



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIERÍA
INDUSTRIAL VALENCIA

TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA EN TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES

ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES DE COLADA $TiNbCu$ Y $TiNbAg$ PARA USOS BIOMÉDICOS

AUTOR: IVÁN APARICIO FERNÁNDEZ

TUTORA: ELIZAVETA KLYATSKINA RUSINOVICH

Curso Académico: 2020-21

AGRADECIMIENTOS

A mi tutora, Elizaveta Klyatskina, que me ha ayudado y guiado en todo momento durante el transcurso de este, y siempre ha estado disponible para cualquier duda o problema que surgiera.

A Montserrat Haro y al resto de asistentes del laboratorio, que me han prestado una gran ayuda la realización de los ensayos, y han logrado que mis compañeros y yo disfrutáramos la experiencia de ir al trabajar con ellos.

A Vicente Amigó, que ha puesto todos sus conocimientos y consejos a nuestra disposición, y ha sido de inestimable ayuda.

A Emilio Francisco Segovia y María Vinogradova, que me han ayudado a comprender los fenómenos de la corrosión.

Y, por último, a todos los compañeros que he tenido la oportunidad de conocer durante la realización de este proyecto, y en especial a mi amigo Alejandro Velázquez, que siempre ha estado dispuesto a echarme una mano.

RESUMEN

Los grandes avances tecnológicos del siglo XX permitieron impulsar el desarrollo de nuevos materiales y dispositivos en diversos campos de la tecnología. Entre ellos destaca la medicina, siendo las áreas de medicina cardiovascular, reconstructiva y ortopédica donde el desarrollo para válvulas cardíacas, implantes dentales, espinales, prótesis totales y/o parciales, ha supuesto un gran avance en el ámbito social y económico. Los materiales metálicos han contribuido en gran medida a estos avances.

Hasta el siglo XVIII los materiales metálicos utilizados en implantes quirúrgicos eran fundamentalmente el oro y la plata, siendo en el siglo XIX cuando empezaron a utilizarse los aceros, y ya en este siglo aparecieron los aceros inoxidable, las aleaciones de cromo, cobalto y molibdeno, siendo en la década de los años 40 cuando se introdujeron el titanio y sus aleaciones en el campo de la medicina.

Su baja densidad, $4,7 \text{ g/cm}^3$ comparada con 7,9 del acero inoxidable AISI 316., 8,3 de la aleación CoCrMo y 9,2 de la CoNiCrMo, junto a sus buenas propiedades mecánicas y su excelente resistencia a la corrosión, hacen del titanio un biomaterial de sumo interés para su aplicación en implantes quirúrgicos.

En este trabajo se plantea el estudio las aleaciones de Ti-35Nb y el efecto de la adición de plata y de cobre en la aleación, fabricada por colada en vacío por arco eléctrico. Los elementos de aleación tales como niobio, cobre y plata permiten estabilizar la fase β de titanio y mejorar sus propiedades mecánicas. Este tipo de aleaciones podría ser un candidato idóneo para la fabricación de prótesis e implantes dado a su alta biocompatibilidad. Las aleaciones β de titanio son el foco de investigación en el ámbito biomédico, debido a su bajo módulo elástico, que solventa el problema de apantallamiento de tensiones. La plata es un elemento ampliamente utilizado en el campo de la medicina para evitar infecciones, por su conocida capacidad antibiótica. El fin principal del trabajo es comprobar la viabilidad de las nuevas aleaciones como implantes.

RESUM

Els grans avenços tecnològics de segle XX van permetre impulsar el desenvolupament de nous materials i dispositius en diversos camps de la tecnologia. Entre ells destaca la medicina, sent les àrees de medicina cardiovascular, reconstructiva i ortopèdica on el desenvolupament per a vàlvules cardíques, implants dentals, espinals, pròtesis totals i/o parcials, ha suposat un gran avanç en l'àmbit social i econòmic. Els materials metàl·lics han contribuït en gran mesura a aquests avanços.

Fins al segle XVIII els materials metàl·lics utilitzats en implants quirúrgics eren fonamentalment l'or i la plata, sent al segle XIX quan van començar a utilitzar-se els acers, i ja en aquest segle van aparèixer els acers inoxidables, aliatges de crom, cobalt i molibdè, sent en la dècada dels anys 40 quan es van introduir el titani i els seus aliatges en el camp de la medicina.

La seva baixa densitat, 4.7 g/cm^3 comparada amb 7,9 de l'acer inoxidable AISI 316, 8,3 de l'aliatge CoCrMo i 9.2 de la CoNiCrMo, al costat de les seves bones propietats mecàniques i la seva excel·lent resistència a la corrosió, fan d'el titani un biomaterial de gran interès per a la seva aplicació en implants quirúrgics.

En aquest treball es planteja l'estudi dels aliatges de Ti-35Nb i l'efecte de l'addició de plata i de niobi en l'aliatge, fabricada per colada en buit per arc elèctric. Els elements d'aliatge com ara niobi, niob i plata permeten establir la fase β de titani i millorar les seves propietats mecàniques. Aquest tipus d'aliatges podria ser candidat idoni per a la fabricació de pròtesis i implants donat a la seva alta biocompatibilitat. Els aliatges β de titani són el focus de recerca en l'àmbit biomèdic, a causa del seu baix mòdul elàstic, que soluciona el problema d'apantallament de tensions. La plata és un element àmpliament utilitzat en el camp de la medicina per evitar infeccions, per la seva coneguda capacitat antibiòtica. La fi principal de la feina és comprovar la viabilitat de les noves aliatges com implants.

ABSTRACT

The great technological advances of the 20th century made it possible to promote the development of new materials and devices in various fields of technology. Among them, medicine stands out, being the areas of cardiovascular, reconstructive and orthopedic medicine where the development of heart valves, dental implants, spinal, total and / or partial prostheses, has meant a great advance in the social and economic field. Metallic materials have contributed greatly to these advances.

Until the 18th century, the metallic materials used in surgical implants were mainly gold and silver, being in the 19th century when steels began to be used, and already in this century stainless steels, chromium, cobalt and molybdenum alloys appeared. being in the decade of the 40s when titanium and its alloys were introduced in the field of medicine.

Its low density, 4.7 g/cm^3 compared to 7.9 for AISI 316 stainless steel. 8.3 for CoCrMo alloy and 9.2 for CoNiCrMo, together with its good mechanical properties and excellent corrosion resistance, make titanium a biomaterial of great interest for its application in surgical implants.

In this work, the study of Ti-35Nb alloys and the effect of the addition of silver and copper in the alloy, manufactured by vacuum casting by electric arc, is proposed. Alloying elements such as niobium, copper and silver make it possible to stabilize the β titanium phase and improve its mechanical properties. This type of alloy could be an ideal candidate for the manufacture of prostheses and implants due to its high biocompatibility. The alloys β titanium are the focus of research in the biomedical field, due to their low elastic modulus, which solves the problem of voltage shielding. Silver is an element widely used in the field of medicine to prevent infections, due to its known antibiotic capacity. The main purpose of the work is to check the viability of the new alloys as implants.

DOCUMENTO I

MEMORIA

ÍNDICE

1. MOTIVACIÓN	11
2. OBJETIVOS	13
3. ANTECEDENTES CIENTÍFICOS	14
3.1. CONTEXTO HISTÓRICO	14
3.2. ESTRUCTURA CRISTALINA	16
3.3. ALEACIONES Ti-Nb y Ti-Nb-X	18
3.4. ADICIÓN DE Ag	20
3.5. ADICIÓN DE Cu	21
3.6. ALEACIONES POR COLADA	21
4. PLANIFICACIÓN	22
4.1. PREPARACIÓN Y DISTRIBUCIÓN DE LAS PROBETAS	23
4.2. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	24
4.3. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA	27
4.4. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA	29
5. MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS	31
5.1. PREPARACIÓN Y DISTRIBUCIÓN DE LAS PROBETAS	31
5.1.1. Fusión por colada	31
5.1.2. Mecanizado	33
5.1.2.1. Fresado	33
5.1.2.2. Corte	34
5.1.3. Preparación metalográfica	36
5.1.3.1. Embutición	36
5.1.3.2. Desbastado	36
5.1.3.3. Pulido	37
5.2. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	39
5.2.1. Ensayo de difracción de rayos X	39
5.2.2. Ensayo de microscopía óptica	39
5.2.3. Ensayo de microscopía electrónica de barrido (SEM)	40
5.3. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA	41
5.3.1. Estudio del comportamiento a flexión	41
5.3.2. Estudio de dureza y microdureza	42

5.3.2.1.	Estudio de dureza	42
5.3.2.2.	Estudio de microdureza	43
5.4.	CARACTERIZACIÓN QUÍMICA	44
5.4.1.	Estudio de resistencia a la corrosión	44
5.4.1.1.	OCP (Open Circuit Potential)	45
5.4.1.2.	Análisis de curvas potenciométricas (Voltmetría de barrido lineal, LSV)	45
5.4.1.3.	EIS (Electrochemical Impedance)	45
6.	RESULTADOS	46
6.1.	CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	46
6.1.1.	Ensayo de difracción de rayos X	46
6.1.2.	Ensayo de microscopía óptica	47
6.1.3.	Ensayo de microscopía electrónica de barrido (SEM)	49
6.2.	CARACTERIZACIÓN MECÁNICA	51
6.2.1.	Estudio del comportamiento a flexión	51
6.2.2.	Estudio de dureza y microdureza	52
6.2.2.1.	Estudio de dureza	52
6.2.2.2.	Estudio de microdureza	52
6.3.	CARACTERIZACIÓN QUÍMICA	53
6.3.1.	Estudio de resistencia a la corrosión	53
6.3.1.1.	OCP (Open Circuit Potential)	53
6.3.1.2.	Análisis de curvas potenciométricas (Voltmetría de barrido lineal, LSV)	54
6.3.1.3.	EIS (Electrochemical Impedance)	55
7.	CONCLUSIONES	57
8.	BIBLIOGRAFÍA	58

ÍNDICE DE TABLAS

3. ANTECEDENTES CIENTÍFICOS

Tabla 3.1. Comparación de las características del titanio con otros metales abundantes en la industria. 15

4. PLANIFICACIÓN

Tabla 4.1. Características por determinar con el ensayo LSV. 30

5. MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS

Tabla 5.1. Masa total de material de colada por muestra. 31

Tabla 5.2. N° de probetas por muestra. 34

Tabla 5.3. Medidas de probetas para ensayos de flexión a voladizo. 35

Tabla 5.4. Medidas de probetas para ensayos de corrosión. 36

6. RESULTADOS

Tabla 6.1. Índice de porosidad promedio. 47

Tabla 6.2. Porcentaje de masa total de cada elemento en la aleación de TiNb2Ag. 49

Tabla 6.3. Porcentaje de masa total de cada elemento en la aleación de TiNb4Ag. 50

Tabla 6.4. Porcentaje de masa total de cada elemento en la aleación de TiNb6Ag. 50

Tabla 6.5. Datos obtenidos tras el ensayo de dureza Rockwell. 52

Tabla 6.6. Datos obtenidos tras el ensayo de microdureza Vickers. 52

Tabla 6.7. Datos obtenidos con las curvas potenciodinámicas. 54

Tabla 6.8. Parámetros obtenidos en EIS Analyzer. 56

ÍNDICE DE FIGURAS

3. ANTECEDENTES CIENTÍFICOS

- Figura 3.1.** Comparativa de densidades de varios metales. 16
- Figura 3.2.** Estructura cristalina del titanio. (a) Titanio α : estructura hexagonal compacta, (b) Titanio β : estructura cúbica centrada en el cuerpo. 16
- Figura 3.3.** Diferentes tipos de diagramas de equilibrio de aleaciones de Ti. Aleación de Ti con un elementoneutral, α estabilizante, β estabilizante isomorfo y β estabilizante eutectoide, de izquierda a derecha. 17
- Figura 3.4.** Diagrama de fases de la aleación Ti-Nb. 19

4. PLANIFICACIÓN

- Figura 4.1.** Diagrama de la planificación. 22
- Figura 4.2.** Esquema del funcionamiento de un difractómetro de rayos X de geometría euleriana. 25
- Figura 4.3.** Imagen de un microscopio óptico. 25
- Figura 4.4.** Equipo de microscopía electrónica de barrido (SEM). 26
- Figura 4.5.** Máquina de ensayos de flexión a voladizo Shimadzu. 27
- Figura 4.6.** Máquina de ensayos de dureza Rockwell. 28

5. MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS

- Figura 5.1.** Imagen de horno de fundición por colada Edmund Bühler. 32
- Figura 5.2.** Imágenes de una muestra de Ti35NbXAg fresada por la parte superior para su buen agarre (izquierda), y de una fresadora (derecha). 34
- Figura 5.3.** Imágenes de una cortadora de diamante Struers Accutom10 (imagen izquierda), y de una muestra cortada transversalmente para ensayos mecánicos/microestructurales (imagen derecha, izquierda) y una cortada longitudinalmente para ensayos de corrosión (imagen derecha, derecha). 35
- Figura 5.4.** Esquema del proceso de embutición. 36
- Figura 5.5.** Esquema del proceso de desbastado. 37
- Figura 5.6.** Esquema del proceso del primer pulido. 37
- Figura 5.7.** Esquema del proceso del segundo pulido. 38
- Figura 5.8.** Muestras de Ti35NbXAg con superficie de pulido espejo. 38
- Figura 5.9.** Representación esquemática de la Ley de Bragg. 39
- Figura 5.10.** Ácido Kroll. 40
- Figura 5.11.** Máquina de ensayos a voladizo Shimadzu. 41
- Figura 5.12.** Esquema del ensayo de flexión a voladizo. 42
- Figura 5.13.** Esquema del estudio de dureza. 43
- Figura 5.14.** Equipo de ensayo Vickers. 43
- Figura 5.15.** Máquina de ultrasonido, etanol y acetona. 44
- Figura 5.16.** Saliva artificial Ringer-Hartmann. 44
- Figura 5.17.** Equipo de ensayo de resistencia a corrosión. 45

6. RESULTADOS

- Figura 6.1.** Difractograma del ensayo de rayos X para las muestras de Ti35NbXAg. 46
- Figura 6.2.** Imagen de muestra Ti35Nb6Ag obtenida por colada y atacada químicamente, a 50x aumentos. 47
- Figura 6.3.** Imagen de muestra Ti35NbXCu obtenida por colada y atacada químicamente, a 50x aumentos. 48
- Figura 6.4.** Imagen a 50x aumentos (izquierda) y a 250x aumentos (derecha) de la superficie exterior de la muestra de Ti35Nb2Ag, a escala de 100 μm . 49

Figura 6.5. <i>Imagen del espectro de la muestra de TiNb2Ag.</i>	49
Figura 6.6. <i>Imagen del espectro de la muestra de TiNb4Ag.</i>	50
Figura 6.7. <i>Imagen del espectro de la muestra de TiNb6Ag.</i>	50
Figura 6.8. <i>Diagrama comparativo del comportamiento a flexión en voladizo de las diferentes muestras.</i>	51
Figura 6.9. <i>Comparación de las curvas OCP de las aleaciones de Ti35NbXAg.</i>	53
Figura 6.10. <i>Comparación de curvas potenciodinámicas de las aleaciones de Ti35NbXAg.</i>	54
Figura 6.11 <i>Diagramas de Nyquist de las aleaciones estudiadas.</i>	55
Figura 6.12. <i>Diagramas de Bode de las aleaciones estudiadas.</i>	56

1. MOTIVACIÓN

En un sentido amplio, los biomateriales serían materiales diseñados para actuar con sistemas biológicos con el fin de evaluar, tratar, aumentar o reemplazar algún tejido, órgano o función del cuerpo.

Los biomateriales están destinados a la fabricación de componentes, piezas o aparatos y sistemas médicos para su aplicación en seres vivos, por lo que deben ser biocompatibles [1]. Se llaman bioinertes los que tienen una influencia nula o muy pequeña en los tejidos vivos que los rodean, mientras que son bioactivos los que pueden enlazarse a los tejidos óseos vivos. Asimismo, los biomateriales pueden ser de origen artificial (metales, cerámicas, polímeros) o biológico (colágeno, quitina, etc.).

En el ámbito industrial se suelen utilizar metales para los implantes. A pesar de la gran cantidad de material metálico del que se dispone, solamente los aceros inoxidable, aleaciones de cobalto-cromo y aleaciones de titanio han demostrado unos buenos resultados a largo plazo en dichos implantes.

El estudio de las propiedades de la aleación que se va a emplear en el implante, tales como el módulo de elasticidad, la ductilidad, la resistencia a corrosión, flexión y tracción, así como la toxicidad, es de vital importancia para la selección de dicho material que estará en contacto permanente con el tejido del cuerpo humano [2][3].

Es bien conocido el protagonismo que han adquirido el titanio y sus aleaciones en la biomedicina, especialmente para los implantes dentales y ortopédicos. Esto se debe a sus excelentes propiedades mecánicas, a su alta resistencia a la corrosión y a su buena biocompatibilidad [2][3]. Así pues, su baja densidad en comparación a otros materiales como el acero inoxidable o el cobalto convierte al titanio en la mejor opción a largo plazo.

Actualmente se utilizan en mayor medida el titanio puro, también conocido como titanio comercial puro, y la aleación Ti-6Al-4V. Esta aleación, que contiene fases $\alpha + \beta$, posee una buena resistencia a la corrosión y excelentes propiedades mecánicas. Sin embargo, recientemente se ha descubierto una alta toxicidad debido a la presencia de vanadio, por lo que se ha comenzado a trabajar con otros tipos de aleaciones tales como Ti6Al7Nb y Ti5Al2.5Fe [2].

Por otra parte, también se ha descubierto que el aluminio, vanadio y hierro son citotóxicos, lo que ha derivado en el estudio de posibles sustitutos no tóxicos tales como el niobio, molibdeno, plata, cobre o estaño [2].

Como resultado, se han comenzado a emplear aleaciones tipo β . Se tiene pues una aleación compuesta por materiales menos tóxicos, con mejor resistencia a la corrosión y un módulo de elasticidad inferior al de las aleaciones $\alpha + \beta$.

Cabe destacar la importancia de que el módulo de elasticidad de la aleación en cuestión sea lo más próximo posible al del hueso, ya que de esta manera se reduce la concentración de tensiones que se produce en la unión entre el hueso y el implante [2][3]. Una elevada disparidad entre los respectivos módulos de Young puede generar un apantallamiento de tensiones. Este fenómeno se produce cuando el módulo de elasticidad del metal del implante es mucho mayor que el del hueso, lo que provoca que el primero soporte la mayor parte de la carga tensional, quedando el hueso encargado de soportar cargas mucho menores de las que debería soportar desde el punto de vista fisiológico. En consecuencia, la transmisión de tensiones entre metal y hueso no es correcta, lo que finalmente acabará provocando el fracaso de la unión y un eventual colapso del conjunto que puede derivar en la fractura de alguno de los componentes.

En conclusión, para el correcto diseño del potencial implante se han de tener en cuenta diversos factores como la semejanza de módulos de elasticidad hueso – metal, y la eliminación de la toxicidad que puedan generar los distintos tipos de aleaciones, así como las propiedades mecánicas, químicas y microestructurales propias de dichas aleaciones.

2. OBJETIVOS

El objetivo del presente proyecto consiste en el estudio y caracterización de las aleaciones de Ti35NbXAg y Ti35NbXCu obtenidas por colada para su posterior aplicación en el ámbito de la biomedicina.

Para cumplirlo, se han establecido unas pautas a cumplir durante el transcurso del proyecto. A saber:

1. Definición de la metodología a emplear y planificación de los ensayos.
2. Obtención de las muestras de Ti35NbXAg y Ti35NbXCu a partir de material de colada.
3. Preparado de las muestras de Ti35NbXAg y Ti35NbXCu para el posterior estudio microestructural.
4. Mecanizado (Fresado y cortado) de las muestras de Ti35NbXAg y Ti35NbXCu para el posterior estudio mecánico.
5. Estudio de las características mecánicas y resistentes de las muestras de Ti35NbXAg y Ti35NbXCu mediante ensayos de flexión, dureza y microdureza.
6. Estudio de las características microestructurales de las muestras de Ti35NbXAg y Ti35NbXCu mediante ensayos de microscopía electrónica y DRX.
7. Estudio del comportamiento electroquímico y químico de las muestras de Ti35NbXAg para estudiar su resistencia a corrosión.

3. ANTECEDENTES CIENTÍFICOS

3.1. CONTEXTO HISTÓRICO

El primer registro escrito de una aplicación de metal en un procedimiento quirúrgico es del año 1565. Sin embargo, hasta que se desarrolló la técnica quirúrgica aséptica de Lister en la década de 1860, diversos dispositivos metálicos como alambres y clavos construidos con hierro, oro, plata, platino, etc., y los trasplantes de tejidos no tuvieron mucho éxito, principalmente debido a las infecciones que se producían tras su implantación. El uso de aleaciones en los implantes quirúrgicos es un desarrollo relativamente moderno, que se remonta a un siglo atrás [5]. Se descubrió que las primeras fórmulas de acero se degradaban rápidamente en el entorno fisiológico y también producían efectos adversos. La primera aleación metálica desarrollada específicamente para uso humano fue el "acero al vanadio" a principios del siglo XX. Los primeros implantes que tuvieron éxito fueron las placas óseas, introducidas a principios del siglo XX para estabilizar las fracturas óseas y acelerar su curación. Ya en los primeros implantes de placas óseas, los cirujanos identificaron materiales y problemas que daban lugar a una pérdida prematura de la función del implante, evidenciada por los fallos mecánicos, la corrosión y la escasa biocompatibilidad. El diseño, la selección de materiales y la biocompatibilidad siguen siendo las tres cuestiones críticas en los implantes y dispositivos biomédicos actuales.

Durante el siglo XX (a mediados de la década de 1920) se desarrolló el acero inoxidable tipo 316, que resultó ser más fuerte que las aleaciones anteriores y tener mayor resistencia a la corrosión en los fluidos corporales. En la década de 1930, se desarrollaron aleaciones de cobalto-cromo (CoCr) para la industria aeroespacial y se descubrió que tenían características superiores al acero para muchas aplicaciones protésicas. A mediados del siglo XX se utilizaron implantes de titanio puro, que tienen una excelente biocompatibilidad, y en las décadas siguientes se desarrollaron aleaciones de Ti con características mecánicas superiores al metal puro para la cirugía ortopédica.

En cuanto a este último elemento, objeto de estudio de este proyecto, se trata del elemento químico de número atómico 22 situado en el grupo 4 (IVb) de la tabla periódica. Es un metal de color gris plateado. Así pues, es un metal estructural ligero, de alta resistencia y excelente resistencia a corrosión, y se utiliza en forma de aleación para diversas aplicaciones, véase la aeronáutica o la biomedicina.

Es el noveno elemento más abundante en la corteza terrestre. Sin embargo, su obtención es bastante costosa debido a que nunca se encuentra en estado puro en la naturaleza, lo que requiere un tratamiento previo en el que se debe vigilar su elevada reactividad con el oxígeno,

haciendo de este proceso uno no precisamente económico [4]. El titanio está presente en forma de óxidos en la escoria de ciertos minerales de hierro, así como en las cenizas de casi todos los seres vivos. Por otra parte, los minerales que contienen mayor concentración de titanio son la ilmenita ($\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$) y el rutilo (TiO_2).

El químico y mineralogista inglés William Gregor descubrió en el año 1791 en Cornwall, Inglaterra, un compuesto de titanio y oxígeno (1791). Cuatro años después, el químico prusiano Martin Heinrich Klaproth lo redescubrió de forma independiente (1795), siendo este último el encargado de darle nombre.

Los procesos conocidos en la actualidad para extraer el titanio de sus diversos minerales son bastante costosos. Resulta imposible reducir el mineral calentándolo con carbono (como en la fundición del hierro) porque el titanio se combina con el carbono para producir carburo de titanio.

En lo que concierne al campo de la medicina, no fue hasta la década de los años 40 en que se comenzaron a sustituir los aceros inoxidable y las aleaciones de cromo, cobalto y molibdeno por las aleaciones de titanio. Se llegaron a observar las excelentes propiedades químicas y mecánicas del susodicho material, así como una buena biocompatibilidad. En la tabla 3.1 se comparan las propiedades del titanio con otros metales comunes en la industria:

	Titanio (Ti)	Aluminio (Al)	Níquel (Ni)	Hierro (Fe)
Temperatura de fusión [$^{\circ}\text{C}$]	1668	660	1455	1538
Estructura cristalina	bcc \rightarrow hex	fcc	fcc	fcc \rightarrow bcc
Densidad [g/cm^3]	4,506	2,710	8,900	7,874
Resistencia a la corrosión	muy alta	alta	media	baja
Reactividad con el oxígeno	muy alta	alta	baja	baja
Precio	muy alto	medio	alta	bajo

Tabla 3.1. Comparación de las características del titanio con otros metales abundantes en la industria [6].

En dicha tabla se pueden apreciar las excelentes propiedades mecánicas respecto al resto de materiales. Sin embargo, posee algunos inconvenientes tales como su precio o su reactividad al oxígeno. En cuanto a esta última característica, resulta ser la causante de la extraordinaria resistencia a la corrosión propia del titanio. Esto se debe a que cuando el metal se pone en contacto con el oxígeno se crea una superficie adherida a la pieza de TiO_2 , generando así una elevada resistencia a la corrosión y a la contaminación en ambientes hostiles.

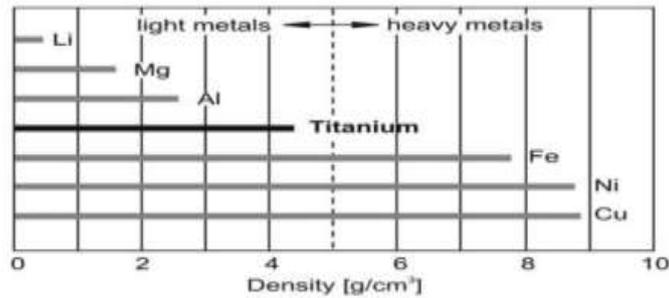


Figura 3.1. Comparativa de densidades de varios metales [6].

3.2. ESTRUCTURA CRISTALINA

La obtención del titanio totalmente puro es muy complicada debido a su alta reactividad con el oxígeno. Es por esto por lo que en la industria se conoce como titanio comercial puro (Ti CP) al que contiene entre un 98,6% y 99,5% de peso total de titanio.

El titanio puro previamente mencionado tiene una estructura cristalina hexagonal compacta (HC), denominada fase α , se transforma en una estructura cristalina cúbica centrada en cuerpo (BCC) denominada β , tras presentarse una transformación alotrópica cuando el titanio supera los 882°C. Finalmente se mantiene dicha fase hasta la temperatura de fusión (1668°C).

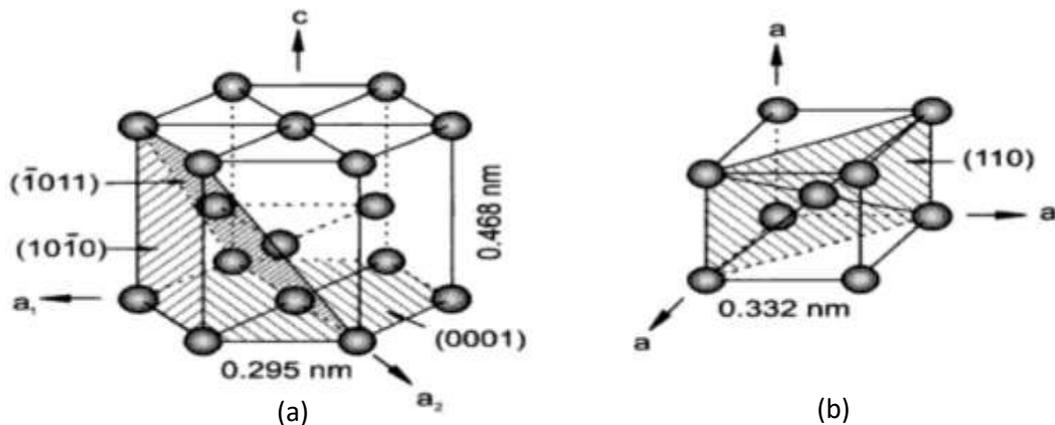


Figura 3.2. Estructura cristalina del titanio. (a) Titanio α : estructura hexagonal compacta, (b) Titanio β : estructura cúbica centrada en el cuerpo [10].

Las aleaciones en fase β por su parte, son de gran interés para aplicaciones protésicas debido a su bajo módulo elástico, lo que favorece una transmisión de tensiones homogénea entre implante y hueso.

Hay cuatro tipos de elementos en las aleaciones de titanio capaces de provocar un cambio de fase a temperatura ambiente:

- α – estabilizadores (Al y O₂)
- β – isomorfos (V y Mo) \longrightarrow Mejoran poder β estabilizante.
- β – eutectoides (Fe y Mn) \longrightarrow Mejoran poder β estabilizante.
- Neutros (Zn y Sn)

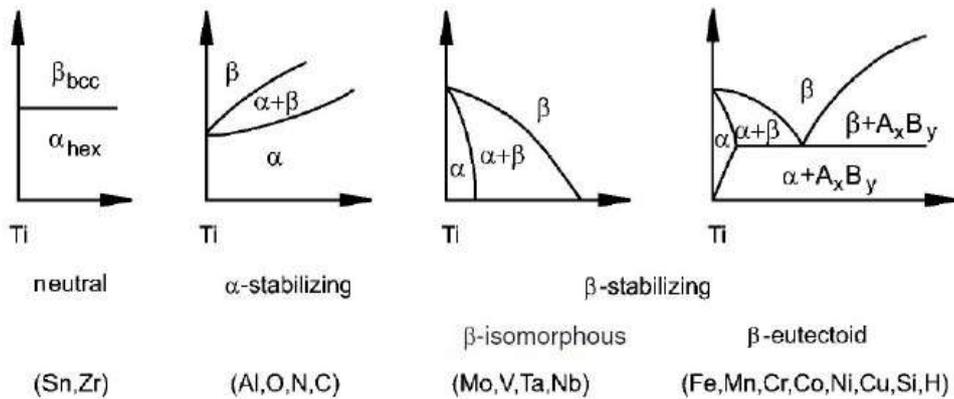


Figura 3.3. Diferentes tipos de diagramas de equilibrio de aleaciones de Ti. Aleación de Ti con un elemento neutral, α estabilizante, β estabilizante isomorfo y β estabilizante eutectoide, de izquierda a derecha [7].

Aleaciones en fase α

Las aleaciones en fase α o cuasi α , poseen una gran resistencia a la corrosión y a la oxidación incluso a elevadas temperaturas. Algunas de ellas retienen la ductilidad en condiciones criogénicas. Estas aleaciones no se pueden endurecer mediante tratamientos térmicos, por lo que son utilizadas normalmente en estado de recocido. Destaca su elevada resistencia a tracción (entre 540 y 930 MPa) y su buen comportamiento frente a fluencia.

Por otra parte, al producirse un enfriamiento rápido de la fase β desde alta temperatura, el material entra en una fase en la que llega a endurecerse drásticamente, adquiriendo una gran fragilidad en el proceso. Se trata de la fase martensítica α' . Esta puede existir en forma de listones, únicamente en titanio con una pureza muy elevada o en aleaciones con una alta temperatura de transformación martensítica (M_s), o bien en forma acicular, en aleaciones con gran cantidad de elemento de aleación. Su estructura cristalina es HCP y presenta valores de dureza y módulo elástico similares a los de la fase α .

Finalmente, al producirse un incremento de la cantidad de elementos de aleación, se producirá una fase martensítica α'' de estructura cristalina ortorrómbica, de forma acicular, y con dureza y módulo elástico muy inferiores a los de α' e incluso β [8].

Aleaciones en fase β

Como se ha indicado anteriormente, los elementos más convenientes para la obtención de aleaciones β -Ti son aquellos que presentan un mayor poder β estabilizante. Sin embargo, es importante tener en cuenta también la biocompatibilidad de la aleación. El éxito de la operación depende de la reacción del cuerpo al implante, la cual nos indica cuan biocompatible resulta ser un determinado biomaterial. Conocer el efecto directo de los elementos de aleación es de gran importancia, dado que una mala resistencia a corrosión y al desgaste de un implante puede provocar una liberación de iones metálicos en el cuerpo humano, lo que puede provocar reacciones inflamatorias, alérgicas y tóxicas.

Otra característica importante es la rugosidad superficial, factor decisivo en la corrosión. Cuanto mayor sea esta, mayor será el área funcional del implante, lo que aumenta la potencial cantidad de corrosión que puede sufrir este último. Por lo tanto, es imprescindible un buen acabado superficial del implante para subsanar este problema [9].

Aleaciones en fase $\alpha+\beta$

Las aleaciones $\alpha+\beta$ contienen estabilizadores tanto α como β . Tras el tratamiento térmico, estas aleaciones retienen más fase β que las aleaciones cuasi α . La aleación de titanio más conocida en la industria (Ti6Al4V), de la que se ha hecho mención anteriormente [10], presenta una microestructura bifásica $\alpha+\beta$. En este caso, se puede incrementar la resistencia a tracción entre y 30 y 50% respecto a la resistencia en estado de recocido mediante una serie de tratamientos térmicos.

3.3. ALEACIONES Ti-Nb y Ti-Nb-X

Las aleaciones Ti-Nb son aquellas en las que el elemento de aleación β estabilizante principal es el Nb. Se trata de un elemento de biocompatibilidad excepcional. Así pues, es completamente soluble en Ti como demuestra su diagrama de fases que se puede observar en la figura 3.4:

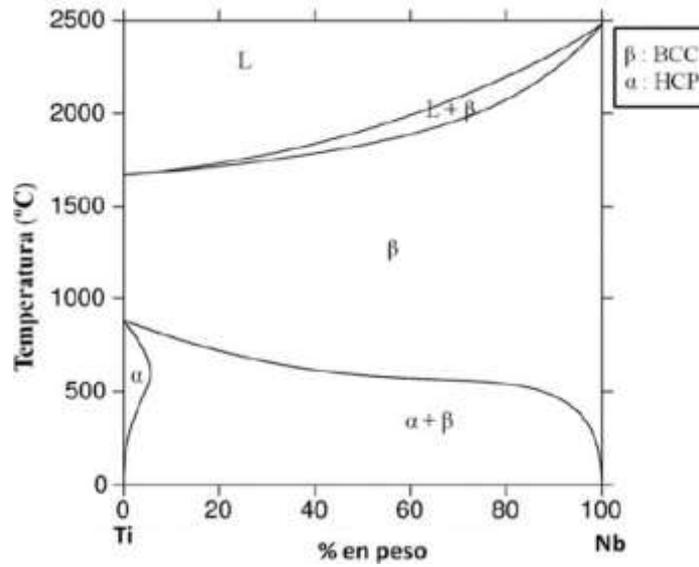


Figura 3.4. Diagrama de fases de la aleación Ti-Nb [4].

Las aleaciones binarias de Ti-Nb con las que se ha trabajado poseen un 35% de contenido de Nb. Es sabido que las propiedades de las aleaciones dependen de su estructura cristalográfica, factor estrechamente relacionado con la cantidad de Nb que contienen las aleaciones.

Las aleaciones con contenido de Nb menor o igual al 15% del peso total (%w.t.) presentan una estructura martensítica de forma acicular, predominantemente de fase hexagonal α' . En las aleaciones que contenían entre un (17,5 – 25) %w.t. de Nb predomina una fase ortorrómbica α'' . Así pues, a contenidos mayores del 30 %w.t. de Nb, la fase β de estructura equiaxial se retiene prácticamente en la totalidad de la microestructura de la aleación. Como la adición de Nb fomenta la formación de la fase β se concluye en que el módulo elástico de la aleación se reduce cuanto más Nb se añade [11].

El tratamiento térmico aplicado es también de vital importancia para controlar las características mecánicas de la aleación. El buen uso de estos tratamientos con su respectivo control de enfriamiento puede dar lugar a unos módulos de elasticidad similares a los del hueso. Hay que evitar por su parte una velocidad de enfriamiento excesivamente rápida que pueda provocar la formación de fases martensíticas indeseadas que puedan poner en compromiso la ductilidad de la aleación [12].

Por otra parte, se suelen añadir otros elementos en pequeñas cantidades a las aleaciones β de Ti-Nb, con el fin de adquirir o mejorar algunas propiedades determinadas de la aleación.

A continuación, se estudiarán los dos distintos casos en los que se le han añadido elementos de aleación adicionales a dichas muestras, generalmente en una proporción del 2, 4 y 6 %w.t. de la aleación.

3.4. ADICIÓN DE Ag

Al emplear implantes, se puede dar el caso de que haya una gran variedad de afecciones que puedan comprometer el bienestar del paciente y la efectividad de la prótesis. Uno de los mayores problemas que presentan las aleaciones empleadas en los implantes dentales es la periimplantitis. Esta dolencia es una de las causas más comunes de fallos de integración en el implante, y supone una gran molestia para el paciente [14,15]. Estas infecciones son a su vez el resultado de la adhesión de biopelículas de bacterias en la superficie del implante, lo que puede llegar a obstruir la respuesta inmunitaria del organismo y dificultar la osteointegración del implante [16].

Esta es una de las razones por las que resulta de gran interés la adición de agentes antibacterianos a las aleaciones β Ti empleadas en periodoncia, manteniendo a su vez las propiedades de dichas aleaciones [17].

Se ha trabajado con una gran variedad de agentes antibióticos de los implantes de Ti para así poder evitar la posible formación de las biopelículas bacterianas. Un ejemplo sería el conjunto de agentes antibacterianos de origen orgánico, tales como el quitosano o la gentamicina [18]. Así pues, también se ha trabajado con agentes inorgánicos, tales como los iones de Ag [19], Cu [20] y F. Son estos últimos agentes los verdaderamente prometedores para reducir la adhesión de biopelículas bacterianas, debido a sus excelentes capacidades antibacterianas, y al gran abanico de posibilidades que cualquier tipo de aleación puede llegar a ofrecer.

Aunque la adición de Cu (explicada en el siguiente apartado) ha sido ampliamente contrastada, es el Ag el elemento con mayor potencial en el campo de la biomedicina, debido a sus excepcionales aptitudes como agente antibacteriano. Se ha demostrado que una adecuada concentración de Ag puede reducir en gran medida la adherencia y colonización bacteriana en la superficie de los implantes. Así pues, no presenta efectos negativos notables sobre el desarrollo de células humanas [21,22].

Se ha demostrado que un contenido en Ag mayor al 3 w.t% proporciona una fuerte actividad antibacteriana contra diversos tipos de bacterias. Así pues, también se ha observado que, a medida que aumenta el contenido en Ag, la resistencia a corrosión de la aleación mejora. Sin embargo, esto supone también una disminución gradual de las propiedades mecánicas de esta [23]. Efectivamente, aun siendo un 10 w.t% el porcentaje de Ag en la aleación que ofrece las mejores propiedades mecánicas [24], es importante destacar el gran inconveniente de aleaciones binarias como la de Ti-Ag: su módulo elástico. Al no tratarse el Ag de un elemento β estabilizante, la aleación Ti-Ag presenta principalmente una fase α [23]. Esto ha llevado a los investigadores a estudiar otras posibles técnicas para aprovechar adecuadamente el Ag como elemento antibacteriano.

La solución más efectiva consiste en añadir un elemento β estabilizante de alta biocompatibilidad, como el Nb, ya explicado en el apartado anterior, con la adición de un pequeño porcentaje w.t%

de Ag para mejorar el comportamiento antibacteriano de la aleación. De esta manera, se obtiene una aleación que no solo cumple las expectativas explicadas anteriormente, sino que además es capaz de mantener unas características mecánicas muy próximas a las del hueso humano.

3.5. ADICIÓN DE Cu

Como se ha explicado en el apartado anterior, los agentes inorgánicos son los más efectivos para reducir la adhesión de biopelículas bacterianas en la superficie del implante.

Uno de los elementos más ampliamente usados en este ámbito es el Cu. Se trata de un agente bactericida contrastado, por lo que ha sido objeto de diversos estudios cuyo fin es implementar el Cu en aleaciones para así poder mejorar sus capacidades antibacterianas, sobre todo en aceros inoxidables [26].

La adición de Cu supone pues la adquisición de una capacidad antibacteriana potente y duradera [25].

Sin embargo, el Cu presenta un cierto nivel de citotoxicidad sobre las células humanas. Así pues, es propenso a la corrosión [27]. Es por esta razón por la que el Ag es un elemento mayormente usado como agente antibacteriano, y por la que se le ha dado un mayor protagonismo a este último elemento en el presente proyecto.

3.6. ALEACIONES POR COLADA

Las muestras con las que se ha trabajado en este proyecto se han obtenido por fusión de colada mediante un horno al que se le aplica el vacío. Dichas muestras presentan una porosidad realmente reducida en comparación con las que se hubieran obtenido por sinterización de polvos, debido a que, al fundir el metal, su microestructura se ve sometida a un proceso de homogeneización de la aleación, reduciéndose así la porosidad. De esta manera, se obtiene un material con propiedades mecánicas generalmente superiores, como, por ejemplo, una elevada ductilidad.

Por otra parte, tal y como se explicó en el apartado 3.1., el titanio se trata de un elemento con una muy elevada reactividad al oxígeno, lo que provoca la generación de una fina capa de óxido de titanio en la superficie que le proporciona su excelente resistencia a la corrosión. Sin embargo, un exceso de oxidación podría comprometer el buen rendimiento de la aleación, por lo que es necesario crear una atmósfera inerte y libre de oxígeno para evitar dicho exceso.

4. PLANIFICACIÓN



Figura 4.1. Diagrama de la planificación

En el presente proyecto se han realizado una serie de procesos mediante los cuales se han caracterizado de manera microestructural, mecánica y química las aleaciones en cuestión (Ti35NbXAg y Ti35NbXCu), para todas las muestras según la cantidad de contenido de Ag o Cu.

En primer lugar, se han preparado las probetas necesarias para cada uno de los ensayos con las proporciones adecuadas según la norma. También se tendrá en cuenta el acabado superficial según los requisitos de cada ensayo.

Una vez preparadas las probetas, se han realizado los siguientes ensayos de caracterización:

- **Microestructural:** Estudio de las fases presentes en el material y estructura cristalina.
- **Mecánica:** Ensayos de flexión a voladizo, dureza y microdureza.
- **Química:** Estudio de la resistencia a corrosión.

4.1. PREPARACIÓN Y DISTRIBUCIÓN DE LAS PROBETAS

4.1.1. FUSIÓN POR COLADA

El material de partida consiste en una serie de probetas obtenidas por compactación de polvos y ya sinterizadas. Por ende, en este proyecto se ha omitido el paso de la compactación y sinterización de polvos, al disponer de antemano del material necesario para el posterior procedimiento.

El proceso de fusión por colada consiste en la fusión de una determinada cantidad de material de la aleación en cuestión mediante un horno de vacío, para finalmente obtener una muestra de esta última, con forma de gota y homogénea. A partir de dicha muestra continuará el resto del proceso de preparación de las probetas.

4.1.2. MECANIZADO

El mecanizado tiene como objetivo obtener las probetas con geometría y proporciones aptas para el ensayo en cuestión. A partir de las muestras obtenidas por colada, se realizarán operaciones de fresado y cortado para conseguir unas probetas adecuadas para los ensayos correspondientes. En este proyecto se han realizado dos tipos de operaciones de mecanizado. A saber:

- **Fresado:** El fresado resulta ser una operación previa indispensable para el posterior corte de las probetas obtenidas por colada, ya que es necesario conseguir una superficie lisa por donde la pinza de la cortadora pueda agarrar. Así pues, es necesario fresar la superficie por donde se va a iniciar el corte para así evitar que se doble el disco hasta su fractura.

- **Corte:** Para el corte de la muestra obtenida por material de colada se procederá con una cortadora de diamante Struers Accutom10. Se realizará un tipo de corte determinado según el tipo de ensayo:
 - 1) Ensayos microestructurales/mecánicos: Corte transversal.
 - 2) Corrosión: Corte longitudinal.

4.1.3. PREPARACIÓN METALGRÁFICA

Para la caracterización microestructural de la aleación, se precisa de una preparación metalográfica convencional, que consta de los siguientes subprocesos:

- Embutición
- Desbaste
- Pulido

El objetivo de este proceso consiste en obtener una superficie espejo en las muestras tratadas.

Los ensayos que requieren una preparación metalográfica son los siguientes:

- Microscopía óptica
- DRX
- Microdureza (Ensayo mecánico)

4.2. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

El objetivo de la caracterización microestructural del material consiste en estudiar las fases que lo componen y su orientación cristalina y la distribución de éstas, así como los tipos y morfología de grano, composición química y heterogeneidades que puedan registrarse en algunas de las características mencionadas.

4.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El objetivo del ensayo de difracción de rayos X consiste en el estudio de las fases en las aleaciones tanto en estado de colada como de deformación plástica, que dependen del ángulo y la intensidad de refracción.

Para este ensayo se empleará un difractógrafo de rayos X que hará un barrido de 30° a 90° en la dirección del haz, a una velocidad de 0,02° cada 5s.

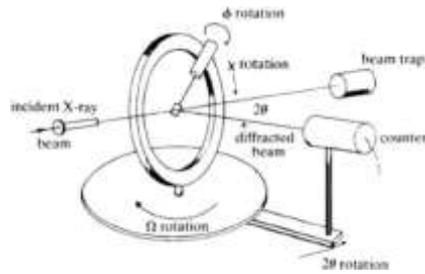


Figura 4.2. Esquema del funcionamiento de un difractómetro de rayos X de geometría euleriana [28].

4.2.2. MICROSCOPIA ÓPTICA

Se realizará un ensayo de microscopía óptica de luz reflejada. Al tratarse el objeto de estudio de un material opaco, solo se puede analizar la superficie de este. Este ensayo tiene como objetivo determinar el aspecto morfológico de los granos, la distribución de fases, el tamaño y la forma en que se encuentran en las muestras.



Figura 4.3. Imagen de un microscopio óptico [29].

4.2.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite producir imágenes de una resolución de hasta $0.01 \mu\text{m}$ (frente a los 2000 aumentos que puede alcanzar la microscopía óptica como máximo), mediante el uso de las interacciones electrón-material.

El equipo dispone de un filamento que genera un haz de electrones para iluminar la muestra. Después, varios detectores se encargarán de recoger los electrones generados en la interacción con la superficie, dando como resultado una imagen que refleja las características de esta última.

En cuanto a los detectores a utilizar en el ensayo, se han tenido en cuenta la distribución de fases y el tamaño y forma de grano. A continuación, se describirán las características de cada uno:

- **Detector de electrones retrodispersados (BSE, Backscattered Electron Detector):** Genera una imagen de la superficie sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes. De esta manera, permite diferenciar varios tonos de gris en función de la presencia de una o varias fases con distintos elementos.
- **Detector de rayos X (EDS, Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy):** Capta los rayos X procedentes de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones emitido por la muestra. Como la energía de cada fotón procedente de los rayos X es diferente para cada elemento, se puede obtener de esta manera información sobre las distintas áreas de la superficie del material, así como su composición química y la distribución de los elementos. Con este método se realizarán pues diversos mapeos que detallarán la distribución de los elementos en la muestra. Por otra parte, permitirá obtener una serie de espectros en los que se podrá comprobar el porcentaje de presencia de cada uno de los elementos de la aleación.
- **Detector de electrones retrodispersados difractados (EBSD, Electron Back Scattering Diffraction Detector):** En este caso solo se reciben los electrones difractados por la superficie que cumplen la Ley de Bragg, explicada en mayor detalle en el próximo documento. Esta señal proporciona información sobre la estructura cristalina.



Figura 4.4. Equipo de microscopía electrónica de barrido (SEM) [29].

4.3. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

El objetivo de estos ensayos consiste en obtener las propiedades mecánicas del material mediante el estudio del efecto de la deformación plástica sobre este. En este proyecto se han desarrollado los siguientes procesos:

- Estudio de flexión en voladizo
- Estudio de dureza (Rockwell)
- Estudio de microdureza (Vickers)

El resto de los ensayos correspondientes a esta etapa, véase el ensayo de tracción y el de la caracterización no destructiva del módulo de elasticidad, no han sido realizados debido a la cantidad de material insuficiente del que se disponía.

4.3.1. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO A FLEXIÓN

El ensayo de flexión en voladizo consiste en la aplicación de una fuerza determinada sobre el extremo de una probeta sujeta en el otro extremo.

El objetivo del análisis consiste en estudiar la relación Tensión – Desplazamiento relativo, mediante la observación de una curva que muestra finalmente el punto de rotura de la probeta en cuestión.



Figura 4.5. Máquina de ensayos de flexión a voladizo Shimadzu.

4.3.2. ESTUDIO DE DUREZA Y MICRODUREZA

Los ensayos de dureza permiten analizar la influencia de la disolución de los elementos de aleación en las fases que pueda presentar esta, así como en la microestructura que presente la aleación con el grado de deformación plástica. Así pues, se puede estudiar también el comportamiento a compresión superficial.

- Dureza

En el ensayo de dureza HR15T-147N (Rockwell) se utiliza un penetrador de diamante en forma de cono, que aplica una fuerza de 60 kgf sobre la muestra en cuestión.



Figura 4.6. Máquina de ensayos de dureza Rockwell

- Microdureza

Por otra parte, para el ensayo de microdureza (Vickers), se empleará un programa asistido por ordenador, con el que se irá desplazando el cursor sobre la imagen ampliada de la superficie de la muestra. El objetivo de este ensayo es buscar zonas libres de porosidad, es decir, zonas blancas en las que haya la mínima cantidad de motas negras.

4.4. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

El estudio del comportamiento químico del material es realmente útil para saber cómo se va a comportar la aleación en ambientes corrosivos tales como el interior del cuerpo humano, así como para conocer la capacidad de esta para liberar elementos nocivos para las personas. En este proyecto se ha decidido pues, realizar un estudio sobre el comportamiento de las aleaciones de Ti35NbXAg frente a la corrosión.

4.4.1. ESTUDIO DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

En el estudio de la resistencia a corrosión se tratarán un total de nueve mitades de muestras cortadas longitudinalmente, siendo un total de tres para cada aleación. Por falta de material, no se ha realizado el ensayo a corrosión de la aleación de Ti35NbXCu.

Antes de iniciar el ensayo, es imprescindible realizar la preparación metalográfica de las muestras hasta que queden lisas, limpias y pulidas. Dicho procedimiento se explicará en el siguiente capítulo.

Por otra parte, las actividades que se realizarán para caracterizar cada muestra son las siguientes:

- OCP
- EIS
- Análisis de curvas potenciométricas

Para llevar a cabo los anteriores procedimientos se utilizarán tres electrodos, donde el de referencia será de Ag/AgCl, el contraelectrodo será de Pt, y el electrodo de trabajo será la muestra en cuestión. Todos estos electrodos se encontrarán sumergidos en una saliva artificial que hará de electrolito, y cuya composición se describirá en el próximo capítulo.

- **OCP (*Open Circuit Potential*) (Potencial a circuito abierto):**

Mide el potencial eléctrico de la aleación respecto del de un electrodo de referencia cuando no circula corriente desde/hacia él (E_{OCP}).

- **EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) (Ensayo por espectroscopía de impedancias electroquímicas):**

Estudia la respuesta electroquímica de la superficie de un metal y la capa de óxido que pudiera formarse en ella en función de la frecuencia de la señal de corriente alterna (AC) que es aplicada a dicho metal; en este caso, las aleaciones de Ti35NbXAg.

Estos ensayos se pueden aplicar al Ti y sus aleaciones debido a su capacidad de crear una capa superficial de TiO₂.

- **Análisis de curvas potenciométricas (Voltametría de barrido lineal, LSV)**

Se trata de un ensayo electroquímico que permite evaluar la resistencia a la corrosión, permitiendo obtener las características que se muestran en la tabla 4.1:

Nº	Símbolo	Característica	Definición
1	E_{CORR}	Potencial de corrosión	Potencial al cual la densidad de corriente de un metal pasa de catódica a anódica, respecto del potencial de un electrodo de referencia.
2	I_{CORR}	Intensidad de corriente de corrosión	Intensidad que circula por una celda electroquímica cuando el potencial aplicado coincide con el de corrosión.
3	i_{CORR}	Densidad de corriente	Intensidad de corriente por unidad de superficie
4	R_p	Resistencia a la polarización	Aquella a la que voltaje de interfase y corriente de interfase en la superficie del metal es lineal
5	V_{CORR}	Velocidad de corrosión	Pérdida de espesor de capa de metal por unidad de tiempo ($\mu\text{m/año}$)

Tabla 4.1. Características por determinar con el ensayo LSV [24].

5. MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS

En el siguiente apartado del documento se explicará detalladamente el procedimiento que se ha seguido para la realización del proyecto: desde la preparación metalográfica de las probetas hasta la obtención de los resultados. Así pues, se especificará el material requerido.

5.1. PREPARACIÓN Y DISTRIBUCIÓN DE LAS PROBETAS

5.1.1. FUSIÓN POR COLADA

El material de partida consiste en una serie de probetas obtenidas por compactación de polvos y ya sinterizadas.

Se requiere una cantidad aproximada de 20 g de material por muestra, aunque en algunos casos la cantidad de material ha sido menor debido a la disposición de material.

En el caso de las muestras de Ti35NbXAg, se ha medido la masa total de material de colada empleado tras la realización de todos los ensayos metalográficos y mecánicos, es decir, una vez sometidas a procesos en los que se sufre pérdida de material tales como el fresado, el corte, o el ensayo de voladizo. En la tabla 5.1. se especifican estos datos:

MASA				
	Ti35Nb2Ag	Ti35Nb4Ag	Ti35Nb6Ag	Ti35NbXCu
Masa (g)	15.2	16.1	18.4	11.6

Tabla 5.1. Masa total de material de colada por muestra

Debido a una falta de previsión durante el inicio del proyecto, no se midió la masa total del material en bruto antes de ser fundido por colada. Las masas indicadas en la tabla anterior son las del conjunto de materiales sobrantes tras los distintos ensayos, habiéndose mecanizado ya las muestras, y, por tanto, habiendo sufrido una pérdida de material significativa. Puesto que las masas indicadas son erróneas, se podría deducir que la masa total de material en bruto para cada muestra quedaría mucho más cerca de los 20 g previamente mencionados.

EQUIPO: MAM-1 con generador de fusión de arco Picotig 200 TG.

Componentes principales:

- Cámara de fusión de alto vacío (Vol.= 1.1 l)
- Cubierta de protección para los ojos
- Válvulas de evacuación y entrada de aire
- Suministro de agua de refrigeración
- Conexión de gas argón
- Conexión de red
- Bomba de vacío



Figura 5.1. Imagen de horno de fundición por colada Edmund Bühler.

Procedimiento:

- 1) Introducción del material de colada en la cámara de fusión.
- 2) **Introducción de bolitas de titanio:** Estas sirven para absorber el oxígeno restante tras el proceso de purga, de manera que lo primero en oxidar sean las bolitas y no la muestra en cuestión.
- 3) **Creación de vacío:** Consiste en la extracción total del oxígeno de la cámara de fusión.
 - En primer lugar, se enciende la bomba de vacío.
 - A continuación, se abre la válvula de diafragma para evacuar la cámara, obteniendo una presión de aproximadamente entre (-0.7, -1) bares.
 - Abrir conexión de gas de la válvula y rellenar la cámara con gas argón, hasta obtener una presión aproximada de 0 bares en la cámara.
 - Volver a cerrar la válvula de gas.
 - Repetir los tres pasos anteriores un total de cinco veces.
- 4) **Fusión de arco:** Se debe aproximar la punta del electrodo al material de colada. Una vez encendido el arco, se funde el material hasta obtener una especie de gota de agua. A continuación, se deja enfriar la muestra y se le da la vuelta al material fundido mediante el brazo mecánico que contiene el electrodo. Finalmente se activa el arco de nuevo y se vuelve a fundir. Este proceso se debe repetir un total de 6 veces.

Observaciones:

Hubo un problema técnico importante con la máquina de fusión por colada durante el transcurso del proyecto. Al parecer, había fugas que los responsables de laboratorio eran incapaces de localizar, lo que impedía el encendido del arco de fusión, y, por tanto, la fusión del material. Fue necesario contactar con el fabricante y desmontar todo el equipo para localizar el problema. Para el presente proyecto, se consiguió fundir una sola muestra de Ti35NbXCu debido a dicho contratiempo.

5.1.2. MECANIZADO

5.1.2.1. Fresado

El proceso inicial de mecanizado consiste en aplanar la superficie de agarre de la muestra mediante la operación de fresado. Esta operación resulta de vital importancia, ya que, si se ponen las muestras directamente a cortar sin las superficies de agarre mecanizadas, dicho agarre no será efectivo, y el contacto disco – muestra no será el adecuado. Esto provocará que el disco se vaya doblando gradualmente durante el corte, hasta que finalmente se rompa.

La fresadora consta de tres elementos principales:

- **Fresa:** Elemento abrasivo que se pone en contacto con la superficie de la muestra que se quiere mecanizar. Se desplaza en el eje Y.
- **Mesa:** Elemento de soporte de la pieza. Mediante el uso del programa de asistencia del ordenador, se puede maniobrar con el movimiento de la mesa para completar las pasadas. Puede moverse en los ejes X y Z.
- **Programa de asistencia:** Programa informático que se emplea para controlar la subida/bajada de la fresa, así como el desplazamiento de la mesa. Gracias a esta herramienta, se puede variar la velocidad de giro de la fresa, así como la velocidad de desplazamiento de los dos elementos anteriores, entre otras muchas funciones.

Se deben realizar dos tipos de fresado para las distintas muestras. Cada uno de ellos corresponderá a un determinado tipo de corte que se explicará en el siguiente apartado:

- Fresado de la parte superior de la muestra para los cortes transversales.
- Fresado de los dos costados de la pieza para los cortes longitudinales.



Figura 5.2. Imágenes de una muestra de $Ti_{35}NbXAg$ fresada por la parte superior para su buen agarre (izquierda), y de una fresadora (derecha).

5.1.2.2. Corte

Una vez se tienen las diferentes muestras obtenidas por colada y fresadas, el siguiente paso consiste en el corte de estas para obtener las probetas sobre las que se realizarán los distintos ensayos.

En la tabla 5.2. se muestra la cantidad de probetas cortadas para cada una de las muestras, así como la función generalizada de dichas probetas.

Nº Probetas por Muestra				
Ensayos	Ti35Nb2Ag	Ti35Nb4Ag	Ti35Nb6Ag	Ti35NbXCu
Microestructurales	1	1	1	1
Mecánicos	3	3	3	3
Químicos	1	1	1	0
TOTAL	5	5	5	4

Tabla 5.2. Nº de probetas por muestra.

El proceso de corte se ha llevado a cabo con el uso de una cortadora de diamante Struers Accutom 10, que emplea un disco de corte fijado a un eje y que entra en contacto con la muestra, que queda agarrada por una mordaza que ha de ajustarse manualmente.

Es importante determinar el tipo de uso que se le da a cada tipo de probeta, dado que según este el corte puede ser totalmente diferente, tal y como es el caso de las probetas para corrosión. Así pues, a continuación, se explicarán los distintos tipos de corte:

- **Corte transversal:** Corte perpendicular a la superficie plana inferior de la muestra. Las probetas obtenidas por corte transversal se emplearán para los ensayos microestructurales (una muestra necesaria), y para los ensayos mecánicos (tres muestras necesarias).
- **Corte longitudinal:** Corte paralelo a la superficie plana inferior de la probeta. Las probetas obtenidas por corte longitudinal se emplearán para el ensayo de resistencia a corrosión (una muestra necesaria).



Figura 5.3. Imágenes de una cortadora de diamante Struers Accutom10 (imagen izquierda), y de una muestra cortada transversalmente para ensayos mecánicos/microestructurales (imagen derecha, izquierda) y una cortada longitudinalmente para ensayos de corrosión (imagen derecha, derecha).

En las tablas 5.3 y 5.4. se indican las medidas de las probetas obtenidas para los distintos ensayos:

MEDIDAS PROBETAS VOLADIZO				
Muestras		Longitud (mm)	Anchura (mm)	Espesor (mm)
Ti35Nb2Ag	1	16.40	8.20	1.30
	2	15.30	7.92	0.76
Ti35Nb4Ag	3	13.63	7.76	1.10
	4	16.45	8.00	1.16
Ti35Nb6Ag	5	17.45	8.10	1.29
	6	16.11	8.14	1.35

Tabla 5.3. Medidas de probetas para ensayos de flexión a voladizo.

MEDIDAS PROBETAS CORROSIÓN			
Muestras	Diámetro inferior (mm)	Diámetro superior (mm)	Espesor (mm)
Ti35Nb2Ag	18.12	20.66	2.79
Ti35Nb4Ag	14.24	16.19	2.33
Ti35Nb6Ag	19.61	18.41	1.82

Tabla 5.4. Medidas de probetas para ensayos de corrosión.

Como se puede observar en la tabla 5.3., las probetas conseguidas para los ensayos mecánicos (flexión a voladizo) y los ensayos microestructurales tienen una longitud media aproximada de 15 mm de largo, 8 mm de anchura y 1 mm de espesor.

En el caso de las probetas necesarias para el ensayo químico de corrosión, las probetas preparadas deberán tener un diámetro inferior (aquel sobre cuyos extremos se les realizó el fresado de los dos costados de la pieza para el corte longitudinal) de aproximadamente 17 mm, diámetro superior de 18.5 mm, y espesor de 2.5 mm.

5.1.3. PREPARACIÓN METALGRÁFICA

El proceso de preparación metalográfica es un paso previo imprescindible para la realización de los ensayos microestructurales y químicos. El objetivo es obtener una superficie de pulido espejo sobre la que se realizarán los distintos estudios.

A continuación, se describirá el proceso convencional de preparación metalográfica realizado a lo largo de este proyecto.

5.1.3.1. Embutición



Figura 5.4. Esquema del proceso de embutición [29].

Como se indica en el esquema anterior, el proceso de embutición consiste en la introducción de las probetas cortadas en un orificio del equipo de embutición, en el que también se introduce una

cucharada de resina que cubra la totalidad de la probeta. Cabe destacar que solamente se embutirán las probetas destinadas a los ensayos microestructurales, dado que es innecesario embutir estas para los ensayos de corrosión.

5.1.3.2. Desbastado



Figura 5.5. Esquema del proceso de desbastado [29].

El siguiente paso consiste en desbastar la probeta ya embutida mediante el uso de un equipo de desbaste en el que se acoplan una serie de papeles de lijado de granulometría p200, p500 y p1000. La muestra se pasa por dichos papeles de forma sucesiva, asegurándose de eliminar todas las marcas generadas con el papel anterior. Para ir comprobando el estado de la muestra, es recomendable utilizar un microscopio óptico e ir verificando que las hendiduras de la muestra son del mismo grosor.

5.1.3.3. Pulido



Figura 5.6. Esquema del proceso del primer pulido [29].



Figura 5.7. Esquema del proceso del segundo pulido [29].

Finalmente se procede con el proceso de pulido, que consiste en dos subprocesos en los que se emplearán dos tipos de paños de pulido.

- **Primer pulido:** Se utiliza un paño MD largo y una suspensión de diamante de 9 µm que se irá vertiendo con una jeringa repetidamente sobre el paño.
- **Segundo pulido:** Se utiliza un paño Chem adecuado para el metal con el que se está trabajando (Ti), así como una suspensión de óxido de sílice OPS que también se irá vertiendo con una jeringa gradualmente.

Una vez terminado el proceso de pulido, se lavan las muestras con agua destilada y un posterior baño en crisol de alcohol 99%, para finalmente secarlas.

El resultado final debe ser un conjunto de muestras totalmente pulidas con superficie de espejo, tal y como se muestra en la figura 5.8.



Figura 5.8. Muestras de Ti35NbXAg con superficie de pulido espejo.

También resulta interesante en muchos casos introducir las muestras pulidas en una solución de etanol y acetona para limpiarlas en una cuba de ultrasonidos durante unos diez minutos aproximadamente. Este paso es imprescindible durante la preparación metalográfica de las muestras destinadas al ensayo de corrosión.

5.2. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

5.2.1. ENSAYO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El ensayo de difracción de rayos X consiste en incidir un haz de longitud de onda en el rango de radiación X sobre un material cristalino. Se registran los picos correspondientes a la difracción del haz por parte de los átomos agrupados en determinados planos de la red cristalina de cada fase presente.

Los rayos dispersados estarán completamente en fase si la diferencia de fase es igual a un número entero de longitudes de onda. Es lo que se conoce como Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2 * d * \text{sen}\theta$$

Esta ley determina la condición que debe cumplirse para que haya difracción:

- θ : Ángulo de difracción de los planos cristalinos. Se duplica dicho ángulo al tenerse en cuenta el ángulo incidente y el difractado.
- λ : Longitud de onda.
- d : Distancia entre planos con átomos capaces de difractar según el tipo de celda cristalina de cada una de las fases presentes en la microestructura.
- n : Número entero de longitudes de onda.

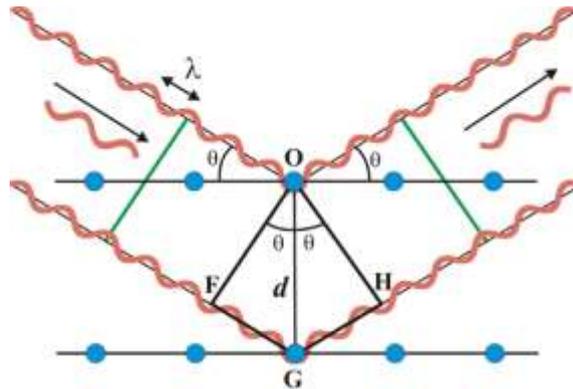


Figura 5.9. Representación esquemática de la Ley de Bragg [31].

5.2.2. ENSAYO DE MICROSCOPIA ÓPTICA

El ensayo de microscopía óptica consiste en el estudio de la microestructura granular y de la morfología de los granos de la aleación en cuestión. Se emplearán fotones para formar la imagen con una resolución aproximada de 3 μm .

Es imprescindible una preparación superficial previa adecuada, de manera que la microestructura de los materiales cristalinos se revele con el suficiente contraste como para que las características destacables sean visibles al ojo humano. Dicha preparación consiste en la obtención de una superficie de pulido espejo, cuyo procedimiento se explica en el apartado 5.1.3.

Para completar este ensayo, se realiza un tratamiento de ataque químico (etching), que se trata de un ataque selectivo de los granos y fases con disoluciones acuosas, alcohólicas, o mezclas salinas. Cuanto más resistentes a corrosión son las aleaciones, más agresivas serán las disoluciones.

El agente que se usará para atacar la muestra es el reactivo de Kroll (5% HF, 10% HNO₃, 85% H₂O), en el que se sumergirá la muestra en cuestión.



Figura 5.10. Ácido Kroll.

El objetivo final de este ensayo es determinar la distribución de fases y granos, así como el tamaño y forma de estos. Para ello, se han tomado una serie de imágenes de cada muestra mediante un microscopio óptico, antes y después del ataque químico mencionado anteriormente. Por otra parte, se debe calcular el índice de porosidad de la aleación, realizando un tratamiento de las imágenes no atacadas químicamente mediante un tratador de imágenes ImageJ.

5.2.3. ENSAYO DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) llega a ofrecer una resolución de hasta 3 nm, al contrario que la microscopía óptica que solo alcanzaba las 3 μm . Esta metodología utiliza un haz de electrones incidente que es direccionado hacia la muestra generando desde ella radiaciones que permiten formar una imagen dependiendo de la tipología de la señal.

En este proyecto se han tomado una serie de imágenes para cada una de las muestras de Ti35NbXAg.

En primer lugar, de la superficie externa de la muestra, así como de la parte central. A continuación, se obtiene un espectro de los elementos componentes de la aleación, asegurándose de omitir elementos redundantes del análisis, tales como el oxígeno o el carbono.

Finalmente se repite el proceso con una mayor resolución, aunque esta vez sin tomar la imagen del espectro.

5.3. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

5.3.1. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO A FLEXIÓN

Existen varios tipos de ensayos que estudian el comportamiento a flexión de una aleación, tales como el ensayo a flexión a tres y cuatro puntos, o el de a dos puntos (voladizo). En este proyecto se ha realizado este último ensayo.

Para ello, se ha empleado una máquina de ensayos de flexión a voladizo Shimadzu, que se muestra en la figura 5.11.:



Figura 5.11. Máquina de ensayos a voladizo Shimadzu.

El ensayo consiste en aplicar una fuerza F a 8 mm del punto de agarre de la probeta, mientras que se calcula el momento flector a 5,5 mm de distancia de un punto de apoyo con el extremo redondo, facilitando así la deformación de la probeta gracias a la curvatura de dicho extremo.

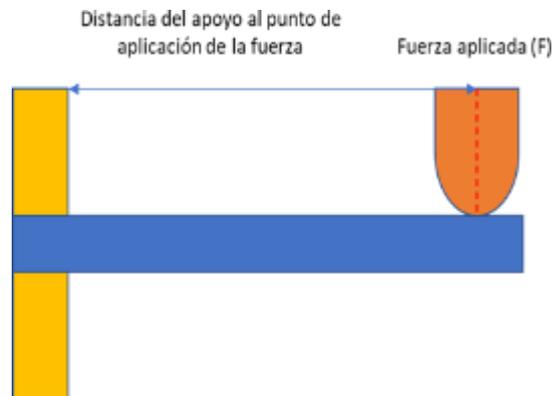


Figura 5.12. Esquema del ensayo de flexión a voladizo [30].

En primer lugar, se debe colocar una galga de espesor similar al de la probeta en cuestión. Esta galga servirá como bandeja de la probeta, y permitirá que la posición inicial sea lo más horizontal posible.

A medida que se le va aplicando una fuerza F al extremo de la probeta, se va produciendo un desplazamiento relativo respecto a dicha galga. Así pues, hay que estudiar también la distancia que hay entre el extremo flexionado de la probeta y una hilera de diamantes que se sitúa en la parte inferior.

Se dispone de un programa que va mostrando la imagen en tiempo real del análisis de la muestra. Así pues, en dicho programa se pueden ajustar las dimensiones y otros parámetros de la probeta.

El objetivo del análisis consiste en estudiar la relación Tensión – Desplazamiento relativo, mediante la observación de una curva que muestra finalmente el punto de rotura de la probeta en cuestión.

5.3.2. ESTUDIO DE DUREZA Y MICRODUREZA

5.3.2.1. Estudio de dureza

En el ensayo de dureza o ensayo Rockwell, se utilizará un durómetro como el de la figura 5.13., y se irán pinchando las muestras aplicando sobre ellas 60 kgf con una punta de cono de diamante.



Figura 5.13. Esquema del estudio de dureza.

Se trata de un ensayo rápido en el que se debe medir la profundidad de la penetración causada por el cono de diamante. Dependiendo de la fuerza aplicada y el penetrador, los resultados pertenecerán a una escala Rockwell u otra.

5.3.2.2. Ensayo de microdureza

El ensayo de microdureza o ensayo Vickers, emplea un cono de diamante de menores proporciones que el anterior que irá pinchando la muestra mientras el usuario va buscando zonas libres de porosidad con la ayuda de un programa informático.

De esta manera, se obtienen unos datos de dureza en la escala Vickers (HV) que posteriormente se pueden convertir a la escala Rockwell (HRA).



Figura 5.14. Equipo de ensayo Vickers.

5.4. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

5.4.1. ESTUDIO DE RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

El ensayo de corrosión es un proceso complejo cuyo resultado se puede ver afectado por elementos muy dispares, tales como posibles factores externos o por una mala limpieza. Es por eso que el primer paso de cada uno de los ensayos de resistencia a corrosión que se van a realizar (generalmente tres por muestra), consiste en realizar una preparación metalográfica adecuada de la muestra en cuestión. Para ello, se realizan los siguientes pasos:

- 1) Pulido de la pieza con equipo de desbastado. Se parte desde un papel de p1000 hasta uno de p4000, con el objetivo de eliminar la capa de óxido formada por la corrosión tras el anterior ensayo.
- 2) Limpieza de la muestra mediante ultrasonidos. Se preparará una solución de 20 ml de 50% etanol 50% acetona, y se bañará la muestra en dicha solución. Se dejará el frasco con la muestra en una cuba de ultrasonidos durante unos diez minutos aproximadamente.



Figura 5.15. Máquina de ultrasonido, etanol y acetona.

Por otra parte, se debe preparar la saliva Ringer-Hartmann, que hará de electrolito, y cuya composición es la siguiente:

- NaCl: 6 g
- KCl: 0,3718 g
- CaCl₂: 0,2297 g
- Lactato: 5,146 ml
- Agua destilada: Hasta rellenar 1 litro.



Figura 5.16. Saliva artificial Ringer-Hartmann.

Una vez realizados los preparativos iniciales, se procede al montaje del ensayo:

- 1) Calentar saliva hasta los 37 °C aproximadamente. Este proceso debe ser simultáneo al resto del montaje.
- 2) Introducir muestra en el disco del ensayo, y apretar las tuercas asegurando su buena fijación. Es importante comprobar que no hay ningún tipo de fugas, por lo que se vierte un poco de agua destilada sobre el disco y se comprueba la ausencia de estas.
- 3) Comprobar que circula corriente por el electrodo, mediante el uso de un voltímetro. Debe producirse un pitido cuando se pone en contacto el metal con la muestra.
- 4) Conectar los electrodos al potencióstato.
- 5) Conectar el potenciómetro.
- 6) Configurar los preparativos necesarios en el programa informático Nova, que se empleará para el análisis del ensayo.



Figura 5.17. Equipo de ensayo de resistencia a corrosión.

Por otra parte, las actividades que se realizarán para caracterizar cada muestra son las siguientes:

- OCP
- EIS
- Análisis de curvas potenciométricas

Para llevar a cabo los anteriores procedimientos se utilizarán tres electrodos, donde el de referencia será de Ag/AgCl, el contraelectrodo será de Pt, y el electrodo de trabajo será la muestra en cuestión. Todos estos electrodos se encontrarán sumergidos en una saliva artificial que hará de electrolito, y cuya composición se describirá en el próximo capítulo.

- **OCP (Open Circuit Potential) (Potencial a circuito abierto):**

Mide el potencial eléctrico de la aleación respecto del de un electrodo de referencia cuando no circula corriente desde/hacia él (E_{OCP}).

- **EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) (Ensayo por espectroscopía de impedancias electroquímicas):**

Estudia la respuesta electroquímica de la superficie de un metal y la capa de óxido que pudiera formarse en ella en función de la frecuencia de la señal de corriente alterna (AC) que es aplicada a dicho metal; en este caso, las aleaciones de Ti35NbXAg.

Estos ensayos se pueden aplicar al Ti y sus aleaciones debido a su capacidad de crear una capa superficial de TiO₂.

- **Análisis de curvas potenciométricas (Voltametría de barrido lineal, LSV)**

Se trata de un ensayo electroquímico que permite evaluar la resistencia a la corrosión.

6. RESULTADOS

6.1. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

6.1.1. ENSAYO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En el difractograma de la figura 6.1. se exponen los resultados obtenidos tras el ensayo de difracción de rayos X, se representan las cuentas detectadas por el equipo respecto a 2θ para cada aleación.

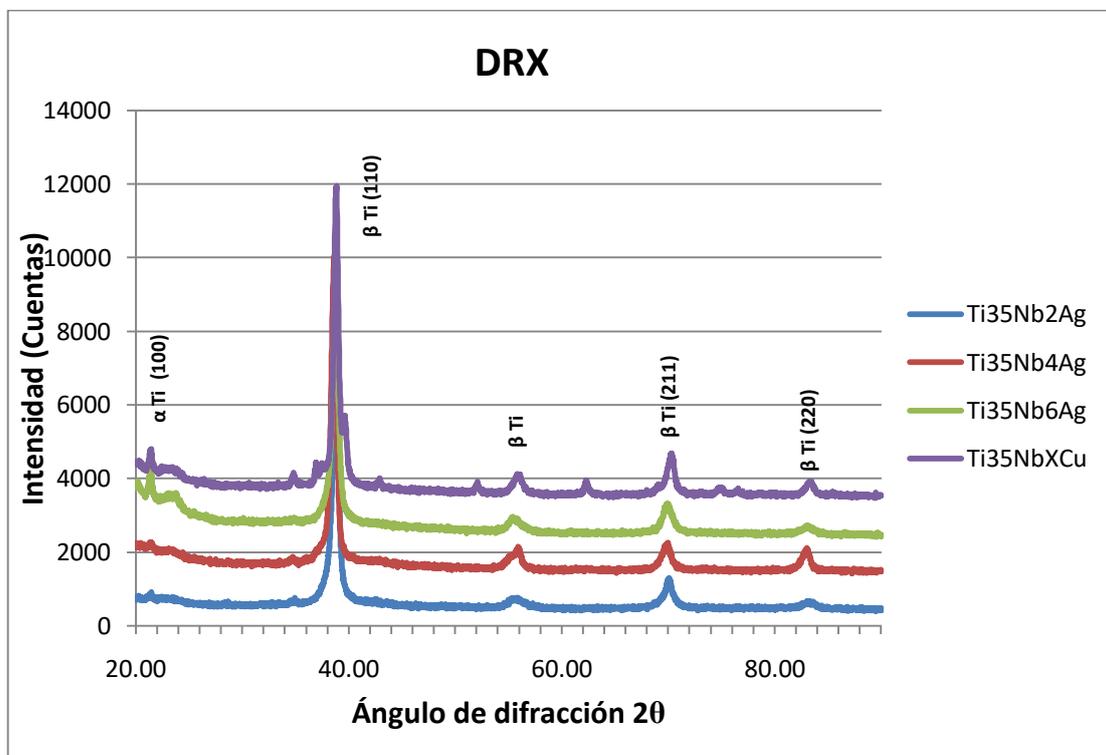


Figura 6.1. Diffractograma del ensayo de rayos X para las muestras de Ti35NbXAg.

En un difractograma se busca identificar a qué plano y a qué fase pertenece cada pico. En este caso se puede observar que los picos de mayor tamaño son aquellos que pertenecen a planos cristalográficos de fase β , habiendo también pequeños picos de fase α .

6.1.2. ENSAYO DE MICROSCOPIA ÓPTICA

Como se ha indicado anteriormente, uno de los objetivos principales del ensayo de microscopía óptica consiste en el cálculo del índice de porosidad medio de cada una de las muestras. Es importante destacar la naturaleza de estas al estudiar dicho índice. Al tratarse de muestras obtenidas por colada, el material inicial obtenido por sinterización de polvos se somete a un proceso de homogeneización, de manera que la porosidad final se ve reducida drásticamente. En la tabla 6.1 se indican los valores de índice de porosidad promedio obtenidos:

ÍNDICE DE POROSIDAD PROMEDIO (%)	
Ti35Nb2Ag	0.3
Ti35Nb4Ag	0.2
Ti35Nb6Ag	0.5
Ti35NbXCu	0.3

Tabla 6.1. Índice de porosidad promedio.

Efectivamente, ninguno de los valores indicados supera el 1 % de porosidad promedio, siendo el más alto de apenas un 0,5 %.

A continuación, se muestran las siguientes imágenes obtenidas en este ensayo.

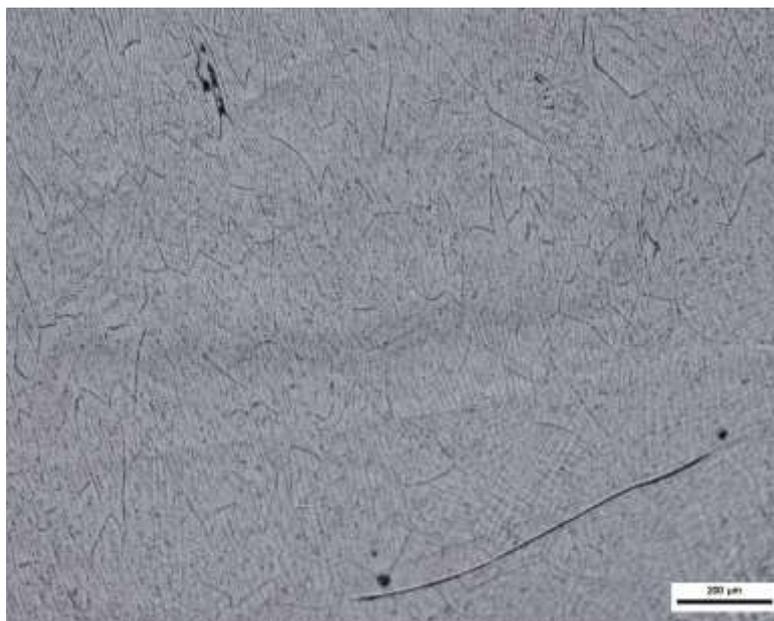


Figura 6.2. Imagen de muestra Ti35Nb6Ag obtenida por colada y atacada químicamente, a 50x aumentos.

En la figura 6.2., se muestra la imagen de la muestra de TiNb6Ag obtenida por colada, lo que propicia la aparición de dendritas durante el proceso de enfriamiento del metal tras la fusión. Así pues, el ataque químico realizado sobre la muestra consume una fina capa de la superficie del metal sobre la que se le aplica, de manera que este revela un relieve en el que se pueden apreciar mucho mejor dichas dendritas.

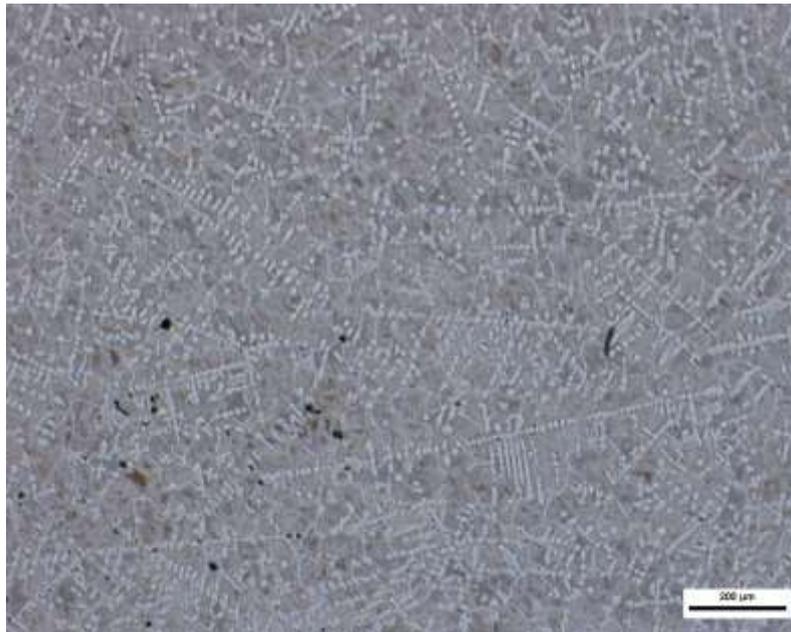


Figura 6.3. Imagen de muestra Ti35NbxCu obtenida por colada y atacada químicamente, a 50x aumentos.

De la misma manera, para tanto para las muestras de TiNbXAg como las de TiNbXCu, las rayas que se observan en las figuras 6.2. y 6.3. son los ejes de las dendritas, mientras que los puntos negros son poros formados durante el enfriamiento del metal.

6.1.3. ENSAYO DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

En la figura 6.4., se pueden observar claramente las direcciones de las dendritas, formadas durante el enfriamiento del metal fundido por colada. Así pues, en este ensayo se pretende observar en alta resolución el tamaño de los granos dendríticos, así como confirmar la distribución y composición de las muestras del estudio.

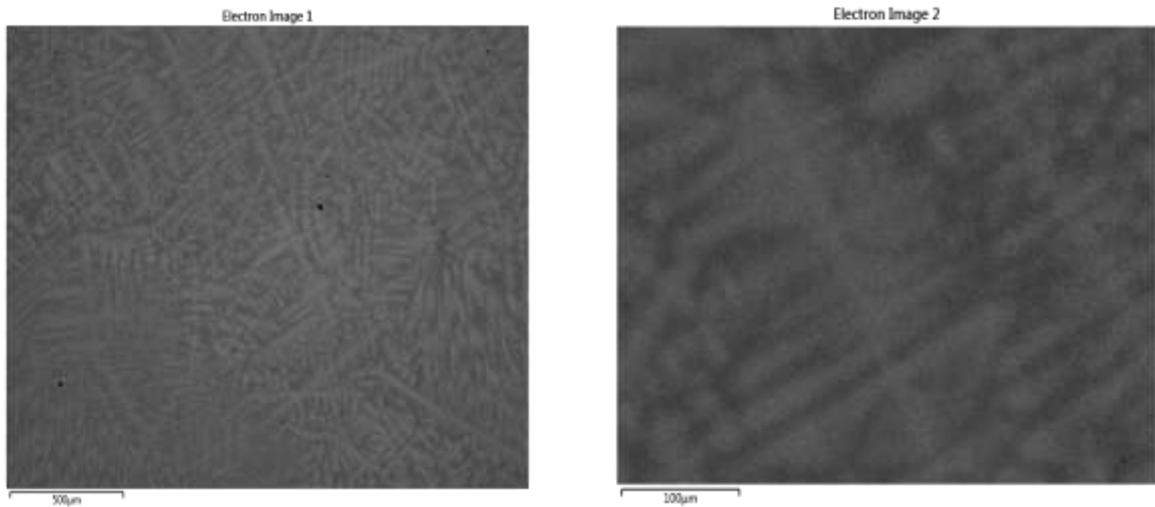


Figura 6.4. Imagen a 50x aumentos (izquierda) y a 250x aumentos (derecha) de la superficie exterior de la muestra de $Ti_{35}Nb_2Ag$, a escala de $100\ \mu m$.

Se pueden distinguir zonas de tonalidad más oscura (con mayor concentración en Ti), y otras de tonalidad más clara (mayor concentración de Nb y Ag). Este fenómeno es provocado por el detector de electrones retrodispersados, que detecta una tonalidad más o menos oscura según el número atómico de los elementos en cuestión, siendo esta más oscura cuanto mayor es dicho número.

Por otra parte, en las tres figuras siguientes se muestran las imágenes del espectro obtenido para cada una de las aleaciones, así como el porcentaje de masa total de cada elemento en cada una de ellas.

Así pues, en las siguientes tablas se ofrecen datos mucho más específicos sobre las proporciones de cada elemento sobre el material:

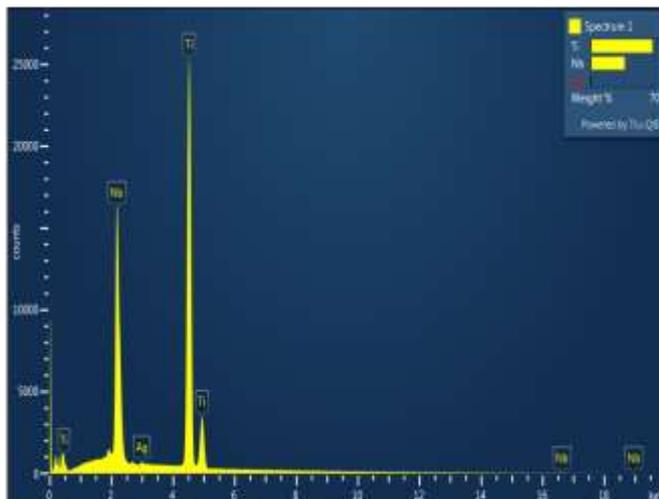


Figura 6.5. Imagen del espectro de la muestra de $TiNb_2Ag$.

TiNb ₂ Ag	
Elemento	w.t.%
Ti	64.07
Nb	35.38
Ag	0.55

Tabla 6.2. Porcentaje de masa total de cada elemento en la aleación de $TiNb_2Ag$.

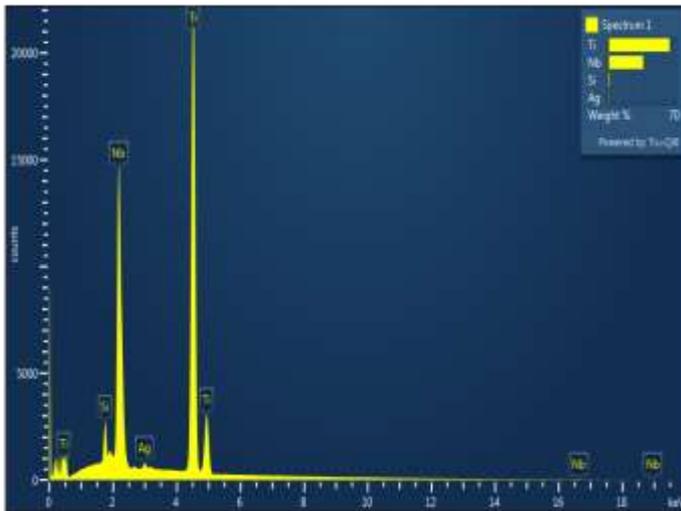


Figura 6.6. Imagen del espectro de la muestra de TiNb4Ag.

TiNb4Ag	
Elemento	w.t.%
Ti	61.57
Nb	35.21
Ag	1.29

Tabla 6.3. Porcentaje de masa total de cada elemento en la aleación de TiNb4Ag.

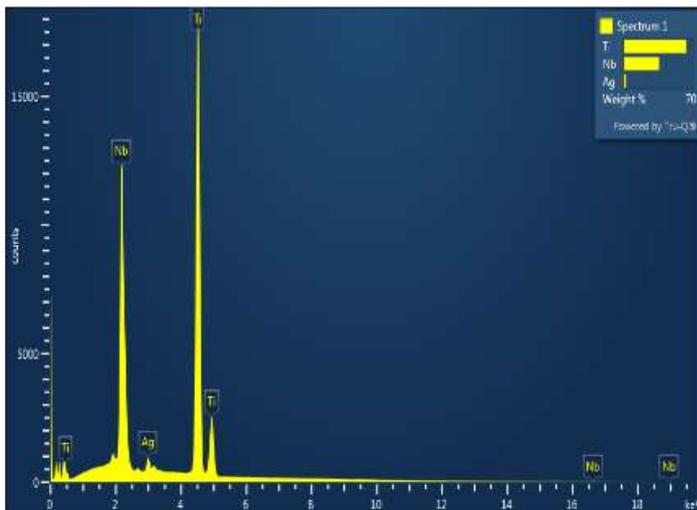


Figura 6.7. Imagen del espectro de la muestra de TiNb6Ag.

TiNb6Ag	
Elemento	w.t.%
Ti	60.05
Nb	34.15
Ag	2.84

Tabla 6.4. Porcentaje de masa total de cada elemento en la aleación de TiNb6Ag.

Hay un dato muy importante a resaltar tras el análisis de los datos proporcionados por las tablas anteriores, y es que en ninguna de las muestras se llega a alcanzar ni la mitad del porcentaje de plata inicialmente previsto para cada muestra. Así, se tiene un 0,55%Ag para TiNb2Ag (2%Ag), 1,29%Ag para TiNb4Ag (4%Ag) y 2,84%Ag para TiNb6Ag (6%Ag). Esto se debe a una sublimación de la plata producida durante el proceso de fusión de colada. Al someter la aleación a una atmósfera inerte en vacío, al elevar la temperatura se inicia un proceso de ebullición de la plata al alcanzar su respectivo punto de ebullición. De esta manera, el material sólido comienza a gasificarse, perdiéndose así una parte de este [27].

6.2. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

6.2.1. ENSAYO DE FLEXIÓN A VOLADIZO

El objetivo del análisis consiste en estudiar la relación Tensión – Desplazamiento relativo, mediante la observación de una curva que muestra finalmente el punto de rotura de la probeta en cuestión.

Para ello se debe calcular la superficie sobre la que actúan las tensiones para cada probeta, de tal manera que el área en cuestión sea igual al producto del espesor y la anchura de la probeta. A continuación, se calcula la tensión ejercida en la probeta, que vendrá dada en N/mm^2 (MPa).

Así pues, los resultados han sido los siguientes:

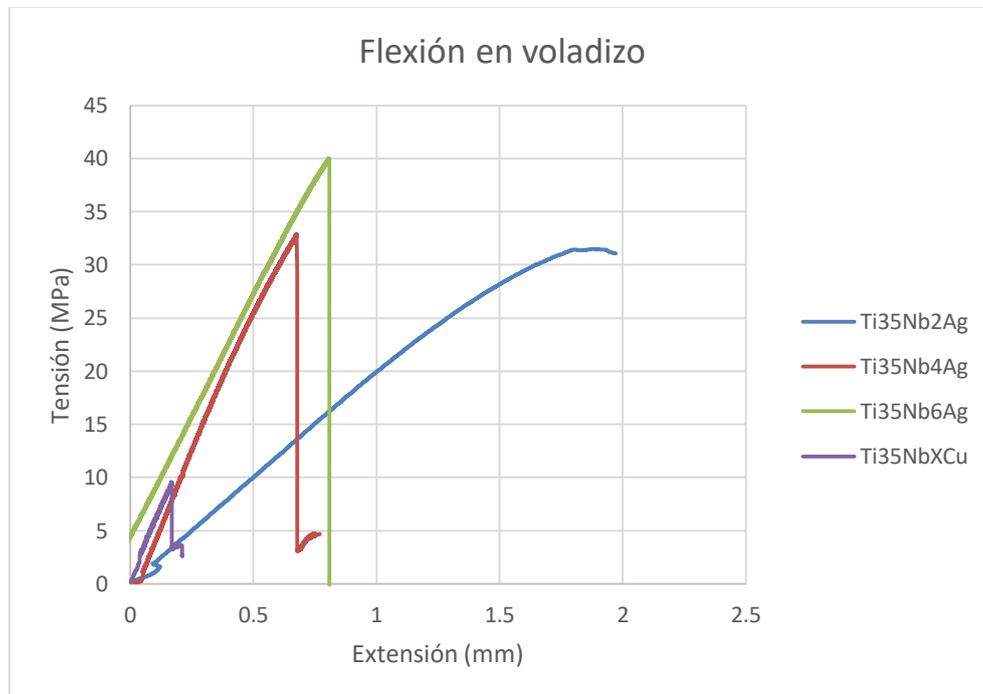


Figura 6.8. Diagrama comparativo del comportamiento a flexión en voladizo de las diferentes muestras.

En la figura 6.8. se puede ver claramente la diferencia del comportamiento mecánico de las muestras frente al fenómeno de la flexión en voladizo según el tipo de elementos de aleación que contenga. Para la muestra de Ti35NbxCu, se observa una resistencia a flexión muy inferior a la de las muestras de Ti35NbXAg. Esto es debido a que la aleación que contiene cobre posee una dureza mucho mayor (y, por tanto, un módulo elástico menor) que aquella con plata, tal y como se podrá comprobar en el apartado 6.2.2.

6.2.2. ENSAYO DE DUREZA Y MICRODUREZA

Los datos obtenidos en el ensayo de dureza se muestran en la siguiente tabla:

DUREZA HR1ST-147N		ROCKWELL C
Aleaciones	Dureza HRC-15N	
Ti35Nb2Ag		91
Ti35Nb4Ag		86.9
Ti35Nb6Ag		82.6
Ti35NbXCu		98.2

Tabla 6.5. Datos obtenidos tras el ensayo de dureza Rockwell.

Como se puede comprobar en la tabla 6.5., la aleación de TiNbXCu presenta una dureza superior a la de cualquiera de las aleaciones de TiNbXAg, al tratarse el cobre en estado natural de un material más duro que la plata. Igualmente se observa un decremento de la dureza de las aleaciones de TiNbXAg a medida que se incrementa el contenido de plata en estas.

Por otra parte, los datos obtenidos en el ensayo de microdureza han sido los siguientes:

MICRODUREZA		VICKERS
Aleaciones	Dureza (HV)	
Ti35Nb2Ag		280
Ti35Nb4Ag		321
Ti35Nb6Ag		267
Ti35NbXCu		608

Tabla 6.6. Datos obtenidos tras el ensayo de microdureza Vickers.

Como se había indicado anteriormente, a partir de los resultados obtenidos en el ensayo de flexión en voladizo, la aleación de TiNbXCu presenta una dureza muy superior a la de TiNbXAg.

Sin embargo, se observa una disparidad en la relación anteriormente descrita, ya que para la aleación de TiNb4Ag se obtiene una microdureza mayor que la de TiNb2Ag, cuando el decremento de la dureza debería ser inversamente proporcional al incremento del contenido en plata. Este factor se debe a que el ensayo de microdureza consiste en ir pinchando diversas zonas de la muestra con un cono de diamante, por lo que muy posiblemente se hayan pinchado zonas donde el tamaño del grano sea mayor o donde haya una mayor o menor concentración de plata.

6.3. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

6.3.1. ENSAYO DE RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

A continuación, se explicarán los ensayos realizados durante el proceso:

6.3.1.1. OCP (Open Circuit Potential) (Potencial a circuito abierto)

El ensayo de OCP consiste en la medición del potencial eléctrico de la aleación respecto del de un electrodo de referencia cuando no circula corriente desde/hacia él (E_{OCP}).

Se trata de un ensayo que se calcula realizando el promedio del valor del potencial obtenido durante los últimos 300 s (5 minutos), consiguiendo de esta manera una curva como la de la figura 6.9.

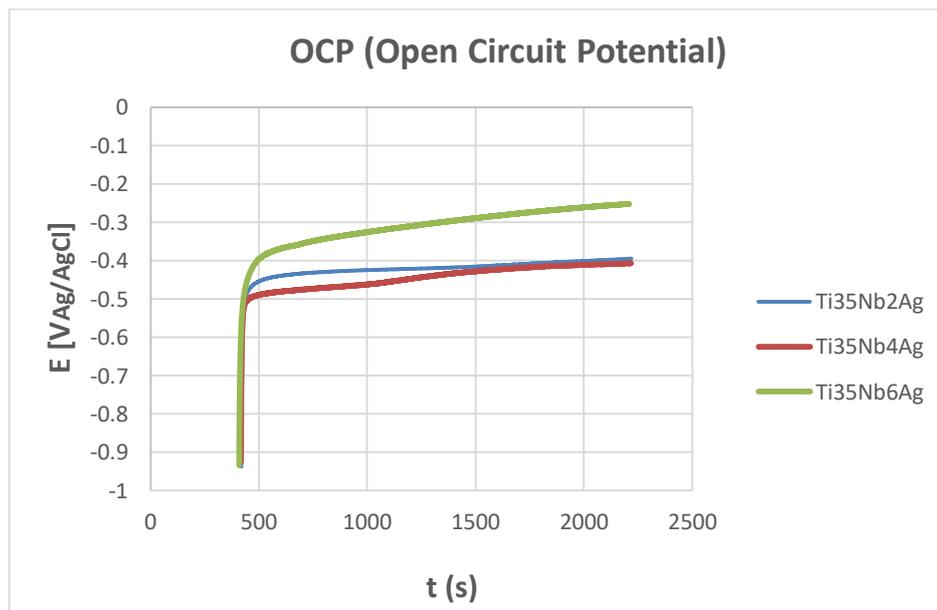


Figura 6.9. Comparación de las curvas OCP de las aleaciones de Ti35NbXAg.

Como se puede observar, la curva de Ti35Nb6Ag es más próxima al cero que las otras dos. Esto indica que esta última aleación presenta un potencial de corrosión E_{CORR} menos negativo, es decir, más cercano al cero.

6.3.1.2. Análisis de curvas potenciométricas (Voltametría de barrido lineal, LSV)

El estudio de las curvas potenciométricas es realmente útil para conocer el comportamiento a corrosión de las muestras. En la siguiente figura se muestran dichas curvas, obtenidas para cada aleación de Ti35NbXAg. A partir de estas, se pueden obtener los parámetros definidos en la tabla 4.1. del apartado 4.

En el caso del análisis de las curvas potenciodinámicas, son de especial interés los parámetros de E_{CORR} , i_{CORR} , y R_p .

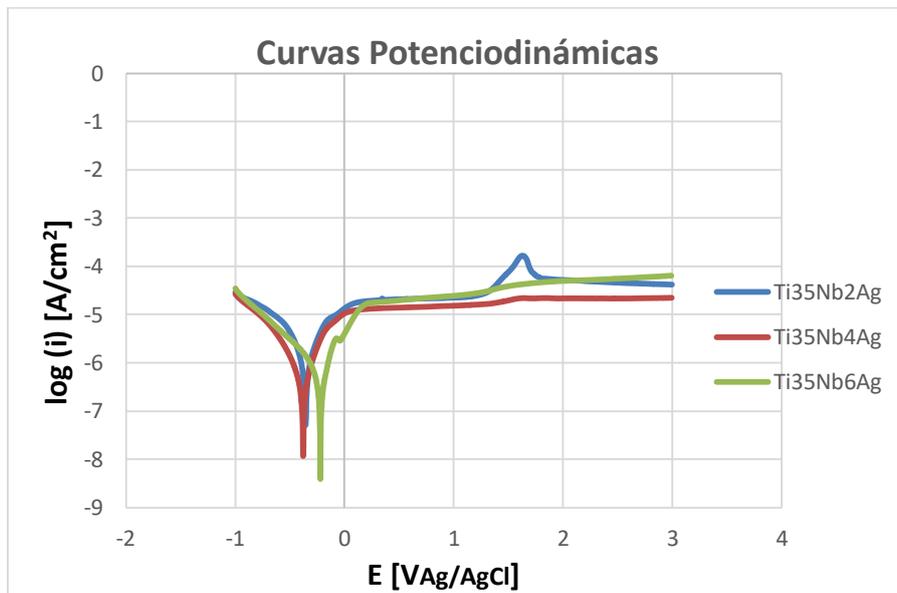


Figura 6.10. Comparación de curvas potenciodinámicas de las aleaciones de Ti35NbXAg.

Una vez más, la curva de Ti35Nb6Ag destaca respecto a las demás debido a que es la que presenta un potencial de corrosión más próximo al cero.

Así pues, los datos obtenidos para estas curvas son los siguientes:

Sample	i_{corr} (Na/cm^2)	E_{corr} (V)	R_p ($k\Omega$)
Ti35Nb2Ag	320.00	-0.39	91.40
Ti35Nb4Ag	213.50	-0.36	120.00
Ti35Nb6Ag	165.15	-0.23	200.00

Tabla 6.7. Datos obtenidos con las curvas potenciodinámicas.

Como se puede observar en la tabla 6.7., el valor de i_{CORR} desciende al aumentar el contenido en Ag, mientras que el valor de R_p y E_{CORR} aumentan al ser inversamente proporcionales.

Efectivamente, la aleación será más resistente a corrosión cuanto mayor (menos negativo) sea el valor de E_{CORR} , y a su vez, la densidad de corriente i_{CORR} menor y la resistencia a polarización R_p mayor. Estos factores implican una velocidad de corrosión V_{CORR} menor, siendo la aleación de Ti35Nb6Ag la más lenta y resistente al fenómeno corrosivo.

6.3.1.3. EIS (Electrochemical Impedance)

En el ensayo de EIS (Ensayo por espectroscopía de impedancias electroquímicas), se obtienen medidas de la impedancia mostrada por el sistema. Este está formado por el metal, su superficie, y la solución salina corrosiva.

Este ensayo consiste en realizar una comparación de la impedancia superficial ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) y las fases ($^\circ$), con la frecuencia en Hz.

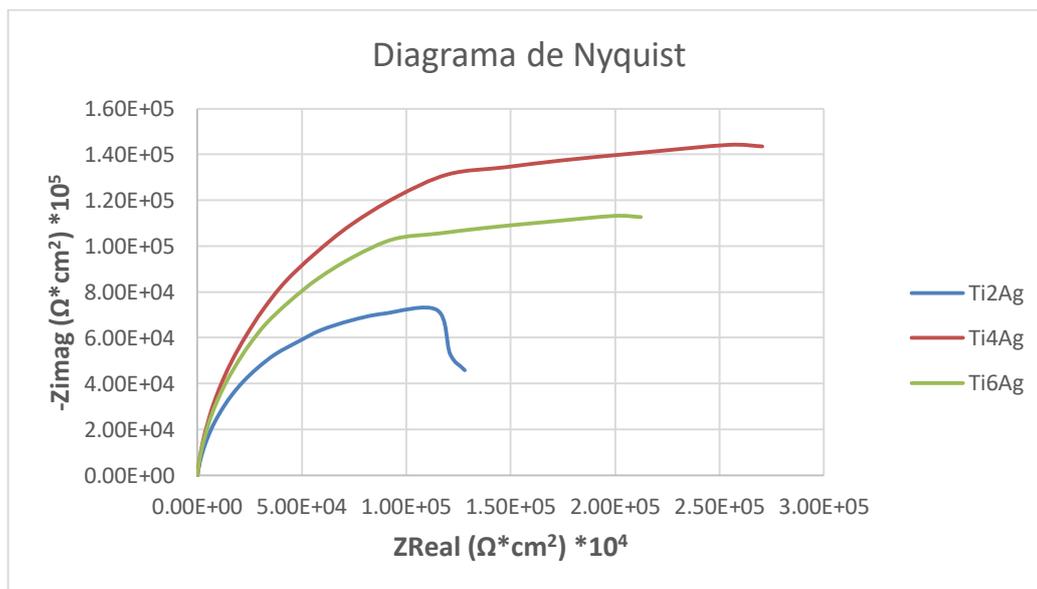


Figura 6.11. Diagramas de Nyquist de las aleaciones estudiadas.

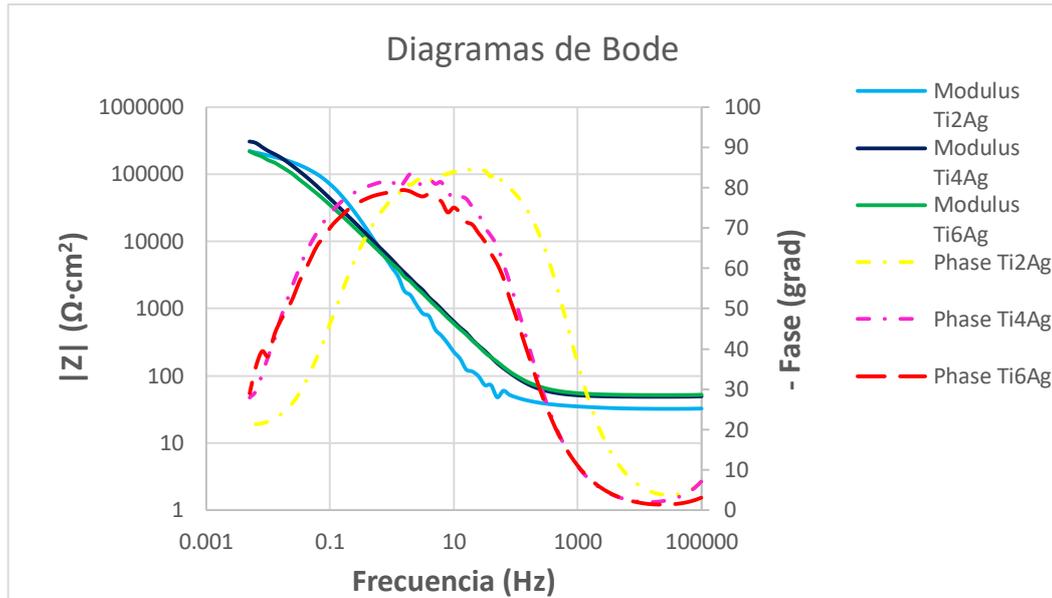


Figura 6.12. Diagramas de Bode de las aleaciones estudiadas

Así pues, mediante el uso del EIS Analyzer se han obtenido los datos mostrados en la tabla 6.8.:

Muestras	R1 (Ω·cm2)	R2 (Ω·cm2)	P1 (F·cm2)	n1
Ti2Ag	38.89	1.58E+05	6.59E-05	0.895
Ti4Ag	38.54	2.54E+05	4.43E-05	0.919
Ti6Ag	33.13	6.71E+04	6.12E-05	0.879

Tabla 6.8. Parámetros obtenidos en EIS Analyzer.

A continuación, se explicarán los parámetros obtenidos:

- **R1 (Ω·cm2):** Resistencia del medio salino.
- **R2 (Ω·cm2):** Resistencia de la capa de la superficie. Determina la carga iónica que puede soportar dicha superficie.
- **P1 (F·cm2):** Capacidad de condensador ideal, independientemente de los defectos del titanio. Depende de la porosidad y de la permeabilidad de la superficie.
- **n1:** Índice de capacitancia ideal. Se considera ideal (muy resistente a la corrosión) aquella aleación con un índice entre 0.9 – 1.

7. CONCLUSIONES

El objetivo de este proyecto ha consistido en realizar una descripción metodológica para la caracterización de las aleaciones de Ti35NbXAg y Ti35NbXCu en su estado de colada, con el fin de evaluar sus aptitudes y posibilidades de cara al extenso campo de la biomedicina.

La metodología empleada propone las siguientes etapas:

- Caracterización microestructural mediante el análisis de fases y las orientaciones cristalinas de grano presentes en la aleación, de manera que se pudiera justificar el comportamiento macroscópico de la muestra.
- Caracterización mecánica mediante ensayos de flexión en voladizo y de dureza, para así poder estudiar la fiabilidad mecánica que ofrece la potencial aleación para un futuro implante.
- Caracterización química mediante un ensayo de resistencia a la corrosión, con el fin de poder justificar la aparición de posibles patologías en los órganos circundantes debido a la acumulación de metales.

Tras el análisis de microscopía óptica se observa en las diferentes muestras una porosidad siempre inferior al 1%, propia de aleaciones obtenidas por fusión en colada. Así pues, se puede apreciar la aparición de dendritas de gran tamaño tras el ataque químico.

Por otra parte, en el ensayo de microscopía electrónica de barrido (SEM) se comprobó que el porcentaje real en Ag de cada muestra es generalmente muy inferior al contenido teórico de dicho elemento para cada una de estas. Esto se debe a una sublimación generalizada producida durante el proceso de preparación de las probetas. También se ha podido confirmar la presencia de los elementos en cuestión en las muestras estudiadas.

En cuanto a la caracterización mecánica, se comprueba que las aleaciones de TiNbXAg son mucho más resistentes a flexión que las de TiNbXCu, al presentar estas últimas una dureza mucho más elevada. Así pues, para las aleaciones que contienen plata, se observa que un incremento de este elemento supone un decremento de la dureza de la aleación, pese a que se han observado ciertas incongruencias en el ensayo de microdureza.

Finalmente, mediante ensayos de corrosión se ha comprobado que, a mayor contenido en plata, mayor resistencia ofrece la aleación al fenómeno corrosivo y, por tanto, la velocidad de corrosión será más baja.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Chen, Q., & Thouas, G. A. (2015). ***Metallic implant biomaterials***. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 87, 1-57.
- [2] Kuroda, D., Niinomi, M., Morinaga, M., Kato, Y., & Yashiro, T. (1998). ***Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials***. *Materials Science and Engineering: A*, 243(1-2), 244-249
- [3] Niinomi, M. (2007). ***Recent research and development in metallic materials for biomedical, dental and healthcare products applications***. In *Materials science forum* (Vol. 539, pp. 193- 200). Trans Tech Publications Ltd.
- [4] A. Amigó. Ph.D, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España, (2017). ***Influencia de las adiciones de Fe en las aleaciones de Ti-Nb-Ta obtenidas mediante tecnología de polvos, para aplicaciones biomédicas***.
- [5] A. Balamurugan, S. Rajeswari, G. Balossier, A. H. S. Rebelo and J. M. F. Ferreira. ***Corrosion aspects of metallic implants — An overview***.
- [6] Gil, F. J., & Planell Estany, J. A. (1993). ***Aplicaciones biomédicas del titanio v sus aleaciones.***
- [7] I. J. Polmear (2005). ***6 - Titanium Alloys, Light Alloys (Fourth Edition), Butterworth-Heinemann***.
- [8] Xu, L., M.S. Thesis, Delft University of Technology, Delft, Holanda, (2015). ***Metastable Beta Titanium Alloys: Tuning Their Beta Phase Stability and Low-Temperature Martensitic Transformation***.
- [9] Lario-Femenía, J., Amigó Mata, A., Vicente-Escuder, Á., Segovia-López, F., & Amigó, V. (2016). ***Desarrollo de las aleaciones de titanio y tratamientos superficiales para incrementar la vida útil de los implantes.***
- [10] Leyens, C., & Peters, M. (2003). ***Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications***. Nueva Jersey: John Wiley & Sons.
- [11] C. M. Lee, W. F. Ho, C. P. Ju, & J. H. C. Lin, (2002). ***Structure and properties of Titanium -25Niobium-x iron alloys***.
- [12] S. A. Souza, R. B. Manicardi, P. L. Ferrandini, C. R. M. Afonso, A. J. Ramirez, & R. Caram, (2010). ***Effect of the addition of Ta on microstructure and properties of Ti-Nb alloys***.
- [13] S. Nasser, (1992). ***Prevention and treatment of sepsis in total hip replacement surgery***. *The Orthopedic Clinics of North America*, vol 23, pp.265-277.
- [14] J.G. Hendriks, J.R. van Horn, H.C. van der Mei, & H.J. Busscher, (2004). ***Backgrounds of antibiotic-loaded bone cement and prosthesis-related infection***.
- [15] E.M. Hetrick, & M.H. Schoenfisch, (2006). ***Reducing implant-related infections: active release strategies***. *Chemical Society Reviews*, vol. 35 780-789.

- [16] M. Wen, C. Wen, P. Hodgson, & Y. Li., (2014). ***"Fabrication of Ti – Nb – Ag alloy via powder metallurgy for biomedical applications"***. Journal of Materials & Design, vol. 56, pp. 629–634.
- [17] M. Stigter, J. Bezemer, K. de Groot, & P. Layrolle, (2004). ***"Incorporation of different antibiotics into carbonated hydroxyapatite coatings on titanium implants, release and antibiotic efficacy"***. J. Controlled, Release 99, pp.127–137.
- [18] W. Chen, Y. Liu, H.S. Courtney, M. Bettenga, C.M. Agrawal, J.D. Bumgardner, & J.L.Ong, (2006). ***"In vitro anti-bacterial and biological properties of magnetronco-sputtered silver-containing hydroxyapatite coating"***. Biomaterials, vol. 27 pp. 5512–5517,
- [19] Y. Wan, G. Xiong, H. Liang, S. Raman, F. He, & Y. Huang, (2007). ***"Modification of medical metals by ion implantation of copper"***. Applied Surface Science, vol. 253, pp. 9426–9429.
- [20] M. Bosetti, A. Masse, E. Tobin, & M. Cannas, (2002). ***"Silver coated materials for external fixation devices: in vitro biocompatibility and genotoxicity"***. Biomaterials, vol. 23, pp. 887–892.
- [21] W. Zhang, Y. Luo, H. Wang, J. Jiang, S. Pu, & P.K. Chu, (2008). ***"Ag and Ag/N₂ plasma modification of polyethylene for the enhancement of antibacterial properties and cell growth/proliferation"***. Acta Biomaterialia, vol. 4, pp. 2028–2036.
- [22] M. Chen, E. Zhang, & L. Zhang, (2016). ***"Microstructure, mechanical properties, bio-corrosion properties and antibacterial properties of Ti – Ag sintered alloys"***. Materials Science & Engineering C, vol. 62, pp.350–360.
- [23] P. Novak, L. Mejzlikova, V. Hosek, M. Martinek, I. Marek, & A. Michalcova, (2012). ***"Structure and properties of Fe-Ni-Al-Si alloys produced by powder metallurgy"***. Section Title: Ferrous Metals and Alloys, vol. 122(3), pp. 524–527.
- [24] I.T. Hong, & C.H. Koo, (2005). ***"Antibacterial properties, corrosion resistance and mechanical properties of Cu-modified SUS 304 stainless steel"***. Material Science Engineering A, Struct. 393, pp. 213-222.
- [25] K. Yang, & M.Q. Lu, (2007). ***"Antibacterial properties of an austenitic antibacterial stainless steel and its security for human body"***. Journal of Materials Science & Technology, vol. 23, pp. 333-336.
- [26] K. Ou, C. Weng, Y. Lin, & M. Huang, (2017). ***"A promising of alloying modified beta-type Titanium-Niobium implant for biomedical applications: Microstructural characteristics, in vitro biocompatibility and antibacterial performance"***. Journal of Alloys and Compounds, vol. 697, pp. 231–238.
- [27] L. Jia, Z. Liang, D. Xu & J. Guo (2016). ***"Effects of Centrifugal Forces and Casting Modulus on Structures and Mechanical Properties of Ti-6Al-4V Alloy"***.
- [28] C. M. Clark & B. L. Dutrow (2014). ***"Single-crystal X-ray Diffraction"***.
- [29] C. Ventura & E. F. Segovia (2020). ***"Guía metodológica para la caracterización mecánica y química de aleaciones de Ti-Nb-Zr-Ta"***.
- [30] D. Padilla & V. Amigó (2018). ***"Evaluación del efecto de la adición de plata en aleaciones de Ti35Nb obtenidas mediante pulvimetalúrgica convencional, por su efecto antibacteriano"***.
- [31] B. D. Cullity (1967). ***"Elements of X-Ray Diffraction"***.

DOCUMENTO II
PRESUPUESTO

ÍNDICE

1. PRESUPUESTO DEL PERSONAL	62
2. PRESUPUESTO DE MATERIALES, UTILLAJES Y EQUIPO	62
3. PRESUPUESTO DE MAQUINARIA	63
4. PRESUPUESTO DESCOMPUESTO POR FASES	63
5. PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL Y PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN POR CONTRATA	67

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Cuadro de precios de personal.</i>	62
<i>Tabla 2. Cuadro de precios de materiales, utillajes y equipo</i>	62
<i>Tabla 3. Cuadro de precios de maquinaria.</i>	63
<i>Tabla 4. Presupuesto para la planificación del proyecto, revisión bibliográfica y formación necesaria.</i>	63
<i>Tabla 5. Presupuesto para la obtención de las aleaciones.</i>	64
<i>Tabla 6. Presupuesto para caracterización mecánica de las aleaciones.</i>	64
<i>Tabla 7. Presupuesto para la caracterización microestructural de las aleaciones.</i>	65
<i>Tabla 8. Presupuesto para el estudio de la resistencia a corrosión de las aleaciones.</i>	66
<i>Tabla 9. Presupuesto para el estudio de liberación de iones de las aleaciones.</i>	66
<i>Tabla 10. Presupuesto para la redacción del proyecto.</i>	67
<i>Tabla 11. Suma de presupuestos parciales, presupuesto de ejecución material y presupuesto de ejecución por contrata.</i>	67

1. PRESUPUESTO DEL PERSONAL

Nº	CONCEPTO	PRECIO/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL
1	Catedrático de Universidad (Director)	51,80 €/h	20,00 h	1.036,00 €
2	Titular de Escuela Universitario (Ingeniero)	31,00 €/h	203,00 h	6.293,00 €
3	Ayudante doctor (Técnico)	23,40 €/h	77,00 h	1.801,80 €
TOTAL PERSONAL				9.130,80 €

Tabla 1. Cuadro de precios de personal.

2. PRESUPUESTO DE MATERIALES, UTILLAJES Y EQUIPO

Nº	CONCEPTO	PRECIO/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL
1	Polvos titanio AEE	231,28 €/kg	84,338 g	19,51 €
2	Polvos niobio AEE	841,41 €/kg	49,258 g	41,45 €
3	Polvos plata Alfa Aesar	5.120,00 €/kg	7,426 g	38,02 €
4	Bolas de acero inoxidable	1,00 €/u	15 u	15,00 €
5	Parafilm	1 €/m	0,1 m	0,10 €
6	Esterato de zinc	2,50 €/kg	5,00 g	0,01 €
7	Matriz flotante 30x12mm	0,48 €/h	2,50 h	1,21 €
8	Calibre RS Components	0,03 €/h	0,75 h	0,02 €
9	Balanza Kern PFB 300	0,06 €/h	1,45 h	0,08 €
10	Balanza de precisión KERN 770	0,18 €/h	1,50 h	0,27 €
11	Montaje Arquímedes	0,10 €/h	0,50 h	0,05 €
12	Fresas	0,13 €/h	0,75 h	0,10 €
13	Disco de corte de diamante	0,73 €/h	6,00 h	4,36 €
14	Resina TransOptic Buehler	37,45 €/kg	90,00 g	3,37 €
15	Lijas de SiC Struers	3,00 €/u	9 u	27,00 €
16	Paño MD Largo Struers	0,05 €/h	0,70 h	0,04 €
17	Suspensión de diamante de 9µm	2.666,67 €/L	0,014 L	37,33 €
18	Paño MD Chem Struers	0,05 €/h	0,70 h	0,04 €
19	Suspensión de sílice coloidal de 0,05µm con un 10% en volumen de agua oxigenada	444,44 €/L	0,07 L	31,11 €
20	Resina Conductora Multifast Struers	45,71 €/kg	15,00 g	0,69 €
21	Electrodo Ag/AgCl Metrohm AUTOLAB	0,19 €/h	18,00 h	3,49 €
22	Contraelectrodo Platino Radiometer Analytical	0,14 €/h	18,00 h	2,45 €
23	Electrolito NaCl 1M	5,00 €/L	1 L	5,00 €
24	Disolución Acetona-etanol	10,00 €/L	0,2 L	2,00 €
26	Saliva Artificial	6,00 €/L	0,45 L	2,70 €
27	Laca de uñas	30,00 €/L	0,01 L	0,30 €
TOTAL MATERIALES, UTILLAJES Y EQUIPOS				235,71 €

Tabla 2. Cuadro de precios de materiales, utillajes y equipo.

3. PRESUPUESTO DE MAQUINARIA

Nº	CONCEPTO	PRECIO/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL
1	Equipo de difracción láser Mastersizer 2000 con accesorio Hydro 2000SM	4,32 €/h	0,80 h	3,45 €
2	Microscopio Electronico de Barrido de emisión de campo con cañón de iones focalizados (FIB) ZEISS modelo AURIGA Compact	36,93 €/h	10,00 h	369,32 €
3	Máquina de guantes Jacomex	0,14 €/h	0,50 h	0,07 €
4	Túrbula Bioengineering modelo inversina 2L	0,77 €/h	0,75 h	0,58 €
5	Prensa hidráulica Instron modelo 1343	5,45 €/h	2,50 h	13,64 €
6	Horno tubular de alto vacío CARBOLITE HVT 15-75-450	7,50 €/h	3,00 h	22,50 €
7	Equipo Sonelastic	0,63 €/h	2,00 h	1,27 €
8	Máquina universal de ensayos Shimadzu Autograph AG-100kN Xplus	5,68 €/h	9,00 h	51,12 €
9	Fresadora OPTIMUM BF20 L Vario	0,27 €/h	0,75 h	0,20 €
10	Cortadora Accutom-10 Struers	2,10 €/h	6,00 h	12,61 €
11	Embutidora CitoPress 1	1,51 €/h	3,50 h	5,28 €
12	Lijadora LaboPol 25	1,31 €/h	1,75 h	2,29 €
13	Equipo de ultrasonidos Elmasonic S30H de ELMA	0,21 €/h	3,50 h	0,73 €
14	Pulidora automática LaboPol 5 de Stuers	2,08 €/h	1,75 h	3,64 €
15	Equipo D2 PHASER de Bruker	13,41 €/h	0,50 h	6,70 €
16	Potenciostato Metrohm AUTOLAB modelo PGSTAT204	1,70 €/h	18,00 h	30,64 €
17	Estufa Selecta modelo 2000207	0,16 €/h	730,00 h	116,80 €
18	Equipo de ICP-OES Varian-715ES	15,91 €/h	1,00 h	15,91 €
19	Microscopio Óptico NIKON modelo LV100	5,77 €/h	1,50 h	8,65 €
TOTAL MAQUINARIA				665,41 €

Tabla 3. Cuadro de precios de maquinaria.

4. PRESUPUESTO DESCOMPUESTO POR FASES

CONCEPTO	COSTE/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL
1. Discusión de la planificación del proyecto			
<i>Personal</i>			
Director	51,80 €/h	10	518,00 €
Ingeniero	31,00 €/h	10	310,00 €
SUBTOTAL 1			828,00 €
2. Revisión bibliográfica			
<i>Personal</i>			
Ingeniero	31,00 €/h	20	620,00 €
SUBTOTAL 2			620,00 €
3. Formación (Software, Maquinaria, etc.)			
<i>Personal</i>			
Ingeniero	31,00 €/h	3	93,00 €
Técnico	23,40 €/h	3	70,20 €
SUBTOTAL 3			163,20 €
TOTAL			1.611,20 €

Tabla 4. Presupuesto para la planificación del proyecto, revisión bibliográfica y formación necesaria.

2. OBTENCIÓN DE LAS ALEACIONES				
APARTADO	CONCEPTO	PRECIO/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL (€)
2.4. Colada de las aleaciones	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	2,25 h	52.65 €
	<u>Maquinaria</u>			
	Horno de arco eléctrico Compact Arc Melter MAM-1	11,10 €/h	3h	33.3 €
	SUBTOTAL 1			85.95 €
	TOTAL			85.95 €

Tabla 5. Presupuesto para la obtención de las aleaciones

CONCEPTO	COSTE/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL
Preparación metalográfica de las muestras			
<u>Materiales, Utilajes, Equipo</u>			
Lijas de SiC Struers	3,00 €/u	3 u	9,00 €
Paño MD Largo Struers	0,05 €/h	0,10 h	0,01 €
Suspensión de diamante de 9µm	2.666,67 €/L	0,006 L	16,00 €
Paño MD Chem Struers	0,05 €/h	0,10 h	0,01 €
Suspensión de sílice coloidal de 0,05µm con un 10% en volumen de agua oxigenada	444,44 €/L	0,03 L	13,33 €
Resina TransOptic Buehler	37,45 €/kg	45,00 g	1,69 €
<u>Maquinaria</u>			
Embutidora CitoPress 1	1,51 €/h	1,50 h	2,26 €
Lijadora LaboPol 25	1,31 €/h	0,75 h	0,98 €
Equipo de ultrasonidos Elmasonic S30H de ELMA	0,21 €/h	1,50 h	0,31 €
Pulidora automática LaboPol 5 de Stuers	2,08 €/h	0,75 h	1,56 €
<u>Personal</u>			
Técnico	23,40 €/h	4,50 h	105,30 €
		SUBTOTAL 1	150,45 €

Tabla 6. Presupuesto para preparación metalográfica de las muestras.

CONCEPTO	COSTE/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL
1. Ensayos de flexión en voladizo			
<i>Material, Utillajes, Equipo</i>			
Disco de corte de diamante	0,73 €/h	3,00 h	2,18 €
<i>Maquinaria</i>			
Máquina universal de ensayos Shimadzu Autograph AG-100kN Xplus	5,68 €/h	3,00 h	17,04 €
Cortadora Accutom-10 Struers	2,10 €/h	3,00 h	6,31 €
<i>Personal</i>			
Técnico	23,40 €/h	6,00 h	140,40 €
SUBTOTAL 1			165,93 €
2. Ensayos de dureza			
<i>Personal</i>			
Técnico de laboratorio	23,40 €/h	1 h	23,40 €
<i>Maquinaria</i>			
Microdurómetro modelo HMV Shimadzu	6,6 €/h	1 h	6,60 €
SUBTOTAL 2			30,00 €
TOTAL			195,93 €

Tabla 7. Presupuesto para caracterización mecánica de las aleaciones.

CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LAS ALEACIONES				
1. Analisis superficial mediante microscopia óptica	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	2 h	46.80 €
	<u>Maquinaria</u>			
	Microscopio óptico modelo LV100 del fabricante NIKON	5,77 €/h	2 h	11.54 €
	SUBTOTAL 1			58.34 €
2. Estudio microestructural mediante SEM	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	3,5 h	81.90 €
	<u>Maquinaria</u>			
	Microscopio de barrido electrónico de emisión de campo del fabricante ZEISS modelo	36,93 €/h	3,5 h	129.26 €
	SUBTOTAL 2			211.16 €
3. Estudio de las fases mediante difracción de rayos X	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	1,5 h	35.10 €
	<u>Maquinaria</u>			
	Equipo D2 PHASER de Bruker	13,41 €/h	20 h	268.20 €
	SUBTOTAL 3			303.30 €
TOTAL				572.80 €

Tabla 8. Presupuesto para la caracterización microestructural de las aleaciones.

<u>Ensayos de corrosión</u>			
<u>Materiales, Utillajes, Equipo</u>			
Electrodo Ag/AgCl Metrohm AUTOLAB	0,19 €/h	18,00 h	3,49 €
Contraelectrodo Platino Radiometer Analytical	0,14 €/h	18,00 h	2,45 €
Electrolito NaCl 1M	5,00 €/L	1 L	5,00 €
Disolución Acetona-etanol	10,00 €/L	0,2 L	2,00 €
<u>Maquinaria</u>			
Potenciostato Metrohm AUTOLAB modelo PGSTAT204	1,70 €/h	18,00 h	30,64 €
<u>Personal</u>			
Técnico	23,40 €/h	24,00 h	561,60 €
		SUBTOTAL 2	605,19 €
		TOTAL	755,63 €

Tabla 9. Presupuesto para el estudio de la resistencia a corrosión de las aleaciones.

CONCEPTO	COSTE/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL
1. Redacción de la memoria			
<i>Personal</i>			
Ingeniero	31,00 €/h	160,00 h	4.960,00 €
SUBTOTAL 1			4.960,00 €
2. Revisión de la memoria			
<i>Personal</i>			
Director	51,80 €/h	10,00 h	518,00 €
Ingeniero	31,00 €/h	10,00 h	310,00 €
SUBTOTAL 2			828,00 €
TOTAL			5.788,00 €

Tabla 10. Presupuesto para la redacción del proyecto.

5. PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL Y PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN POR CONTRATA

CONCEPTO	COSTE TOTAL
1. Materiales, utillajes y equipo	235.71 €
2. Maquinaria	665.41 €
3. Planificación del proyecto, revisión bibliográfica y formación necesaria	1,611.20 €
4. Obtención de las aleaciones	85.95 €
5. Preparación metalográfica de las muestras	150.45 €
6. Caracterización mecánica de las muestras	195.93 €
7. Caracterización microestructural de las muestras	572.80 €
8. Estudio de resistencia a corrosión del material	755.63 €
9. Redacción del proyecto	5.788,00 €
Presupuesto de ejecución material	10,061.08 €
GASTOS GENERALES (13%)	1,307.94 €
BENEFICIO INDUSTRIAL (6%)	603.66 €
Suma	11,972.68 €
I.V.A (21%)	2,514.26 €
Presupuesto de ejecución por contrata	14,486.94 €

Tabla 11. Suma de presupuestos parciales, presupuesto de ejecución material y presupuesto de ejecución por contrata.

El presupuesto de ejecución por contrata asciende a la cantidad de **CATORCE MIL CUATROCIENTOS OCHENTA Y SEIS EUROS Y NOVENTA Y CUATRO CÉNTIMOS**.

