figura 5.27. Curvas de polarización potenciodinámicas de las tres aleaciones de titanio

Siguiendo la explicación dada en el procedimiento experimental en el apartado de voltametría de barrido lineal (LSV), de la Figura 5.27 se pueden extraer una serie de parámetros de interés a la hora de analizar la resistencia a la corrosión de las aleaciones estudiadas. Éstos se exponen en la Tabla 5.10, calculados con el software Mathematica, y son: la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), el potencial de corrosión (E_{corr}) y la resistencia a la polarización (R_p), este último a partir de la ecuación 1. Además, una vez calculados se aplica la ecuación 2 para hallar el valor de la velocidad de corrosión (v_{corr}) para cada aleación.

	i_{corr} (nA/cm ²)	E_{corr} (V)	R_p (k Ω)	v_{corr} ($\mu\text{m/año}$)
Ti-CP	51.5 \pm 15.3	-0.19 \pm 0.13	518.6 \pm 141.7	0.45
Ti-6Al-4V	53.2 \pm 17.8	-0.09 \pm 0.08	502.7 \pm 168.3	0.48
Ti-15Mo-6Sn	97.1 \pm 5.4	-0.34 \pm 0.03	260.6 \pm 14.4	0.75

Tabla 5.10. Valores medios de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), potencial de corrosión (E_{corr}), resistencia a la polarización (R_p) y velocidad de corrosión (v_{corr}) para las tres aleaciones

Analizando los potenciales de corrosión (E_{corr}) de la Tabla 5.10, se muestra un valor mayor el Ti-6Al-4V, seguido del Ti-CP y Ti-15Mo-6Sn. Esto implica que la aleación de Ti-6Al-4V tiene un comportamiento más noble que el resto, seguido del Ti-CP y Ti-15Mo-6Sn. Esto es, cuanto más noble sea el material, menor tendencia tendrá a corroerse.

En cuanto a la densidad de corriente (i_{corr}), es menor en el Ti-CP y Ti-6Al-4V, que son semejantes, siendo por lo tanto los materiales con menor velocidad de corrosión. Así pues, el Ti-15Mo-6Sn se corroerá a una velocidad dos veces superior que las otras dos aleaciones.

En relación con la velocidad de corrosión (v_{corr}), los resultados muestran una clara proporcionalidad con la densidad de corriente. Este hecho es lógico, pues a la hora de calcular la velocidad de corrosión se tiene en cuenta la densidad de corriente, que es distinta en cada aleación, y otros parámetros como la densidad y peso atómico de la aleación, que no varían demasiado de un material a otro. Es por ello que dichos valores indican una velocidad de corrosión del Ti-CP y Ti-6Al-4V dos veces menor que en el Ti-15Mo-6Sn.

En lo que concierne a la resistencia a la polarización (R_p), el Ti-CP y Ti-6Al-4V tienen valores semejantes y mayores al Ti-15Mo-6Sn, siendo este último un peor resistente al paso de la corriente a través de la aleación por unidad de superficie. Es por ello que el Ti-CP y Ti-6Al-4V ofrecen una mejor resistencia a la corrosión.

5.3.3. Análisis de la Espectroscopía de Impedancias Electroquímica (EIS)

Por lo que respecta a la Espectroscopía de impedancias electroquímica EIS, con esta opción del programa Nova se obtienen parámetros como la frecuencia, la impedancia y la fase a distintos tiempos. Con estos datos, empleando el programa “EIS Spectrum Analyzer” tal y como se ha explicado en el apartado de Espectroscopía de impedancias electroquímica, se obtiene la Tabla 5.11:

	R1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CP1 (F/cm^2)	n1	r²
Ti-CP	44.65	6.07E+05	2.98E-05	0.91	2.12E-03
Ti-6Al-4V	52.92	6.61E+05	2.69E-05	0.90	3.14E-03
Ti-15Mo-6Sn	49.93	2.95E+05	4.35E-05	0.89	1.27E-03

Tabla 5.11. Valores medios de R1, R2, CP1, n1 y r² para las tres aleaciones

Según los resultados de la Tabla 5.11, la resistencia del electrolito (R1) es bastante parecida en las tres aleaciones, lógico pues en todo el ensayo de corrosión electroquímica se ha

empleado la misma disolución de saliva. Con esto, las pequeñas variaciones observadas podrían deberse a perturbaciones en la disolución o al ajuste realizado en el programa “EIS Spectrum Analyzer” para calcular los parámetros.

En cuanto a la resistencia a la transferencia de carga (R_2), el Ti-CP y el Ti-6Al-4V presentan valores mucho mayores (el doble) que el Ti-15Mo-6Sn, por lo que en este último material se produciría una mayor difusión de iones entre éste y el electrolito y, por lo tanto su resistencia a la corrosión sería menor.

Por lo que respecta a la constante del ángulo de fase (CP_1), éste resulta ser más elevado en el Ti-15Mo-6Sn, seguido del Ti-CP y Ti-6Al-4V. Dado que este valor es inversamente proporcional al grosor de la capa pasiva, dicha capa será más espesa en el Ti-6Al-4V, luego el Ti-CP ligeramente más delgada y por último el Ti-15Mo-6Sn.

Finalmente, los valores del parámetro n_1 son bastante próximos a 1, por lo que se puede considerar que CP_1 se comporta de manera similar a un condensador puro. Ésto, junto con un valor de r^2 bajo (del orden de milésimas) y una resistencia del electrolito muy similar en las tres aleaciones, se ha obtenido un mejor comportamiento de resistencia frente a la corrosión por parte del Ti-6Al-4V, seguido muy de cerca por el Ti-CP, y por último, el Ti-15Mo-6Sn con una facilidad para corroerse el doble de grande. Además, estos resultados son lógicos, dado que en el Ti-6Al-4V la capa pasiva formada es mayor, y por lo tanto tiene mayor protección frente a los ataques químicos, seguido por el Ti-CP y el Ti-15Mo-6Sn.

6. CONCLUSIONES

El objetivo principal de este trabajo ha sido estudiar la resistencia frente a la corrosión del Ti-CP, Ti-6Al-4V y Ti-15Mo-6Sn mediante inmersión en medio marino y medio sulfúrico y a través de su comportamiento electroquímico, para evaluar sus posibilidades dentro de la industria química. Los resultados obtenidos con este objetivo permiten tomar una serie de conclusiones:

- El estudio de la resistencia frente a la corrosión de las aleaciones en medio marino y sulfúrico-peróxido con la influencia del tiempo ha permitido determinar que el Ti-15Mo-6Sn sufre cambios bruscos de masa que puede dar lugar a desprendimientos de material durante la inmersión en el electrolito, siendo el Ti-CP y el Ti-6Al-4V más resistentes al ataque químico en el medio. Además, los aumentos y disminuciones de masa son más elevados y bruscos en el caso del medio sulfúrico-peróxido, por lo que el Ti-CP y el Ti-6Al-4V serían más idóneos para su empleo en la industria química en medios marinos, pero no tanto en medios sulfúricos.
- El análisis superficial de las aleaciones mediante perfilometría óptica ha confirmado que los parámetros característicos de la rugosidad muestran un comportamiento inversamente proporcional a los cambios de masa producidos durante la inmersión de las muestras en los electrolitos, luego son un buen indicador de la corrosión producida en las tres aleaciones de titanio cuando se encuentran sumergidas en medios corrosivos, añadiendo que en el caso del Ti-6Al-4V los cambios de rugosidad son muy reducidos en comparación con el Ti-CP, y todavía más con el Ti-15Mo-6Sn, indicando así su gran resistencia frente a la corrosión.
- El análisis microestructural por microscopía óptica y electrónica de barrido ha resultado fundamental para explicar con mayor precisión las evoluciones de rugosidad y ángulo de contacto durante el tiempo de inmersión en los electrolitos, ya que el Ti-15Mo-6Sn ha mostrado una gran heterogeneidad en su superficie que implica que el comportamiento superficial que se ha obtenido tanto en la rugosidad como en el ángulo de contacto estén condicionados por el sitio concreto donde se realiza la caracterización superficial. Además, se ha obtenido de esta aleación un mapa de la distribución de los elementos en su superficie, con una alta heterogeneidad.
- El estudio de la resistencia frente a la corrosión de las aleaciones base en condiciones electroquímicas ha permitido concluir que el Ti-15Mo-6Sn se corroe alrededor de dos veces más rápido que el Ti-CP y el Ti-6Al-4V, y entre estas dos, tienen valores muy semejantes en los parámetros directamente relacionados con la resistencia frente a la corrosión, que además se consideran propios de materiales altamente aptos para su aplicación en entornos agresivos.

7. TRABAJOS FUTUROS

Una vez obtenidas las conclusiones del proyecto, han quedado sin resolver ciertas incógnitas que podrían analizarse con mayor profundidad en trabajos futuros, bien con las mismas técnicas o bien con otras.

De las técnicas empleadas para caracterizar la superficie de las aleaciones, la que ha generado más dudas es sin lugar a dudas la medición del ángulo de contacto entre la gota y las muestras. En este caso, tanto en el medio marino como en el medio sulfúrico-peróxido se observa una evolución por lo general difícil de interpretar. En teoría, el ángulo de contacto se encuentra antes y después de la inmersión en las mismas condiciones, donde el único factor que puede alterar los valores son los parámetros de rugosidad, pues al cambiar la morfología de la superficie se altera el posado de la gota en la muestra. Es por ello que es importante que en futuros proyectos se estudie esta posible relación más en profundidad, sobre todo en las curvas donde se han producido cambios más bruscos, como son el Ti-6Al-4V en medio sulfúrico y el Ti-CP en medio marino. Una propuesta es analizar los valores de ángulo de contacto en tiempos intermedios a los estudiados, y preferiblemente más cortos al total que se ha visto, de manera que se pueda visualizar mejor la evolución de los valores.

Una vez utilizadas diversas técnicas de análisis del comportamiento superficial, las conclusiones obtenidas no son completas, pues no se ha podido determinar por falta de tiempo, por ejemplo, la cantidad exacta de óxidos de titanio generados en cada zona, con lo cual resultaría de gran interés analizar dichas superficies con técnicas más precisas como puede ser la difracción de rayos X, la difracción de ángulo rasante y/o la espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

Durante la inmersión de las aleaciones en los electrolitos, no se consideró en ningún momento que se produjese deposición de residuos sólidos de las muestras en la base de los vasos de precipitados; de hecho, tras extraerlas no se observó este fenómeno a simple vista. Sin embargo, tras analizar los resultados de cambios de masa producidos durante el estudio de la resistencia química por inmersión, se aprecia como por lo general se produce una disminución de la masa tras un primer aumento. Para obtener una mayor comprensión del comportamiento químico de estas aleaciones, es importante que se estudie en próximos trabajos si la disminución de la masa se ha producido por disolución y transferencia de partículas o por rotura y desprendimiento de restos sólidos de la aleación.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Gabriel Bolívar, 2019. “Titanio: historia, estructura, propiedades, reacciones, usos”. <https://www.lifeder.com/titanio/>
2. Britannica, T. Editors of Encyclopaedia (2021). “Titanio” . Enciclopedia Británica. <https://www.britannica.com/science/titanium>
3. Fèlix Urpí Tubella, 2019. “Z=22, titanio, Ti. Un metal casi ideal: fuerte, ligero, resistente y biocompatible, pero caro”
4. Gil, F.J. [et al], 1993. “Aplicaciones biomédicas del titanio y sus aleaciones”. Universitat Politècnica de Catalunya. Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica.
5. Gil, F.X., 2000. “Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas, 03CAPI”. Universitat Politècnica de Catalunya. Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica.
6. LKALLOY, 2018. “¿Qué es el titanio CP?”. <https://lkalloy.com/es/whats-cp-titanium/>
7. ASTM-F67-06, 2014. “Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications (UNS R50250, UNS R50400, UNS R50550, UNS R50700)”. <https://www.hfjtr.com/upload/2014-09/22/ASTMF6706.pdf>
8. Knight Group, 2020. “Aleaciones de titanio”. [https://www.knight-group.co.uk/wp-content/uploads/Documents/PMQR74%20Knight%20Group%20Titanium%20Brochure%20\(Spanish\).pdf](https://www.knight-group.co.uk/wp-content/uploads/Documents/PMQR74%20Knight%20Group%20Titanium%20Brochure%20(Spanish).pdf)
9. Salvador Ortolá, 2012. “Manual del Titanio y sus Aleaciones”. <https://ingenieriademateriales.wordpress.com/2012/03/03/manual-del-titanio-y-sus-aleaciones/>
10. Lütjering, Gerd, and James C. Williams. “Titanium” . 2nd ed., Springer, 2007.
11. Donachie, Matthew J., et al. “Titanium: A Technical Guide”. 2nd ed., A S M International, 2000.

12. Fernández Domene, Ramón Manuel. “Corrosión” . Editorial de la Universidad Politécnica de Valencia, 2018.
13. Molera Sol, Pere. “Metales resistentes a la corrosión” [recurso electrónico] . Marcombo, 1990.
14. Puigdomenech, Ignasi, 2004. “Hydra/Medusa Chemical Equilibrium Database and Plotting Software”. KTH Royal Institute of Technology.
15. Wei Sha, Savko Malinov, 2009. “Introduction to titanium alloys”. The Queen’s University of Belfast.
16. Prando, Davide, et al. “Corrosion of Titanium: Part 1: Aggressive Environments and Main Forms of Degradation.” Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials, vol. 15, no. 4, SAGE Publications, 2017, pp. e291–e302, doi:10.5301/jabfm.5000387.
17. Mellado Valero, Ana, 2011. “Corrosión galvánica entre implantes dentales y supraestructuras protésicas diseñadas con aleaciones de distinta naturaleza”. Universitat de València.
18. Atria Innovation, 2016. “¿Qué es el ángulo de contacto?”. <https://www.atriainnovation.com/que-es-el-angulo-de-contacto/>
19. Muñoz Castro, 2008. “Implantación iónica por plasma en titanio y aceros inoxidable usados en prótesis e instrumental médico”. Universidad autónoma del estado de México.
20. AZO Materials, 2002. “Titanio - Corrosión por ácidos”. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1240>
21. AEDyR, 2019. “Las sales del mar: ¿son todos los mares igual de salados?”. <https://aedyr.com/sales-mar-son-todos-mares-igual-salados/>
22. C. Leyens, M. Peters, “Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications”, WileyVCH, 2003.
23. Froes, F. H. “Titanium: Physical Metallurgy Processing and Applications”. ASM International, 2015.

II. PRESUPUESTO

ÍNDICE GENERAL

1. CUADRO DE PRECIOS UNITARIOS	64
1.1. CUADRO DE MANO DE OBRA	64
1.2. CUADRO DE MATERIALES Y EQUIPOS	64
1.3. CUADRO DE MAQUINARIA	65
2. CUADRO DE PRECIOS DESCOMPUESTOS	67
3. PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL Y DE EJECUCIÓN POR CONTRATA	77

ÍNDICE DE TABLAS

	Página/s
Tabla 1.1. Cuadro precio unitario de mano de obra	64
Tabla 1.2. Cuadro precio unitario de materiales y equipo	64/65
Tabla 1.3. Cuadro precio unitario de maquinaria	65/66
Tabla 2.1. Cuadro precio descompuesto planificación del proyecto y revisión de literatura científica	67
Tabla 2.2. Cuadro precio descompuesto preparación de las muestras para inmersión.	67/68/69
Tabla 2.3. Cuadro precio descompuesto caracterización superficial antes y después de la inmersión	69/70/71
Tabla 2.4. Cuadro precio descompuesto realización de la inmersión en los electrolitos y seguimiento	71/72
Tabla 2.5. Cuadro precio descompuesto preparación de las muestras para estudio electroquímico	72/73/74
Tabla 2.6. Cuadro precio descompuesto estudio de la resistencia frente a la corrosión electroquímica	74/75
Tabla 2.7. Cuadro precio descompuesto elaboración de los documentos del TFG	75/76
Tabla 3.1. Presupuesto de ejecución material y presupuesto de ejecución por contrata	77

1. CUADROS DE PRECIOS UNITARIOS

En este apartado se han realizado una serie de tablas donde se exponen los precios unitarios de la mano de obra (Tabla 1.1), de los materiales y equipos (Tabla 1.2) y de la amortización de la maquinaria (Tabla 1.3), todos ellos necesarios para poder reproducir correctamente el proyecto explicado durante la memoria.

1.1. CUADRO DE MANO DE OBRA

Nº	Descripción	Precio unitario (€/h)
1	Director y tutor	51,80
2	Ingeniero Químico	31,00
3	Técnico de laboratorio	23,40

Tabla 1.1. Cuadro precio unitario de mano de obra

1.2. CUADRO DE MATERIALES Y EQUIPOS

Nº	Descripción	Precio unitario
1	Hilo de pescar	0,50 €/u
2	Rotulador	3,50 €/u
3	Funda de plástico	0,05 €/u
4	Solución de ácido sulfúrico 0.5 M	9,53 €/l
5	Cloruro de sodio	7,60 €/l
6	Peróxido de hidrógeno	0,95 €/l
7	Agua destilada	0,80 €/l
8	Recipiente de vidrio	0,79 €/u
9	Vaso de precipitados 100 ml	3,00 €/u
10	Probeta 100 ml	7,70 €/u
11	Pipeta 10 ml	0,79 €/u

12	Propipeta	5,59 €/u
13	Cuentagotas	0,75 €/u
14	Matraz aforado 250 ml	8,42 €/u
15	Saliva Ringer-Hartmann	6,00 €/l
16	Espátula de laboratorio	6,05 €/u
17	Disolución Acetona-Etanol	10,00 €/l
18	Disco de cobre	8,03 €/kg
19	Lijas desbastadora (100, 220, 500 y 1000 mm)	0,35 €/u
20	Electrodo de Ag/AgCl	0,19 €/h
21	Contraelectrodo de platino	0,14 €/h
22	Probeta de Ti-CP 800 mm x 200 x 35 mm	31,40 €/kg
23	Probeta de Ti-6Al-4V 800 mm x 200 x 35 mm	45,00 €/kg
24	Probeta de Ti-15Mo-6Sn 500 mm x 150 x 50 mm	57,60 €/kg
25	Paño MD Largo	0,15 €/u
26	Paño MD Chem	0,21 €/u
27	Resina transparente	37,45 €/kg

Tabla 1.2. Cuadro precio unitario de materiales y equipo

1.3. CUADRO DE MAQUINARIA

Nº	Descripción	Precio inversión (€)	Vida útil (años)	Horas/año	Precio unitario (€/h)
1	Pie de rey digital	150,00	2	1.650	0,06
2	Termopar	39,66	1	1.650	0,03
3	Lámpara halógena	89,00	1	1.650	0,05

4	Perfilómetro Profilm 3D	23.000,00	4	1.650	3,49
5	Drop Shape Analyzers ADVANCE KRUSS	17.000,00	3	1.650	3,44
6	Microscopio óptico NIKON modelo LV100	60.000,00	5	1.650	7,27
7	Microscopio de barrido electrónico de emisión de campo ZEISS modelo AURIAGA Compact	320.000,00	5	1.650	38,88
8	Pulidora Struers LaboPol-5	25.000,00	4	1.650	3,79
9	Balanza de precisión Kern	422,29	2	1.650	0,13
10	Cortadora de alta precisión Struers Secotom-15	19.580,00	5	1.650	2,37
11	Desbastadora Struers LaboPol-2	17.340,00	4	1.650	2,63
12	Estufa Carbonite 300 °C	1.940,00	4	1.650	0,29
13	Secadora	15,00	3	1.650	0,01
14	Taladradora-Fresadora BF20 L Vario	1.808,65	3	1.650	0,37
15	Limpiador ultrasónico Elmasonic S 30 H de ELMA	1.100,00	2	1.650	0,33
16	Potenciostato PGSTAT 204 de AUTOLAB	25.700,00	3	1.650	5,20
17	Multímetro digital E2373A de HP	95,14	1	1.650	0,06
18	Ordenador R510V de Asus	350,00	3	1.650	0,07
19	Embutidora Struers modelo Citopress-1	18.500,00	4	1.650	2,80

Tabla 1.3. Cuadro precio unitario de maquinaria

2. CUADROS DE PRECIOS DESCOMPUESTOS

En cuanto los cuadros de precios descompuestos, se calculan empleando los cuadros de precios unitarios del apartado anterior. Además, se han separado las unidades de obras en varias tablas según el orden lógico del procedimiento experimental, siendo las Tablas 2.1-2.4 pertenecientes al estudio de la resistencia frente a la corrosión por inmersión y las Tablas 2.5-2.6 al estudio de la resistencia frente a la corrosión electroquímica.

Nº	Concepto	Precio unitario	Cantidad	Coste total (€)
1.1	Discusión de la planificación del proyecto			
	<u>Personal</u>			
	Ingeniero Químico	31,00 €/h	2,00 h	62,00
	Director y tutor	51,80 €/h	2,00 h	103,60
	Precio Nº 1.1:			164,60 €
1.2	Revisión de literatura científica sobre el titanio y sus aplicaciones para aplicaciones químicas			
	<u>Personal</u>			
	Ingeniero Químico	31,00 €/h	12,00 h	372,00
	Precio Nº 1.2:			372,00 €
TOTAL 1:				536,60 €

Tabla 2.1. Cuadro precio descompuesto planificación del proyecto y revisión de literatura científica

Nº	Concepto	Precio unitario	Cantidad	Coste total (€)
2.1	Dimensionado			
	<u>Personal</u>			
	Ingeniero Químico	31,00 €/h	14,00 h	434,00
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	3,50 h	81,90
	<u>Materiales y equipos</u>			

	Probeta de Ti-CP 800 mm x 200 x 35 mm	31,40 €/kg	251,20 g	7,89
	Probeta de Ti-6Al-4V 800 mm x 200 x 35 mm	45,00 €/kg	260,30 g	11,71
	Probeta de Ti-15Mo-6Sn 500 mm x 150 x 50 mm	57,60 €/kg	311,50 g	17,94
	<u>Maquinaria</u>			
	Pie de rey digital	0,06 €/h	0,50 h	0,03
	Cortadora de alta precisión Struers Secotom-15	2,37 €/h	16,00 h	37,92
	Desbastadora Struers LaboPol-2	2,63 €/h	1,00 h	2,63
	Precio N° 2.1:			586,13 €
2.2	Definición de los bloques			
	<u>Personal</u>			
	Director y tutor	51,80 €/h	0,50 h	25,90
	Ingeniero Químico	31,00 €/h	1,50 h	46,50
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	0,50 h	11,70
	Precio N° 2.2:			84,10 €
2.3	Marcado y etiquetado			
	<u>Personal</u>			
	Ingeniero Químico	31,00 €/h	4,50 h	139,50
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	0,50 h	11,70
	<u>Materiales y equipos</u>			
	Hilo de pescar	0,50 €/u	1 u	0,50
	Rotulador	3,50 €/u	1 u	3,50
	Funda de plástico	0,05 €/u	6 u	0,30

	Lijas desbastadora (100, 220, 500 y 1000 mm)	0,35 €/u	4 u	1,40
	<u>Maquinaria</u>			
	Desbastadora Struers LaboPol-2	2,63 €/h	0,50 h	1,32
	Taladradora-Fresadora BF20 L Vario	0,37 €/h	4,5 h	1,67
	Precio N° 2.3:			159,89 €
2.4	Decapado y pesado			
	<u>Personal</u>			
	Director y tutor	51,80 €/h	0,10 h	5,18
	Ingeniero Químico	31,00 €/h	3,50 h	108,50
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	0,40 h	9,36
	<u>Materiales y equipos</u>			
	Solución de ácido sulfúrico 0.5 M	9,53 €/l	0,25 l	2,38
	Agua destilada	0,80 €/l	0,50 l	0,40
	<u>Maquinaria</u>			
	Estufa Carbonite 300 °C	0,29 €/h	3,00 h	0,87
	Balanza de precisión Kern	0,13 €/h	0,50 h	0,07
	Precio N° 2.4:			126,76 €
	TOTAL 2:			956,88 €

Tabla 2.2. Cuadro precio descompuesto preparación de las muestras para inmersión

N°	Concepto	Precio unitario	Cantidad	Coste total (€)
3.1	Perfilometría óptica			

	<u>Personal</u>			
	Ingeniero Químico	31,00 €/h	12,50 h	387,50
	Director y tutor	51,80 €/h	0,50 h	26,90
	<u>Maquinaria</u>			
	Perfilómetro Profilm 3D	3,49 €/h	13,00 h	45,37
	Precio N° 3.1:			459,77 €
3.2	Ángulo de contacto			
	<u>Personal</u>			
	Ingeniero Químico	31,00 €/h	16,00 h	496,00
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	2,00 h	46,80
	<u>Maquinaria</u>			
	Drop Shape Analyzers ADVANCE KRUSS	3,44 €/h	18,00 h	61,92
	Precio N° 3.2:			604,72 €
3.3	Microscopía óptica			
	<u>Personal</u>			
	Ingeniero Químico	31,00 €/h	3,00 h	93,00
	Director y tutor	51,80 €/h	2,00 h	103,60
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	1,00 h	23,40
	<u>Maquinaria</u>			
	Microscopio óptico NIKON modelo LV100	7,27 €/h	3,00 h	21,81
	Precio N° 3.3:			241,81 €
3.4	Microscopía electrónica de barrido			
	<u>Personal</u>			

	Ingeniero Químico	31,00 €/h	2,00 h	62,00
	Director y tutor	51,80 €/h	5,00 h	259,00
	<u>Maquinaria</u>			
	Microscopio de barrido electrónico de emisión de campo ZEISS modelo AURIAGA Compact	38,88 €/h	5,00 h	194,40
	Precio N° 3.4:			515,40 €
	TOTAL 3:			1.821,70 €

Tabla 2.3. Cuadro precio descompuesto caracterización superficial antes y después de la inmersión

N°	Concepto	Precio unitario	Cantidad	Coste total (€)
4.1	Preparación de los electrolitos			
	<u>Personal</u>			
	Ingeniero Químico	31,00 €/h	1,00 h	31,00
	Director y tutor	51,80 €/h	0,25 h	12,95
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	1,00 h	23,40
	<u>Materiales y equipos</u>			
	Solución de ácido sulfúrico 0.5 M	9,53 €/l	1,40 l	13,34
	Cloruro de sodio	7,60 €/l	1,50 l	11,40
	Peróxido de hidrógeno	0,95 €/l	0,15 l	0,14
	Vaso de precipitados 100 ml	3,00 €/u	6 u	18,00
	Probeta 100 ml	7,70 €/u	1 u	7,70
	Pipeta 10 ml	0,79 €/u	1 u	0,79
	Propipeta	5,59 €/u	1 u	5,59

	Cuentagotas	0,75 €/u	1 u	0,75
	Espátula de laboratorio	6,05 €/u	1 u	6,05
	Matraz aforado 250 ml	8,42 €/u	3 u	25,26
	Precio N° 4.1:			156,37 €
4.2	Inmersión de las muestras y seguimiento			
	<u>Personal</u>			
	Ingeniero Químico	31,00 €/h	1,00 h	31,00
	Precio N° 4.2:			31,00 €
4.3	Extracción y pesado de las muestras			
	<u>Personal</u>			
	Ingeniero Químico	31,00 €/h	1,00 h	31,00
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	0,50 h	11,70
	<u>Maquinaria</u>			
	Secadora	0,02 €/h	0,50 h	0,01
	Balanza de precisión Kern	0,13 €/h	0,50 h	0,07
	Precio N° 4.3:			42,78 €
	TOTAL 4:			230,15 €

Tabla 2.4. Cuadro precio descompuesto realización de la inmersión en los electrolitos y seguimiento

N°	Concepto	Precio unitario	Cantidad	Coste total (€)
5.1	Dimensionado			
	<u>Personal</u>			
	Ingeniero Químico	31,00 €/h	4,00 h	77,50
	<u>Materiales y equipos</u>			
	Probeta de Ti-CP 800 mm x 200 x 35 mm	31,40 €/kg	62,80 g	1,97

	Probeta de Ti-6Al-4V 800 mm x 200 x 35 mm	45,00 €/kg	65,08 g	2,93
	Probeta de Ti-15Mo-6Sn 500 mm x 150 x 50 mm	57,60 €/kg	77,88 g	4,49
	Rotulador	3,50 €/u	1 u	3,50
	Recipiente de vidrio	0,79 €/u	2 u	1,58
	<u>Maquinaria</u>			
	Cortadora de alta precisión Struers Secotom-15	2,37 €/h	4,00 h	9,48
	Precio N° 5.1:			101,45 €
5.2	Embutido, desbaste y pulido			
	<u>Personal</u>			
	Ingeniero Químico	31,00 €/h	3,00 h	93,00
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	9,00 h	210,60
	<u>Materiales y equipos</u>			
	Resina transparente	37,45 €/kg	180,00 g	6,74
	Lijas desbastadora (100, 220, 500 y 1000 mm)	0,35 €/u	4 u	1,40
	Paño MD Largo	0,15 €/u	1 u	0,15
	Paño MD Chem	0,21 €/u	1 u	0,21
	<u>Maquinaria</u>			
	Embutidora Struers modelo Citopress-1	2,80 €/h	5,00 h	14,00
	Desbastadora Struers LaboPol-2	2,63 €/h	3,00 h	7,89
	Pulidora Struers LaboPol-5	3,79 €/h	4,00 h	15,16

	Precio N° 5.2:			349,15 €
5.3	Desembutición de las muestras			
	<u>Personal</u>			
	Ingeniero Químico	31,00 €/h	4,00 h	124,00
	Precio N° 5.3:			124,00 €
5.4	Inmersión en baño de ultrasonidos			
	<u>Personal</u>			
	Ingeniero Químico	31,00 €/h	0,50 h	15,50
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	1,50 h	35,10
	<u>Materiales y equipos</u>			
	Disolución Acetona-Etanol	10,00 €/l	1,50 l	15,00
	<u>Maquinaria</u>			
	Limpiador ultrasónico Elmasonic S 30 H de ELMA	0,33 €/h	2,00 h	0,66
Precio N° 5.4:			66,26	
TOTAL 5:			640,86 €	

Tabla 2.5. Cuadro precio descompuesto preparación de las muestras para estudio electroquímico

N°	Concepto	Precio unitario	Cantidad	Coste total (€)
6.1	Calentamiento de la disolución de saliva			
	<u>Personal</u>			
	Ingeniero Químico	31,00 €/h	0,50 h	15,50
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	1,50 h	35,10
	<u>Materiales y equipos</u>			

	Saliva Ringer-Hartmann	6,00 €/l	1,20 l	7,20
	<u>Maquinaria</u>			
	Lámpara halógena	0,05	1,50 h	0,08
	Precio N° 6.1:			57,88 €
6.2	Estudio de la resistencia frente a la corrosión electroquímica			
	<u>Personal</u>			
	Ingeniero Químico	31,00 €/h	7,00 h	217,00
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	13,00 h	304,20
	<u>Materiales y equipos</u>			
	Disco de cobre	8,03 €/kg	0,20 kg	1,61
	Electrodo de Ag/AgCl	0,19 €/h	18,00 h	3,42
	Contraelectrodo de platino	0,14 €/h	18,00 h	2,52
	<u>Maquinaria</u>			
	Potenciostato PGSTAT 204 de AUTOLAB	5,20 €/h	18,00 h	93,60
	Multímetro digital E2373A de HP	0,06 €/h	0,20 h	0,02
	Ordenador R510V de Asus	0,07 €/h	18,00 h	1,26
	Precio N° 6.2:			623,63 €
	TOTAL 6:			681,51 €

Tabla 2.6. Cuadro precio descompuesto estudio de la resistencia frente a la corrosión electroquímica

N°	Concepto	Precio unitario	Cantidad	Coste total (€)
7.1	Redacción de los documentos del TFG			

	<u>Personal</u>			
	Ingeniero Químico	31,00 €/h	180,00 h	5.580,00
	Precio N° 7.1:			5.580,00 €
7.2	Revisión y corrección de los documentos del TFG			
	<u>Personal</u>			
	Ingeniero Químico	31,00 €/h	18,00 h	558,00
	Director y tutor	51,80 €/h	18,00 h	932,40
	Precio N° 7.2:			1.490,40 €
TOTAL 7:				7.070,40 €

Tabla 2.7. Cuadro precio descompuesto elaboración de los documentos del TFG

3. PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL Y DE EJECUCIÓN POR CONTRATA

Por último, en este apartado se ha calculado, en primer lugar, el presupuesto de ejecución material (PEM) a partir de la suma de los importes de los precios descompuestos, y en segundo lugar, el presupuesto de ejecución por contrata (PEC) a partir de la suma del PEM un 13% de gastos generales (GG), un 6% de beneficio industrial (BI), y luego un 21% de IVA. Todos estos cálculos se muestran en la Tabla 3.1:

Concepto	Importe (€)
1. Planificación del proyecto y revisión de literatura científica	536,60
2. Preparación de las muestras para inmersión	956,88
3. Caracterización superficial antes y después de la inmersión	1.821,70
4. Ensayo de corrosión por inmersión	230,15
5. Preparación de las muestras antes de la corrosión electroquímica	640,86
6. Ensayo de corrosión electroquímica	681,51
7. Elaboración de los documentos del TFG	7.070,40
PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL:	11.938,10
Gastos generales (13%)	1.551,95
Beneficio industrial (6%)	716,29
PEM + GG + BI:	14.206,34
IVA (21%)	2.983,33
PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN POR CONTRATA:	17.189,67

Tabla 3.1. Presupuesto de ejecución material y presupuesto de ejecución por contrata

Asciende el presupuesto de ejecución por contrata a la expresada cantidad de **DIECISIETE MIL CIENTO OCHENTA Y NUEVE EUROS CON SESENTA Y SIETE CÉNTIMOS.**