



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIERÍA  
INDUSTRIAL VALENCIA

**TRABAJO FIN DE MASTER EN INGENIERÍA INDUSTRIAL**

**ANÁLISIS DEL EFECTO DE POSTPROCESOS  
DE PRENSADO ISOSTÁTICO EN CALIENTE,  
TRAS LA OBTENCIÓN DE ALEACIONES  
TI-NB POR PULVIMETALURGIA  
CONVENCIONAL, EN SUS PROPIEDADES  
MECÁNICAS, QUÍMICAS Y BIOLÓGICAS.**

AUTOR: DANIEL SÁNCHEZ ARTERO

TUTOR: VICENTE AMIGÓ BORRÁS

COTUTOR: JOAN LARIO FEMENIA

**Curso Académico: 2020-21**



# Índice del Trabajo Final de Máster

Documentos contenidos:

- Memoria
- Presupuesto



Análisis del efecto de postprocesos de prensado isostático en caliente, tras la obtención de aleaciones Ti-Nb por pulvimetalurgia convencional, en sus propiedades mecánicas, químicas y biológicas.



# **DOCUMENTO 1**

## **MEMORIA**



## Índice de la Memoria

### Contenido

1. ANTECEDENTES .....	16
1.1 Uso del titanio como biomaterial.....	16
1.2 Clasificación de las aleaciones de titanio .....	19
1.2.1. Aleaciones $\alpha$ y casi- $\alpha$ .....	20
1.2.2. Aleaciones $\alpha$ - $\beta$ .....	20
1.2.3. Aleaciones $\beta$ .....	21
1.3. La problemática de la reabsorción ósea .....	21
1.4. La pulvimetalurgia en la fabricación de aleaciones de titanio .....	21
1.4.1 Producción y obtención de polvos .....	22
1.5.2 Mezclado de polvos.....	22
1.5.3 Compactación de los polvos.....	22
1.5.4 Sinterizado.....	23
1.5.5 Hot Isostatic Pressing .....	23
2. MOTIVACIÓN.....	27
3. OBJETIVOS .....	29
4. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.....	29
5. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	34
5.1. Fabricación .....	34
5.1.1. Fabricación de aleaciones Pulvimetalúrgicas de titanio .....	34
5.1.2 Técnica HIP sobre aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio. ....	35
5.2. Caracterización estructural .....	39
5.2.1. Densidad mediante la técnica de Arquímedes.....	39
5.1.2. Contracción y cambios dimensionales. ....	41
5.3. Caracterización microestructural .....	41
5.3.1. Microscopía óptica .....	41
5.3.2. Microscopía electrónica .....	43
5.4. Caracterización mecánica.....	44
5.4.1 Ensayos de Flexión .....	45
5.4.2. Ensayos de vibraciones transitorias. ....	46
5.5. Caracterización electroquímica.....	47
5.5.1 Ensayos de Potencial a Circuito Abierto OCP.....	48
5.5.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.....	48
5.5.3 Ensayos de polarización potenciodinámicos.....	52



5.5.4 Ensayos de liberación de iones .....	54
6. Resultados y discusión .....	55
6.1. Caracterización estructural .....	55
6.1.1 Densidad mediante el método de Arquímedes .....	55
6.2. Caracterización microestructural .....	64
6.2.1 Resultados microscopía óptica.....	64
6.2.2 Resultados de microscopía electrónica.....	70
6.3. Caracterización mecánica.....	78
6.4. Caracterización electroquímica.....	88
6.4.1 Estudio del potencial en circuito abierto .....	88
6.4.2 Estudio Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.....	90
6.4.3 Estudio polarización anódica y catódica .....	97
6.4.4 Estudio de liberación de iones .....	101
7. Conclusiones y futuras líneas de investigación .....	106
7.1 Conclusiones.....	106
7.2. Futuras líneas de investigación .....	108
8. Bibliografía.....	116



## Índice de Tablas

Tabla 1. Temperaturas de procesado HIP en función del material. Fuente : Fundamental Aspects of Hot Isostatic Pressing: An Overview . H.V. ATKINSON and S. DAVIES. ....	24
Tabla 2. Parámetros en los diferentes escenarios de HIP del trabajo .....	36
Tabla 3. Especificaciones del equipo de HIP. ....	38
Tabla 4. Parámetros de la rutina del ensayo de corrosión. ....	47
Tabla 5. Composición de la saliva artificial Fusayama modificada propuesta para el ensayo de liberación de iones. ....	54
Tabla 6. Datos del ensayo de densidad mediante técnica de Arquímedes de las probetas compactadas en verde. ....	56
Tabla 7. Datos del ensayo de densidad mediante técnica de Arquímedes de las probetas sinterizadas 180 minutos a 1350°C. ....	57
Tabla 8. Datos del ensayo de densidad mediante técnica de Arquímedes de las probetas sometidas a tratamiento HIP a 150 MPA y 1200°C 120 min y velocidad de enfriamiento 500°C/min. ....	58
Tabla 9. Datos del ensayo de densidad mediante técnica de Arquímedes de las probetas y sometidas a tratamiento HIP a 150 MPA y 1200°C 120 min y velocidad de enfriamiento 100°C/min. ....	59
Tabla 10. Valores promedio de la densidad relativa, porosidad abierta y porosidad cerrada en las diferentes aleaciones de Titanio Sin HIP y con los Diferentes escenarios de HIP. ....	60
Tabla 11. Valores de porosidad y distribución de fases en las diferentes aleaciones .....	69
Tabla 12. Reparto de fases de Titanio en las aleaciones Ti-35Nb-2Sn y Ti-35Nb-7Zr-5Ta sometidos a las dos configuraciones de HIP. ....	77
Tabla 13. Valores del ensayo de flexión a tres puntos para las diferentes Aleaciones sin HIP y con HIP y diferentes velocidades de enfriamiento. ....	78
Tabla 14. Valores promedio de Resistencia a Flexión y Máxima deformación en diferentes aleaciones de titanio con y sin tratamiento de H IP .....	79
Tabla 15. Módulo elástico de la aleación Ti-35Nb-2Sn sin HIP y con HIP y diferentes velocidades de enfriamiento obtenidos con Sonelastic. ....	82
Tabla 16. Módulo elástico de la aleación Ti-35Nb-7Zr-5Ta sin HIP y con HIP y diferentes velocidades de enfriamiento obtenidos con Sonelastic. ....	83
Tabla 17. Módulo elástico de la aleación Ti-27Nb-8Mo sin HIP y con HIP y diferentes velocidades de enfriamiento obtenidos con Sonelastic. ....	84
Tabla 18. Valores promedio y desviaciones del módulo elástico, módulo de Cizalladura y coeficiente de Poisson para las 3 aleaciones estudiadas sin HIP y con HIP y diferentes velocidades de enfriamiento. ....	85
Tabla 19. Propiedades mecánicas de varias aleaciones de $\beta$ titanio. Adaptada de (Niinomi, 1998). ....	87
Tabla 20. Potencial a circuito abierto para las diferentes condiciones de procesado pulvimetalúrgico en la aleación beta de titanio. ....	90



Tabla 21. Parámetros electroquímicos de las curvas potenciodinámicas de las aleaciones de titanio en función de su condición de procesado. ....	100
Tabla 22. Comparación de parámetros electroquímicos con respecto al estudio de Schiff y colaboradores (2017). ....	101
Tabla 23. Concentración promedio de iones en saliva artificial tras 730 horas de inmersión. ....	102
Tabla 24. Propiedades mecánicas del titanio grado 4 procesado de forma convencional. ....	114



## Índice de Figuras

Figura 1. Relación entre la resistencia a la polarización y biocompatibilidad de los metales puros. Davis et al., (2003).....	18
Figura 2. Módulo elástico de diferentes aleaciones metálicas. Davis et al. (2003) .....	18
Figura 3. Interacción de la aleación de titanio con acero con bajo contenido en carbón durante el HIP .....	24
Figura 4. Interacción de la aleación de titanio con acero más resistente durante el HIP.....	25
Figura 5. Mapa Conceptual para el desarrollo de la Tesis de Máster. ....	30
Figura 6. Esquema de trabajo para la planificación de la investigación. ....	31
Figura 7. Diagrama de Gantt para cumplir con los apartados de la investigación.....	32
Figura 8. Tiempo experimental dedicado para cada una de las fases de la planificación de la investigación.....	33
Figura 9. Equipo de prensado isostático en caliente de Quintus, modelo QIH21. ....	36
Figura 10. Evolución de la temperatura y la presión durante el proceso de HIP en el escenario 1: Temperatura 1200°C durante 120 minutos, presión de 150 MPA y velocidad de enfriamiento de 500°C/min .....	37
Figura 11. Evolución de la temperatura y la presión durante el proceso de HIP en el escenario 2: Temperatura 1200°C durante 120 minutos, presión de 150 MPA y velocidad de enfriamiento de 100°C/min .....	38
Figura 12. Corte de precisión de las probetas.....	42
Figura 13. Pulido de probetas .....	42
Figura 14. Ejemplo de configuración del método EBSD.....	44
Figura 15. Ensayo de Flexión a dos puntos. ....	45
Figura 16. Diferentes circuitos equivalentes. Fuente: A y B Ti35Nb5Ta7Zr Viswanathan et al. 2009 “An electrochemical study on self-ordered nanoporous and nanotubular oxide on Ti–35Nb–5Ta–7Zr alloy for biomedical applications”, C) Monetta et al. 2017 “TiO2 Nanotubes on Ti Dental Implant. Part 2: EIS Characterization in Hank’s Solution”, D) Mohan et al. 2015 “Electrochemical behaviour and bioactivity of self-organized TiO2 nanotube arrays on Ti-6Al-4V in Hanks’ solution for biomedical applications” .....	50
Figura 17. Diferentes diagramas de Nyquist en nanotubos de titanio. Fuente: Demetrescu et al. (2010) “Effect of nano-topographical features of Ti/TiO2 electrode surface on cell response and electrochemical stability in artificial saliva” .....	52
Figura 18. Esquema de los principales dominios en las curvas potenciodinámicas del titanio. Fuente: A. Dalmau et al. (2012) “Caracterización y estudio del comportamiento electroquímico de aleaciones de titanio para uso biomédico” .....	53
Figura 19. Evolución de la densidad de la Aleación Ti35Nb2Sn con diferentes tratamientos de HIP. ....	62
Figura 20. Evolución de la densidad de la Aleación Ti35Nb7Zr5Ta con diferentes tratamientos de HIP. ....	62
Figura 21. Evolución de la densidad de la Aleación Ti27Nb8Mo con diferentes tratamientos de HIP. ....	62



Figura 22. Imágenes de Microscopía óptica de la Aleación Ti 35Nb 2Sn. A) Superficie sin HIP B) Superficie sin HIP sometida a tratamiento de Imagen C) Superficie con proceso HIP 1. D) Superficie con proceso HIP 1 Sometida a tratamiento de imagen. E) Superficie con proceso HIP 2 F) Superficie con proceso HIP 2 y sometida a tratamiento de imagen. ....	65
Figura 23. Imágenes de Microscopía óptica de la Aleación Ti35Nb7Zr5Ta. A) Superficie sin HIP B) Superficie sin HIP sometida a tratamiento de Imagen C) Superficie con proceso HIP 1. D) Superficie con proceso HIP 1 Sometida a tratamiento de imagen. E) Superficie con proceso HIP 2 F) Superficie con proceso HIP 2 y sometida a tratamiento de imagen. ....	65
Figura 24. Imágenes de Microscopía óptica de la Aleación Ti27Nb8Mo. A) Superficie sin HIP B) Superficie sin HIP sometida a tratamiento de Imagen C) Superficie con proceso HIP 1. D) Superficie con proceso HIP 1 Sometida a tratamiento de imagen. E) Superficie con proceso HIP 2 F) Superficie con proceso HIP 2 y sometida a tratamiento de imagen. ....	66
Figura 25. Imágenes de Microscopía óptica de la Aleación Ti 35Nb 2Sn tras ataque con reactivo Kroll. A) Superficie sin HIP B) Superficie sin HIP sometida a tratamiento de Imagen C) Superficie con proceso HIP 1. D) Superficie con proceso HIP 1 Sometida a tratamiento de imagen. E) Superficie con proceso HIP 2 F) Superficie con proceso HIP 2 y sometida a tratamiento de imagen. ....	67
Figura 26. Imágenes de Microscopía óptica de la Aleación Ti35Nb7Zr5Ta tras ataque con reactivo Kroll. A) Superficie sin HIP B) Superficie sin HIP sometida a tratamiento de Imagen C) Superficie con proceso HIP 1. D) Superficie con proceso HIP 1 Sometida a tratamiento de imagen. E) Superficie con proceso HIP 2 F) Superficie con proceso HIP 2 y sometida a tratamiento de imagen. ....	67
Figura 27. Imágenes de Microscopía óptica de la Aleación Ti27Nb8Mo tras ataque con reactivo Kroll. A) Superficie sin HIP B) Superficie sin HIP sometida a tratamiento de Imagen C) Superficie con proceso HIP 1. D) Superficie con proceso HIP 1 Sometida a tratamiento de imagen. E) Superficie con proceso HIP 2 F) Superficie con proceso HIP 2 y sometida a tratamiento de imagen. ....	68
Figura 28. Estudio cristalográfico por EBSD de la aleación Ti35Nb2Sn procesada por HIP 1. A) Imagen mixta de FSD. B) Análisis de fases. C) Planos cristalográficos de las fases $\beta$ y $\alpha$ . D), E) y F) Orientación cristalina en las direcciones X, Y y Z. ....	71
Figura 29. Mapeo de polos de las fases $\beta$ y $\alpha''$ indexadas en el estudio por EBSD para la aleación Ti35Nb2Sn procesada por HIP 1. ....	71
Figura 30. Mapeo EDS para la aleación Ti35Nb2Sn procesada por HIP 1. A) Imagen mixta FSD. B) Mapeo del titanio. C) Mapeo para niobio. C) Mapeo para Estaño. ....	72
Figura 31. Estudio cristalográfico por EBSD de la aleación Ti35Nb2Sn procesada por HIP 2. A) Imagen mixta de FSD. B) Análisis de fases. C) Planos cristalográficos de las fases $\beta$ y $\alpha$ . D), E) y F) Orientación cristalina en las direcciones X, Y y Z. ....	72
Figura 32. Mapeo de polos de las fases $\beta$ y $\alpha''$ indexadas en el estudio por EBSD para la aleación Ti35Nb2Sn procesada por HIP 2. ....	73
Figura 33. Mapeo EDS para la aleación Ti35Nb2Sn procesada por HIP 2. A) Imagen mixta FSD. B) Mapeo del titanio. C) Mapeo para niobio. C) Mapeo para Estaño. ....	73
Figura 34. Estudio cristalográfico por EBSD de la aleación Ti35Nb7Zr5Ta procesada por HIP 1. A) Imagen mixta de FSD. B) Análisis de fases. C) Planos cristalográficos de las fases $\beta$ y $\alpha$ . D), E) y F) Orientación cristalina en las direcciones X, Y y Z. ....	74



Figura 35. Mapeo de polos de las fases $\beta$ y $\alpha''$ indexadas en el estudio por EBSD para la aleación Ti35Nb7Zr5Ta procesada por HIP 1. ....	74
Figura 36. Mapeo EDS para la aleación Ti35Nb7Zr5Ta procesada por HIP 1. A) Imagen mixta FSD. B) Mapeo del titanio. C) Mapeo para niobio. C) Mapeo para tantalio. E) Mapeo para zirconio.75	75
Figura 37. Estudio cristalográfico por EBSD de la aleación Ti35Nb7Zr5Ta procesada por HIP 2. A) Imagen mixta de FSD. B) Análisis de fases. C) Planos cristalográficos de las fases $\beta$ y $\alpha$ . D), E) y F) Orientación cristalina en las direcciones X, Y y Z. ....	75
Figura 38. Mapeo de polos de las fases $\beta$ y $\alpha''$ indexadas en el estudio por EBSD para la aleación Ti35Nb7Zr5Ta procesada por HIP 2. ....	76
Figura 39. Valores medios de Resistencia y máxima deformación en la aleación Ti35Nb2Sn con y sin tratamiento de HIP. ....	79
Figura 40. Valores medios de Resistencia y máxima deformación en la aleación Ti27Nb(Mo con y sin tratamiento de HIP).....	80
Figura 41. Valores medios de Resistencia y máxima deformación en la aleación Ti35Nb7Zr5Ta con y sin tratamiento de HIP.....	80
Figura 42. Representación de los módulos elásticos medios de las diferentes aleaciones frente a la densidad en las probetas sin HIP y con HIP y diferentes velocidades de enfriamiento.....	86
Figura 43. Potencial a circuito abierto en función del tiempo para diferentes condiciones de procesado de la aleación Ti35Nb8Mo.....	88
Figura 44. Potencial a circuito abierto en función del tiempo para diferentes condiciones de procesado de la aleación Ti35Nb2Sn. ....	89
Figura 45. Potencial a circuito abierto en función del tiempo para diferentes condiciones de procesado de la aleación Ti35Nb7Zr5Ta. ....	89
Figura 46. Diagrama de Nyquist para las diferentes rutas de fabricación realizados en la aleación Ti35Nb8Mo.....	91
Figura 47. Diagrama de Nyquist para las diferentes rutas de fabricación realizados en la aleación Ti35Nb2Sn. ....	92
Figura 48. Diagrama de Nyquist para las diferentes rutas de fabricación realizados en la aleación Ti35Nb7Zr5Ta.....	92
Figura 49. Diagrama de Bode para las diferentes rutas de fabricación realizados en la aleación Ti35Nb8Mo.....	93
Figura 50. Diagrama de Bode para las diferentes rutas de fabricación realizados en la aleación Ti35Nb2Sn. ....	94
Figura 51. Diagrama de Bode para las diferentes rutas de fabricación realizados en la aleación Ti35Nb7Zr5Ta.....	94
Figura 52. Circuito equivalente para las aleaciones $\beta$ con diferentes condiciones de procesado pulvimetalúrgico. ....	95
Figura 53. Circuito equivalente para las aleaciones $\beta$ con diferentes condiciones de procesado pulvimetalúrgico. ....	95
Figura 54. Curvas potenciodinámicas de la aleación Ti35Nb8Mo con diferentes rutas de procesado.....	98



Figura 55. Curvas potenciodinámicas de la aleación Ti35Nb2Sn con diferentes rutas de procesado.....	98
Figura 56. Curvas potenciodinámicas de la aleación Ti35Nb7Zr5Ta con diferentes rutas de procesado.....	99
Figura 57. Valor promedio del número de células (Izquierda, eje Y) de células vivas y muertas, y valor medio de la viabilidad de las células (derecha, eje Y) en extractos de metales elementales (Ti, Ta, Nb, Zr, Sn, Si y Mo) con diferentes concentraciones de Iones después del cultivo de 5 días con N=3 *Significativamente diferente del valor de control p<0.05. ....	103
Figura 58. Concentración promedio de iones en saliva artificial durante un periodo de simulación de 3 semanas. (µg/L).....	104
Figura 59. Estabilidad del hueso vs tiempo implantado. (Davis et al., 2003) .....	104
Figura 60. Imágenes Liberación de Iones: A) Ti 35 NB 2 Sn Sin Proceso de HIP-muestra 1301a x100 ; B) Ti 35 NB 2 Sn – HIP escenario 1- muestra 1248a x 100; C) Ti 35 NB 2 Sn – HIP escenario 2- muestra 1273b x 100 Liberación de Iones: D) Ti35Nb7Zr5Ta Sin Proceso de HIP-muestra 1310- x100 ; E) Ti35Nb7Zr5Ta– HIP escenario 1- muestra 1206A- x 100; F) Ti35Nb7Zr5Ta– HIP escenario 2- muestra 1283B- x 100 Liberación de Iones: G) Ti 27 NB 8 MO Sin Proceso de HIP-muestra 1319- x100 ; H) Ti 27 NB 8 MO – HIP escenario 1- muestra 1215- x 100; I) Ti 27 NB 8 MO – HIP escenario 2- muestra 1264A x 100.....	105
Figura 61. Rutas convencionales de fabricación para las aleaciones de titanio. ....	109
Figura 62. Coste de la materia prima en función del acero AISI 316LVM.....	111
Figura 63. Comparación entre procesos de fundición y pulvimetalúrgicos.....	112
Figura 64. Tratamientos termomecánicos en las aleaciones de titanio. Fuente: Adaptado de “Titanium and Titanium Alloys Fundamentals and Applications”. ....	113
Figura 65. Microestructura del titanio Grado 4 CP. a) Grano grueso inicial b),c) Despues de ECAP + TMT (Fotografías ópticas y fotomicrografías de electrones). Valiey et al. (2008) .....	114



## Índice de Ecuaciones

Ecuación 1. Volumen teórico .....	39
Ecuación 2. Volumen exterior. ....	39
Ecuación 3. Volumen de poro abierto.....	40
Ecuación 4. Volumen de parte impermeable.....	40
Ecuación 5. Porosidad Aparente. ....	40
Ecuación 6. Porosidad cerrada. ....	40
Ecuación 7. Densidad experimental. ....	41
Ecuación 8. Contracciones. ....	41
Ecuación 9. Resistencia máxima a flexión. ....	45
Ecuación 10. Módulo a flexión rectangular (MPA). ....	46
Ecuación 11. Impedancia de transferencia electroquímica. ....	49
Ecuación 12. Relación entre la forma polar y cartesiana de la impedancia.....	49
Ecuación 13. Relación entre la forma polar y cartesiana de la impedancia.....	49
Ecuación 14. Ecuación de Rosemberg (Boyer et al. Ed., 1994). ....	68
Ecuación 15. Contenido equivalente en Molibdeno (Boyer et al. Ed., 1994). ....	68



## RESUMEN

En la actualidad, la tecnología pulvimetalúrgica se presenta como una alternativa a los procesos de fabricación tradicionales de fundición, colada y forja en la fabricación de aleaciones  $\beta$  de titanio. Esta tecnología presenta la ventaja menor consumo energético gracias a que la densificación se realiza por difusión en estado sólido. Sin embargo, presenta unos inconvenientes a los que debe buscarse una solución como puede ser la porosidad del proceso y la falta de homogeneidad de la aleación cuando esta incluye elementos de alto punto de fusión en cantidades importantes.

En el presente trabajo se pretende estudiar el impacto del prensado isostático en caliente sobre aleaciones beta de titanio obtenidas por vía pulvimetalurgia, con el fin de evaluar su potencial en la mejora de las propiedades mecánicas y químicas de las aleaciones obtenidas de este modo. Para ello, se caracterizan tres aleaciones beta de titanio tras someterse al Prensado Isostático en Caliente, mediante el estudio de sus propiedades estructurales, mecánicas y electroquímicas.

Con ese estudio, se pretende comprobar si el Prensado Isostático en Caliente reduce la porosidad superficial y mejora la difusión de sus fases, incrementando las propiedades mecánicas, estructurales y electroquímicas que pudiesen ser suficientes para la fabricación de prótesis.



## ABSTRACT

Nowadays, powder metallurgy represents an alternative to traditional manufacturing processes for Titanium  $\beta$  alloys such as casting or forging. Against those technologies, powder metallurgy presents a lower power consumption as densification is obtained by solid state diffusion. However, it has some drawbacks to which a solution must be sought, such as the porosity of the process and the lack of homogeneity of the alloy when it includes high melting point elements in significant quantities.

In this project, our main goal is to study how hot isostatic pressing affects Titanium  $\beta$  alloys obtained via powder metallurgy, and see how this process improves mechanical and chemical properties. For this purpose, we will characterize three different Titanium  $\beta$  alloys after applying hot isostatic pressing to study how their structure, mechanical and chemical properties change.

The aim of this study is to verify if hot isostatic pressing reduces surface porosity and increases phase diffusion, improving mechanical, structural and chemical properties enough to be suitable for medical device manufacturing



## RESUM

En l'actualitat, la tecnologia pulvimetal·lurgica es presenta com una alternativa als processos de fabricació tradicionals de fosa, emollament i forja en la fabricació d'aliatges  $\beta$  de titani. Aquesta tecnologia presenta l'avantatge d'un menor consum energètic gràcies a que la densificació es realitza per difusió en estat sòlid. No obstant això, presenta uns inconvenients als quals ha de buscar-se una solució com pot ser la porositat del procés i la manca d'homogeneïtat de l'aliatge quan aquesta inclou elements d'alt punt de fusió en quantitats importants.

En el present treball es pretén estudiar l'impacte del premsatge isostàtic en calent sobre aliatges beta de titani obtingudes per via pulvimetal·lurgica, amb la finalitat d'avaluar el seu potencial en la millora de les propietats mecàniques i químiques dels aliatges obtinguts d'aquesta manera. Per a això, es caracteritzen tres aliatges beta de titani després de sotmetre's al Premsatge Isostàtic en Calent, mitjançant l'estudi de les seues propietats estructurals, mecàniques i electroquímiques.

Amb aquest estudi, es pretén comprovar si el Premsatge Isostàtic en Calent redueix la porositat superficial i millora la difusió de les seues fases, incrementant les propietats mecàniques, estructurals i electroquímiques que pogueren ser suficients per a la fabricació de pròtesis.



Análisis del efecto de postprocesos de prensado isostático en caliente, tras la obtención de aleaciones Ti-Nb por pulvimetalurgia convencional, en sus propiedades mecánicas, químicas y biológicas.



## MEMORIA



## 1. ANTECEDENTES

### 1.1 Uso del titanio como biomaterial

Cuando un implante se coloca en un paciente, este debe suplir de forma temporal o permanente las funciones que realizaba el tejido al que reemplaza. En muchos casos, estas funciones son de tipo estructural, por lo que deben ser capaces de resistir a fuertes sollicitaciones mecánicas de forma repetitiva y sostenida en el tiempo. Es por esto por lo que los materiales más empleados como implantes son los metales.

Dentro de los metales, destacan en el uso como implantes los aceros inoxidable, el titanio y sus aleaciones y las aleaciones de cobalto. Esto es debido a las altas resistencias que tienen tanto mecánicas como químicas. Por el ambiente que se encuentra dentro del ser humano, además de requerir una elevada resistencia mecánica y a fatiga, los metales utilizados como implantes deben tener una elevada resistencia a la corrosión y al desgaste debido a las agresivas condiciones químicas y a la elevada temperatura a la que se encuentra el interior del ser humano.

Además de ser capaces de resistir y cumplir sus funciones dentro una vez implantadas, estos materiales tienen que evitar tener efectos adversos en el interior del cuerpo humano. Es por esto por lo que deben de estar formuladas con compuestos químicos que sean biocompatibles para evitar una reacción adversa, deben tener un módulo elástico bajo para minimizar la reabsorción ósea, deben de tener una buena resistencia a la degradación para no liberar partículas que puedan interferir en el crecimiento celular, y deben de ser capaces de cumplir con las sollicitaciones cíclicas del cuerpo.

Un material que va a ser utilizado como implante, cómo se ha visto previamente, va a ser sometido a un alto número de ciclos de carga de fatiga. Con los métodos tradicionales de fabricación pulvimetalúrgica, a pesar de lograr buenas propiedades, es complicado eliminar por completo la porosidad. Es por esto por lo que en ocasiones no son recomendables para el uso como implantes al tener una menor resistencia a la fatiga a largo plazo. La vida media de un implante es de 10 a 15 años, y una vez la vida de éste termina, si tiene que ser sustituido esto conlleva operaciones que son dificultosas y son acompañadas de posteriores rehabilitaciones para el paciente (Bjursten *et al.*, 2010). Por esto, los implantes deben tener una resistencia lo suficientemente alta como para durar el mayor tiempo posible realizando sus funciones.

Por ejemplo, en el caso de un implante de cadera, la resistencia a fatiga tendrá una importancia fundamental ya que es una fuente de fallo frecuente en este tipo de implantes. Este tipo de prótesis en una persona no activa debería soportar cerca de 150 millones de ciclos de Carga durante su vida en servicio. Este número dependerá de la carga aplicada, la forma de la prótesis, la aleación utilizada, la microestructura de esta etc. (Davis *et al.*, 2003). Es por eso, que cada uno de los parámetros utilizados jugará un papel fundamental.

La microestructura del material tiene gran influencia en la respuesta mecánica de una aleación, y a su vez este depende del historial del proceso termodinámico hasta la obtención de



la pieza final. Podría decirse entonces que la resistencia a fatiga del material se verá directamente afectada y vendrá determinada por los procesos de conformado a los que se haya visto sometida, desde los procesos iniciales para la obtención de la materia prima hasta los tratamientos de acabado superficial,

Dentro de los metales, el titanio presenta una serie de características que lo hacen destacar en su uso como implante:

- **Es Biocompatible:** Se dice que un material es biocompatible cuando no provoca respuestas adversas al entrar en contacto con los tejidos y fluidos del cuerpo humano. Además, dentro de estas respuestas no deben ser ni citotóxicos ni cancerígenos.

El titanio y sus aleaciones presentan una gran resistencia a la corrosión. Este material, al entrar su superficie en contacto con el oxígeno, crea una película pasiva de óxido que lo protege del medio y evita que se siga oxidando. Del mismo modo, esta película evita que se liberen iones metálicos que puedan influir en el crecimiento celular.

Esta capa de óxido se ve influenciada además por los componentes que la conforman. Es por esto por lo que los elementos aleantes tienen una gran influencia en las características de esta capa de óxido, y deben ser también biocompatibles. Por ejemplo, dentro de las aleaciones de Titanio, destacan el Nb, Ta o Zr como estabilizadores de la fase  $\beta$  por su buena biocompatibilidad. Es por esto que su uso es común en las aleaciones de los implantes. Además, estos materiales por separado representan un bajo nivel de citotoxicidad y un bajo nivel de liberación de iones, lo que permite tener un elevado grado de Biocompatibilidad.

En la Figura inferior (Figura 1), se puede ver la relación entre el crecimiento celular y la liberación de iones y partículas metálicas en diferentes materiales utilizados como implantes como consecuencia de los procesos de corrosión. Davis *et al.* (2003) estudiaron la citotoxicidad de diferentes metales puros y observaron la biocompatibilidad y resistencia a la polarización de los materiales empleados como implantes y observaron que el titanio, el niobio, el tantalio y el zirconio altamente biocompatibles. También Cremasco *et al.* (2008) estudiaron el crecimiento celular in vitro de aleaciones de Titanio con estabilizadores de la Fase  $\beta$  y pudieron observar que las aleaciones de titanio con Tantalio, Niobio y Zirconio no causaron efectos tóxicos además de presentar un alto grado de adhesión celular.

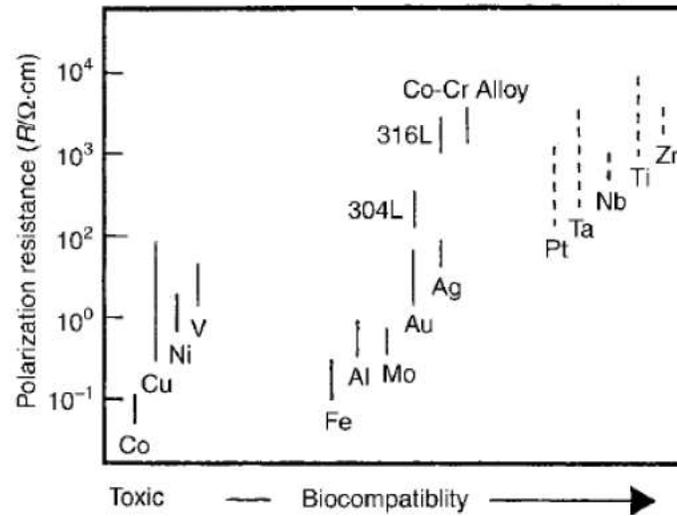


Figura 1. Relación entre la resistencia a la polarización y biocompatibilidad de los metales puros. Davis et al., (2003)

- Bajo módulo elástico:** Es importante que el módulo elástico del material sea similar al del muestreo. Esto es importante para que las tensiones del hueso alrededor del implante sean similares, ya que si no esto puede desembocar en una pérdida ósea.

El titanio y sus aleaciones, por su bajo módulo elástico presenta ventajas en este aspecto con respecto a otras aleaciones utilizadas como biomateriales. Además, los elementos aleantes y su proporción influyen de forma considerable en el módulo elástico como se puede ver en el gráfico a continuación (Fig. 2):

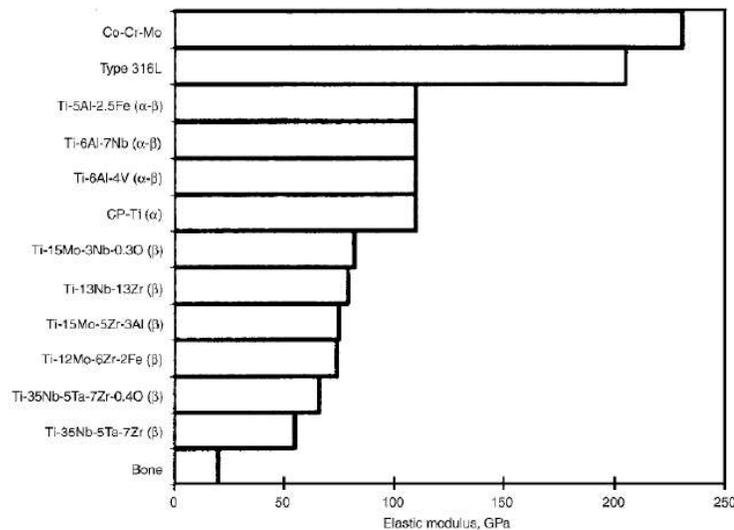


Figura 2. Módulo elástico de diferentes aleaciones metálicas. Davis et al. (2003)



- **Resistencia a la corrosión:** Tal y como se ha comentado previamente, el interior del cuerpo humano presenta un ambiente muy agresivo para los metales. Las elevadas temperaturas, la humedad y la gran variedad de microorganismos y fluidos diferentes que interaccionan con el material hacen que este tenga tendencia a la corrosión y el desgaste.

El titanio y sus aleaciones, por su capacidad de crear una capa pasiva de óxido para protegerse logra una mejor biocompatibilidad al reducir la emisión de iones y de partículas debido a un menor desgaste y degradación en el interior del cuerpo humano.

- **Resistencia mecánica:** Además de ser biocompatible y de resistir en el interior del cuerpo humano, es importante que el material empleado en un implante sea capaz de resistir las sollicitaciones mecánicas a las que se va a ver sometido en el interior del cuerpo humano.

Una prótesis de cadera en una persona con una actividad baja debe soportar cientos de miles de ciclos de carga por año. Esto se traduce en que una prótesis que permanezca implantada 50 años debería soportar más de 100 millones de ciclos de carga, que además dependerán del peso y la actividad de cada persona. Por ello, la selección del material y de la prótesis deben estar pensados para soportar una elevada carga a fatiga que debe estar sostenida en el tiempo.

El titanio, presenta frente a otros materiales utilizados en prótesis unas muy buenas propiedades mecánicas (además de las químicas y biológicas ya comentadas), que le permiten destacar en aplicaciones biomédicas (Lario et al., 2016).

## 1.2 Clasificación de las aleaciones de titanio

Las aleaciones beta de titanio contienen la suficiente cantidad de elementos beta-estabilizantes que permiten retener la fase beta del titanio a temperatura ambiente. Añadiendo un elevado contenido de elementos aleantes se puede prevenir la formación de la fase  $\alpha$  durante el enfriamiento. Este tipo de aleaciones, donde se puede llegar a retener el 100% de la fase beta, puede precipitarse fase  $\alpha$  si las velocidades de enfriamientos desde beta transus son bajas, o si se realizan tratamientos térmicos de envejecimiento.



Dependiendo de la composición química de los elementos que forman las aleaciones, de la pureza y de los tratamientos térmicos a los que se someta, la microestructura de esta cambia completamente. Dentro de las aleaciones de titanio, se encuentran tres grandes grupos:

- Aleaciones  $\alpha$  y casi- $\alpha$ : Aleaciones con menos de un 10% de Fase  $\beta$
- Aleaciones  $\alpha$ - $\beta$ : Aleaciones que contienen entre un 10 y un 20% de fase  $\beta$ .
- Aleaciones  $\beta$ : Aleaciones con a partir de un 20% de fase  $\beta$  Retenida

### 1.2.1. Aleaciones $\alpha$ y casi- $\alpha$

Las aleaciones  $\alpha$  y casi- $\alpha$  de titanio, habitualmente contienen un contenido de elementos  $\beta$  estabilizantes menor al 2,3%. En cuanto a su estructura cristalina, estas presentan una estructura de tipo HCP (hexagonal compacta) a bajas temperaturas.

Las propiedades de este tipo de aleaciones son una buena resistencia a la corrosión, una ductilidad conformabilidad razonable a pesar de su estructura hexagonal, y un buen grado de soldabilidad.

Este tipo de aleaciones suelen gozar además de una buena resistencia a la fluencia en caliente, generalmente mejor que las  $\alpha$ - $\beta$  o las  $\beta$ . Es por esto por lo que se utilizan habitualmente en aplicaciones que requieren temperaturas extremas. Además, las aleaciones  $\alpha$  ofrecen un mayor grado de elasticidad que las aleaciones  $\beta$  debido a las altas temperaturas a las que es sometida.

### 1.2.2. Aleaciones $\alpha$ - $\beta$

El incremento en los elementos  $\beta$  estabilizadores en la aleación hace que se forme una estructura bifásica  $\alpha$ + $\beta$ , dónde la fase  $\beta$  se retiene en estado metaestable o de equilibrio. Una de las más comunes es la Ti-6Al-4V.

Mediante tratamientos térmicos de solubilización y envejecimiento se puede lograr una mejora de las propiedades mecánicas, llegando a conseguir un incremento de la resistencia a tracción de entre el 30 y el 50% respecto al estado de recocido.

Gracias a la existencia de estas dos fases y por lo tanto de dos estructuras diferentes, hacen que la combinación de propiedades de ambas dé como resultado una aleación más resistente a diferentes temperaturas y a la corrosión. Por el contrario, presentan una ductilidad baja.



### 1.2.3. Aleaciones $\beta$

Las aleaciones con un alto contenido de elementos estabilizantes de la fase  $\beta$  presentan una elevada capacidad de endurecimiento. Tanto es así que pueden llegar a templar al aire, reteniendo completamente la fase  $\beta$  en el caso de piezas con un espesor reducido.

Dentro de las tres categorías de aleaciones de titanio, las aleaciones  $\beta$  son las que tienen una mayor capacidad de deformación plástica y un módulo de elasticidad más bajo. Es por esto que presentan una gran utilidad para aplicaciones biomédicas.

### 1.3. La problemática de la reabsorción ósea

Uno de los principales problemas encontrados durante las revisiones de cirugías o durante los recambios de prótesis es el aflojamiento del implante.

Habitualmente, este fallo es debido al movimiento del implante como consecuencia de una pérdida de masa ósea del paciente en la zona de contacto. Esta zona de contacto se ve habitualmente sometida a un apantallamiento de las cargas debido a que el implante soporta algunas de las cargas que previamente soportaba el hueso. El hueso, al estar sometido a menores niveles de tensión, se ven sometidos a una reabsorción ósea por parte del hueso.

Recientemente, las aleaciones de titanio de fase  $\beta$ , aleadas con distintos elementos estabilizantes de la fase  $\beta$ , han mejorado esta problemática al poseer un menor módulo elástico y no presentar la problemática de la baja resistencia mecánica y/o baja tenacidad a fractura.

### 1.4. La pulvimetalurgia en la fabricación de aleaciones de titanio

Frente a los métodos tradicionales de fabricación de piezas metálicas, la pulvimetalurgia representa una serie de ventajas que la sitúan como una alternativa a los métodos convencionales. Esta tecnología de polvos permite la fabricación de piezas con un con formas complejas sin la necesidad de elevadas etapas de arranque de viruta y cumpliendo las necesidades de propiedades mecánicas necesarias durante la vida en servicio de la pieza. Además, permiten la fabricación a gran escala reduciendo tiempos y consumo de material respecto a procesos de mecanizado, y por lo tanto una reducción de los costes.

Mediante esta tecnología de fabricación es posible lograr un elevado grado de homogeneidad y control del tamaño de grano, incrementando así la dureza y la tenacidad de los materiales. También como la consolidación y densificación se consigue mediante difusión permitir combinaciones y mezclas de elementos aleantes muy variadas, y controlar así grados de porosidad y permeabilidad. Esto es algo importante en la fabricación de aleaciones con fines biomédicos donde la porosidad juega un papel importante en la osteointegración.



Los procesos pulvimetalúrgicos comienzan con la preparación de la mezcla de polvos secos de los diferentes metales, para después ser prensados, a alta presión y temperatura durante el tiempo suficiente para que se formen enlaces entre las partículas de los diferentes polvos, sin llegar al punto de fusión del metal. Como resultado se obtiene una aleación homogénea y sólida con las propiedades deseadas.

#### 1.4.1 Producción y obtención de polvos

Para el proceso de obtención de los polvos se pueden distinguir diferentes métodos en función de los materiales con los que se esté trabajando y de las características que se quieran obtener en los polvos. Estos procesos pueden ser tanto procesos mecánicos (atomización) como procesos químicos (reducción, hidruración, electrólisis, pirólisis, precipitación...)

Después, los polvos se eligen en función del tipo de material y propiedades que se quieran obtener. Dependiendo de esto se seleccionarán los polvos con una forma, tamaño, pureza, densidad y compresibilidad determinada, y se determinará también su distribución. Esto dará lugar a diferentes propiedades en las piezas finales.

#### 1.5.2 Mezclado de polvos

El Mezclado de los polvos persigue la homogeneización del polvo, mejorando el contacto entre los diferentes elementos que forman la aleación. Con esto, se evita que haya zonas con diferentes propiedades y que se produzca aglomeración o segregación de los diferentes elementos por zonas.

Los métodos más habituales de preparación de mezcla de polvos son los mezcladores centrífugos, los de turbulencia o los de cono entre otros.

En ocasiones, tras el proceso de la mezcla se puede añadir lubricante a los polvos para reducir la fricción entre las paredes de la matriz y el punzón, así como entre partículas y paredes y entre las propias partículas en sí. Sin embargo, esto en ocasiones presenta una disminución de los contactos entre las partículas que da lugar a una peor difusión durante la compactación.

#### 1.5.3 Compactación de los polvos

El proceso de compactación de los polvos consiste en el prensado mediante la aplicación de una presión exterior a la pieza para formar así una primera pieza en verde con la suficiente consistencia para que mantenga su integridad hasta la etapa de sinterizado.

Para realizar este proceso, en primer lugar, se dispone de un molde con la forma de la pieza que queremos compactar. Este puede ser previamente lubricado, y se deposita el polvo del material en su interior. Posteriormente, se aplica la presión sobre el molde, obteniendo una pieza con dimensiones próximas a su estado final. La parte final sería extraer la pieza del molde.

Es importante controlar la densidad de la pieza en verde tras la compactación. Ello nos permitirá predecir las características de la pieza acabada. Una buena compactación es imprescindible para conseguir las propiedades deseadas y lograr una baja porosidad.

Durante la compactación ocurren una serie de fenómenos entre las diferentes partículas de polvos de la mezcla. Por un lado, se produce un ensamblaje de las partículas debido a las irregularidades de la superficie del polvo, así como soldaduras en caliente provocadas por los calentamientos locales que se producen por las altas presiones. Además, se produce la ruptura



de la capa gaseosa que envuelve las partículas de polvo, y gracias a la captura de electrones libres de la superficie y las fuerzas de Van der Waals se produce la soldadura en frío de los polvos.

Es importante que la matriz que se utilice para la compactación sea de una elevada dureza. De otra forma esta sufriría desgastes y deformaciones debido a las altas presiones y temperaturas que soporta. Contra mayor sea la presión de compactación, mayor será la densidad, tanto de la pieza en verde como de la pieza final tras el sinterizado.

#### 1.5.4 Sinterizado

El sinterizado consiste en el proceso de calentamiento a temperaturas inferiores a las de fusión de la mezcla durante el tiempo suficiente para permitir que se produzca una soldadura y difusión de las partículas. Esta se realiza bajo una atmósfera protectora (habitualmente de un gas noble o vacío) y con una temperatura y presión muy controlada.

Durante el sinterizado, las partículas de la pieza en verde compactada coalescen por difusión al estado sólido debido a las altas temperaturas. Estas temperaturas, sin embargo, deben estar por debajo del punto de fusión de los compuestos que forman el polvo y que se desean sinterizar. Esta difusión atómica hace que las partículas queden químicamente unidas.

Además, durante este proceso, partículas de mayor tamaño se forman a partir de aquellas más pequeñas, consiguiendo aumentar con el tiempo de sinterizado y la temperatura. De este modo, consiguiendo un descenso en la porosidad de la pieza final.

#### 1.5.5 Hot Isostatic Pressing

El desarrollo de compactación isostática en caliente en moldes metálicos fue desarrollado en la época de 1970 por compañías aeroespaciales (*VILS All Russian Institute for Light Alloys, Crucible Research USA, Tecphy* en Francia) para producir piezas de titanio para cohetes de propulsión. Esta tecnología fue posteriormente mejorada en las décadas de 1990 y 2000, por la introducción del modelado asistido por ordenador. Esta tecnología ha seguido evolucionando y utilizándose en la industria durante los pasados 10 años por empresas que se encargan de fabricar piezas complejas para aplicaciones aeronáuticas o generación energética, ya que supone un ahorro en costes comparada con los procesos convencionales de colada y arranque de viruta (Samarov et al., 2016).

Inicialmente los procesos de compactación isostática en caliente se desarrollaron para consolidar materiales mediante difusión, estos con un elevado contenido de elementos refractarios para ser empleados en la fabricación de herramientas de corte o como parte de reactores nucleares. Los poros en las aleaciones de titanio obtenidas por procesos convencionales de fusión pueden originarse durante la solidificación durante la etapa de colada, o incluso por la precipitación de los gases solubilizados durante la fusión. Las altas temperaturas realizadas en el proceso de compactación isostática son necesarias para reducir el límite elástico y favorecer la fluencia, con el objetivo de aumentar la eficiencia de los fenómenos de difusión lo que permite que el cierre de la porosidad residual en un tiempo razonable (Tabla 1).

Tabla 1. Temperaturas de procesado HIP en función del material. Fuente : *Fundamental Aspects of Hot Isostatic Pressing : An Overview* . Atkinson & Davis (2000).

Material	Melting Point $T_m$ (°C)	Yield Stress at Room Temperature (MPa)	Hipping Temperature (°C)	Hipping Pressure (MPa)
Al and its alloys	660 (Al)	100 to 627	500	100
Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	300	350
Cu and its alloys	1083 (Cu)	60 to 960	800 to 950	100
Be and its alloys	1289 (Be)	240	900	103
Nimonic and superalloys	1453 (Ni)	200 to 1600	1100 to 1280	100 to 140
Hydroxyapatite	—	—	1100	200
Mg/Zn ferrite	—	—	1200	100
TiAl	—	—	900 to 1150	35 to 200
Ti <sub>2</sub> Al	—	—	925	200
Ceramic superconductors	—	—	900	100
Steels	1536 (Fe)	500 to 1980*	950 to 1160	100
Ti and its alloys	1670 (Ti)	180 to 1320	920	100
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2050	5000	1500	100
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /glass	—	—	1400	100
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiC	—	—	1935	150
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	—	—	1500	200
SiC	2837	10,000	1850	200
B <sub>4</sub> C	—	—	2000	200
WC/Co	2867	6000	1350	100

\*Low-alloy steels (water quenched and tempered).

Una de las problemáticas asociadas al encapsular las piezas para realizar el proceso de HIP es que esta apantalla parcialmente la presión isostática, produciendo que la presión no se aplique uniformemente sobre el polvo. Este fenómeno generalmente se produce para las cápsulas de acero inoxidable para el rango de trabajo de 800-1000°C, donde el material de la cápsula sigue teniendo un comportamiento rígido. Además, existe otra problemática asociada que es la difusión de elementos de la cápsula al material, cómo puede ser el caso de carbono que pueden generar carburos o incluso hierro (Figura 3).

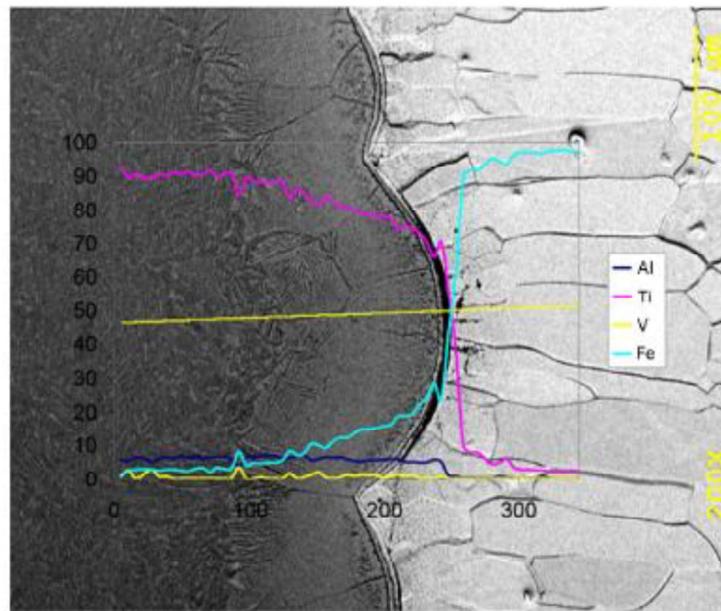


Figura 3. Interacción de la aleación de titanio con acero con bajo contenido en carbono durante el HIP. Ahlfors et al. (2018).

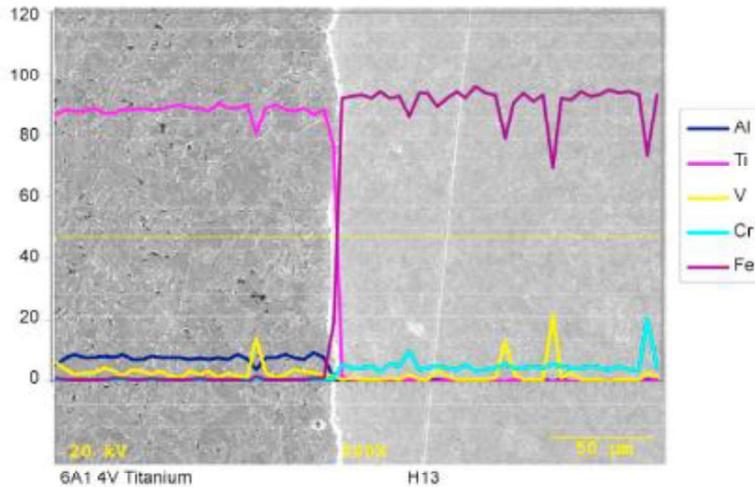


Figura 4. Interacción de la aleación de titanio con acero más resistente durante el HIP. Ahlfors et al. (2018).

Uno de los inconvenientes para la introducción de la tecnología pulvimetalurgia para la fabricación de aleaciones avanzadas de titanio son el coste de los polvos de partida, que para el caso de los prealeados o aleados mecánicamente puede ser 2 a 3 veces superior que el material obtenido por métodos convencionales de colada (VIM, VAR o EBM). Mediante la introducción de procesos metalúrgicos (HIP, Cold Drawing, Hot Forging, ECAP) en la tecnología pulvimetalúrgica pueden obtenerse procesos *near-net-shape* que eliminen o reduzcan las operaciones de mecanizado, soldadura e inspección, y que al mismo tiempo proporcionan propiedades iguales o superiores a los materiales de colada y forja, siendo estas económicamente competitivas.

Un ejemplo de la aplicación de los procesos de HIP en la tecnología de polvos se produce en las piezas obtenidas mediante *metal injection molding* (MIM) para aplicaciones del sector aeroespacial o automovilístico, donde se requieren unas altas prestaciones, y cuya finalidad es reducir la porosidad residual. El coste del proceso de HIP dependerá de la cantidad de partes procesadas por ciclo, los parámetros de proceso y el equipo empleado, tal y como estudiaron Ahlfors et al. (2018).

Con el objetivo de alcanzar la requerida homogeneidad química y de fases, las aleaciones beta de titanio fabricadas mediante fundición por arco o inducción en alto vacío necesitan de múltiples refusiones, estando en el rango de 6 a 10 refusiones. Ese número tan alto de refusiones tiene dos problemáticas asociadas, el engrosamiento de grano que obliga a que los procesos de deformación termomecánica por forja o *hot/cold Rolling*. La otra desventaja es el incremento de contaminaciones provenientes de los crisoles y el aumento del contenido de oxígeno, que merman las propiedades mecánicas de la aleación (Na et al., 2011).

Las aleaciones de titanio fabricadas por vías pulvimetalúrgicas convencionales suelen presentar unos valores de porosidad residual tras el sinterizado de alrededor 3-5%. Por lo tanto, es importante encontrar seguir desarrollando vía de procesado que permitan reducir o eliminar



la porosidad residual, ello conllevará la mejorar de propiedades mecánicas y la vida en servicio de las aleaciones beta de titanio (Dekhlyar et al., 2020).

En la actualidad existen procesos metalúrgicos de deformación termomecánica, cómo son la forja, el laminado en caliente o el trefilado, que permite modificar el tamaño de grano, ductilidad y tenacidad del material. Pero estos procesos no pueden aplicarse si el material presenta una porosidad residual superior al 2%, dado a la acritud que presentan lo que provoca que se fracturen durante su conformado (Dekhlyar et al., 2020).

Es por esto por lo que, para poder realizar estos procesos metalúrgicos de deformación termomecánica y así utilizar de forma extendida la tecnología pulvimetalúrgica en la fabricación de implantes, procesos como el prensado isostático en caliente tienen un papel fundamental, ya que representan la clave para poder dotar a las aleaciones pulvimetalúrgicas de las propiedades necesarias para poder dar el mismo servicio que los implantes con aleaciones obtenidos de forma convencional. De este modo, se podría además mejorar los procesos productivos y ahorrar costes.



## 2. MOTIVACIÓN

Dentro del Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, de la Universidad Politécnica de Valencia (UPV), existe interés por el estudio de aleaciones de titanio pulvimetalúrgicas procesada mediante “*Prensado Isostático en Caliente*”.

En esta pasada década se centró el interés en las aleaciones beta de titanio, ya que estas permiten mejorar la compatibilidad mecánica con el hueso que sustituyen. Esta familia de aleaciones presenta un bajo módulo elástico, excelente resistencia mecánica, elevada resistencia a la corrosión y están compuestas por elementos biocompatibles. Permitiendo distribuir las fuerzas, de forma homogénea, entre el implante y el tejido óseo circundante, y reduciendo la problemática de reabsorción ósea que provoca el fallo de la prótesis tras largos periodos de implantación. Una de las problemáticas asociada a la fabricación de aleaciones  $\beta$  de titanio está relacionada con el elevado contenido de elementos refractarios necesarios para estabilizar la fase beta a temperatura ambiente. Estos elementos requieren que se alcancen elevadas temperaturas, lo que implica elevados costes energéticos.

La tecnología pulvimetalúrgica se postula como una alternativa a los actuales métodos de fabricación de aleaciones de titanio de fundición, colada y forja. Las actuales aleaciones de titanio empleadas para la fabricación de implantes están sometidos a procesos de “Fusión por Inducción en Vacío (*Vacuum Induction Melting, VIM*)” y “Refusión por Arco en Vacío (*Vacuum Arc Remelting, VAR*)”. Los problemas principales en la fusión y fundición de las aleaciones de titanio se derivan de su gran reactividad química con el crisol, el material del molde y su afinidad por los gases atmosféricos. Por todo ello, el consumo de energía eléctrica en los procesos de VIM y VAR se estima en 1200 kWh, gran parte de esta energía se emplea para producir el vacío en las diferentes cámaras, resultando el doble de lo que sería lo normal para fundir un acero inoxidable por inducción.

Para incrementar la accesibilidad de las aleaciones beta de titanio en el sector de las prótesis es necesario la reducción de los costes de producción. La tecnología de fabricación pulvimetalúrgica se postula como una ruta de fabricación más ventajosa en comparación con las técnicas convencionales de fundición y colada, principalmente por su menor consumo energético y porque las fases de titanio no dependen de los diagramas de solubilidad al densificarse por difusión en estado sólido.

Las limitaciones del proceso pulvimetalúrgico convencional para la obtención de aleaciones beta de titanio se resumen en la falta de difusión de los elementos refractarios, que se traduce en una heterogeneidad de fases y en una porosidad residual que merma la resistencia mecánica. Del mismo modo que para aleaciones de colada son necesarios subprocesos (tratamientos térmicos y/o deformaciones mecánicas) para mejorar las propiedades, la tecnología pulvimetalúrgica necesita de la innovación en subprocesos previos o posteriores a la consolidación por sinterizado para optimizar sus propiedades mecánicas, eliminar la porosidad residual e incrementar la resistencia a la corrosión.



El proceso de Prensado Isostático en Caliente (HIP) es un tratamiento termomecánico efectivo para eliminar la porosidad residual de las piezas pulvimetalúrgicas tras el sinterizado, así como mejorar la homogeneidad química y de fases de las aleaciones beta de titanio. Considerando todos estos puntos, es de gran importancia seguir desarrollando procesos productivos que nos permitan obtener aleaciones avanzadas pulvimetalúrgicas beta de titanio con elevadas propiedades mecánicas, para aplicaciones biomédicas.

En el presente trabajo se persigue entender cómo el proceso de prensado Isostático en caliente afecta a estas aleaciones beta de titanio fabricadas por vía pulvimetalúrgica, y comprobar si las mejoras que producen sobre estas aleaciones sinterizadas convierten al HIP en un proceso interesante para la fabricación de estas piezas para aplicaciones biomédicas. Para ello, será importante estudiar tanto la posible mejora de las propiedades mecánicas, como sus propiedades bioquímicas, para poder así comprobar si pudiesen compararse con las aleaciones fabricadas por métodos tradicionales.



### 3. OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo se centra en la caracterización microestructural, mecánica y de resistencia a la corrosión de las aleaciones en base titanio Ti35Nb2Sn, Ti35Nb7Zr5Ta y Ti27Nb8Mo, en las que se han realizado un procesado mediante Prensado Isostático en Caliente y comparar los resultados tras el tratamiento con los obtenidos mediante pulvimetalurgia convencional.

Estas aleaciones ternarias base titanio estarán compuestas con diferentes contenidos de elementos refractarios, y se obtendrán por vía pulvimetalúrgica a partir de la mezcla elemental de polvo.

Como objetivos específicos de la Tesina de Máster podemos destacar los siguientes puntos:

- Fabricación de las aleaciones beta de titanio mediante técnicas pulvimetalúrgicas.
- Estudio de la evolución de la porosidad y densidad en función de la aleación de titanio y de la ruta de fabricación.
- Análisis de la homogeneidad de la microestructura resultante del proceso, en función de la aleación de titanio y de la ruta de fabricación. Mediante el empleo de las técnicas de metalografía óptica y electrónica, Energía dispersiva de rayos X y Difracción de Electrones retrodispersados.
- Estudiar la influencia del tratamiento de HIP en las propiedades mecánicas, mediante ensayos de vibraciones transitorias y flexión biaxial.
- Estudiar el efecto del procesado mediante HIP mediante las técnicas de potencial de circuito abierto, espectroscopía de impedancia electroquímica, polarización potenciodinámica y liberación de iones, de tal modo que se pueda estimar la biocompatibilidad de las aleaciones.

### 4. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

Para poder exponer de forma clara la planificación de la investigación planteada para el desarrollo de esta Tesis de Máster se ha decidido crear un mapa conceptual (Fig. 5). En él aparecen representados los objetivos a alcanzar y mediante enlaces se representan las relaciones entre la metodología experimental a utilizar para obtener la información necesaria para cumplir con los objetivos planteados en esta Tesis.

En el mapa podemos encontrar como se obtienen las aleaciones beta de titanio, como la cantidad de material emplearemos para el desarrollo de esta investigación. Además, se

exponen las técnicas de caracterización empleadas para la evaluación del proceso de HIP en la microestructura, propiedades mecánicas y corrosión de aleaciones beta.

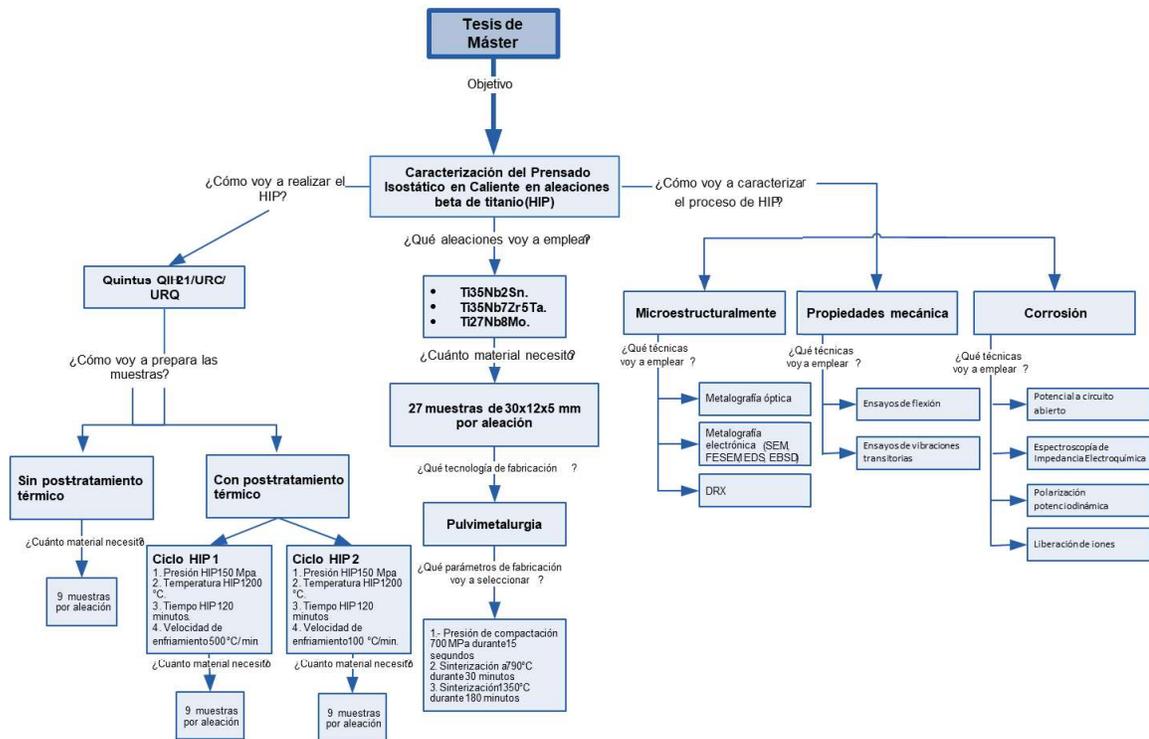


Figura 5. Mapa Conceptual para el desarrollo de la Tesis de Máster.

Una vez presentando el Mapa Conceptual, donde se exponen y enlazan los conceptos, técnicas y objetivos a realizar para el desarrollo de la Tesis, es necesario plantear la planificación en una serie de etapas o fases para poder organizar la metodología de trabajo.

El desarrollo de esta Tesis se ha planteado en cinco fases, estas van desde la obtención de las aleaciones beta de titanio hasta la caracterización estructural, mecánica, microestructural y electroquímica.

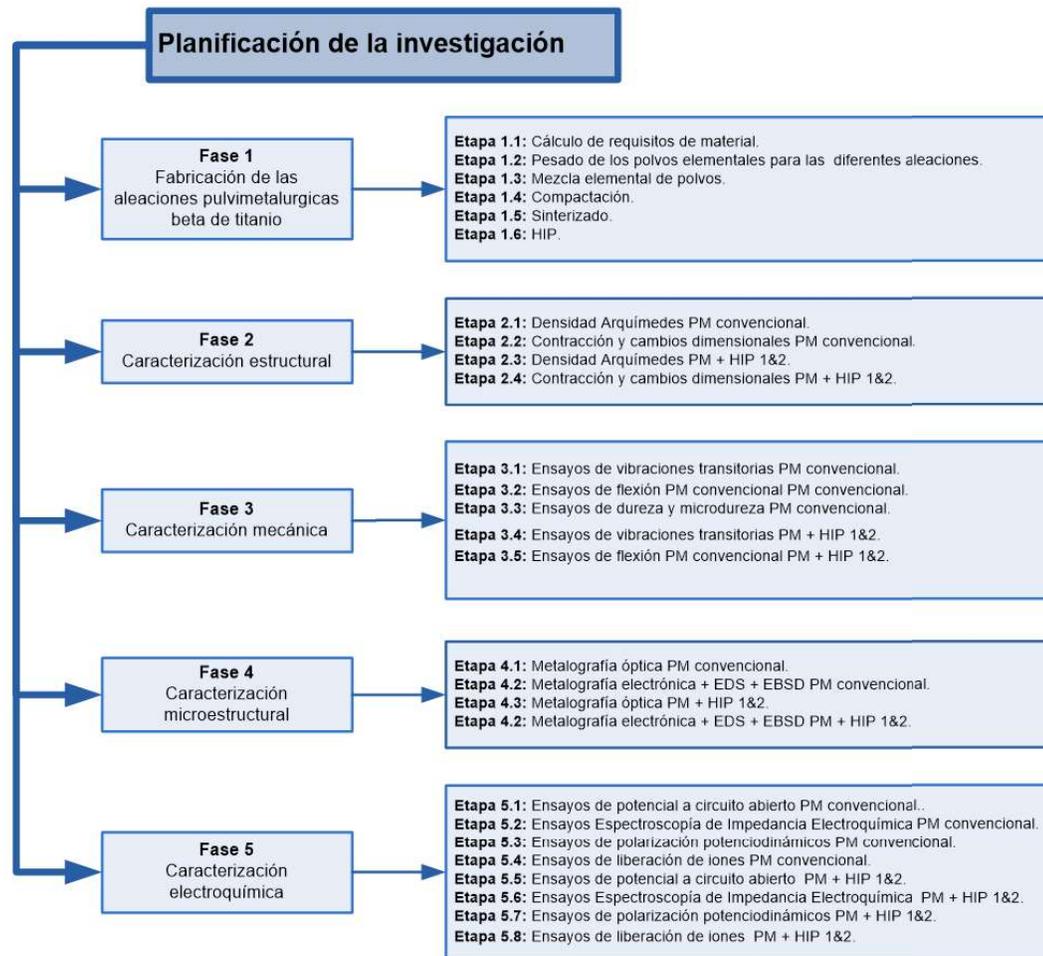


Figura 6. Esquema de trabajo para la planificación de la investigación.

Una vez expuesta de forma esquemática la planificación de la investigación es necesario definir un plan de trabajo temporal que nos permita alcanzar todas las fases planteadas. Por ello, se han decidido emplear la herramienta del Diagrama de Gantt (Figura 7).

Esta herramienta gráfica nos permite exponer el tiempo de dedicación previsto para las diferentes tareas o actividades planteadas para el desarrollo de la investigación. Como habíamos expuesto al inicio de este apartado, las relaciones existentes entre actividades se mostraban en el Mapa Conceptual (Figura 5).





<b>1</b>	<b>0</b>	<b>Fabricación de las aleaciones pulvimetalúrgicas beta de titanio</b>	<b>20</b>
1	1	Fabricación (Pesado, mezcla, compactación y sinterizado)	15
1	2	HIP	5
<b>2</b>	<b>0</b>	<b>Caracterización estructural</b>	<b>12</b>
2	1	Densidad Arquímedes PM convencional	5
2	2	Contracción y cambios dimensionales PM convencional	1
2	3	Densidad Arquímedes PM+HIP 1&2	5
2	4	Contracción y cambios dimensionales PM+HIP 1&2	1
<b>3</b>	<b>0</b>	<b>Caracterización mecánica</b>	<b>30</b>
3	1	Ensayos de vibraciones transitorias PM convencional	5
3	2	Ensayos de flexión PM convencional	5
3	3	Ensayos de vibraciones transitorias PM + HIP1&2	10
3	4	Ensayos de flexión PM convencional + HIP1&2	10
<b>4</b>	<b>0</b>	<b>Caracterización microestructural</b>	<b>40</b>
4	1	Metalografía óptica PM convencional	5
4	2	Metalografía electrónica + EDS + EDSD PM convencional	10
4	3	Metalografía óptica PM + HIP 1&2	10
4	4	Metalografía electrónica + EDS + EDSD PM + HIP 1&2	15
<b>5</b>	<b>0</b>	<b>Caracterización electroquímica</b>	<b>138</b>
5	1	Ensayos OPC/EIS/Polarización PM Convencional	36
5	2	Ensayos liberación de Iones PM Convencional	72
5	3	Ensayos OPC/EIS/Polarización PM + HIP 1&2	10
5	4	Ensayos liberación de Iones PM + HIP 1&2	20
<b>TOTAL</b>			<b>240</b>

Figura 8. Tiempo experimental dedicado para cada una de las fases de la planificación de la investigación.



## 5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 5.1. Fabricación

#### 5.1.1. Fabricación de aleaciones Pulvimetalúrgicas de titanio

La fabricación de piezas por medio de la tecnología pulvimetalúrgica supone una ventaja al permitir la combinación y mezcla de aleantes que serían más complicados por otros métodos tradicionales.

En la fabricación de aleaciones de titanio por vía pulvimetalúrgica es fundamental el control de los parámetros pulvimetalúrgicos (tamaño del polvo, temperatura de sinterizado, atmósfera del proceso). En función de estos parámetros se obtendrán aleaciones con mejores propiedades mecánicas, con menor densidad residual, y se podrá lograr un mayor grado de homogeneidad química. Esto además permitirá reducir la porosidad residual obteniendo mejoras en la resistencia máxima a flexión y obteniendo menores módulos elásticos.

Para la obtención de estos materiales, se mezcla de forma homogénea polvo metálico seco de diferentes materiales, para después ser prensados a alta presión y sinterizados a altas temperaturas, justo por debajo del punto de fusión del material principal. Al someterlos a estas condiciones el suficiente tiempo, se generan enlaces entre las partículas de los diferentes materiales logrando una única aleación sólida y homogénea con las propiedades deseadas.

Este proceso se compone de las siguientes fases:

- Elaboración de la materia prima: los polvos o granos elementales.
- Mezcla de los polvos secos metálicos que componen la aleación.
- Conformado, mediante compactación, de la materia prima para adoptar la forma de la pieza, pero con la resistencia mínima que permite su manipulación.
- Sinterizado a alta presión y temperatura de la pieza previamente conformada para lograr el material con las características finales deseadas.

En el presente trabajo, se ha trabajado con tres aleaciones de titanio obtenidas por pulvimetalurgia. La composición de estas es la siguiente:

- Aleación 1: Titanio 27% Niobio 8% Molibdeno (Ti27Nb8Mo).
- Aleación 2: Titanio 35% Niobio 2% Estaño (Ti35Nb2Sn).
- Aleación 3: Titanio 35% Niobio 7% Zirconio 5% Tantalio (Ti35Nb7Zr5Ta).

Para la mezcla de las probetas se ha utilizado un mezclador de vaso elíptico. Después de 30 minutos se ha sometido a una presión de prensado de 700 MPA a las piezas para después comenzar con el siguiente ciclo de sinterizado:



- 1- Calentamiento a 15°C/min hasta 750 °C
- 2- 30 minutos a 750 °C
- 3- Calentamiento a 10 °C / min hasta 1350 °C
- 4- 180 minutos a 1350 °C
- 5- Enfriamiento en el horno hasta temperatura ambiente.

### 5.1.2 Técnica HIP sobre aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio.

En las piezas fabricadas mediante tecnología pulvimetalúrgica, en ocasiones existe una serie de limitaciones inherentes al proceso de fabricación, como son la porosidad residual y la falta de homogeneidad química. La compactación isostática en calientes es una tecnología derivada de la pulvimetalurgia tradicional, empleada para obtener aleaciones con alta densidad a partir de polvos mediante deformación plástica y difusión.

Para mejorar estos parámetros, las piezas fabricadas por técnicas pulvimetalúrgicas pueden someter a diferentes tratamientos para mejorar posteriormente sus propiedades. En el caso del presente trabajo, las piezas que se han estudiado han sido sometidas a un proceso de Prensado Isostático en Caliente (HIP), buscando así una mejora en la porosidad y en la difusión de sus elementos, buscando un incremento en sus propiedades físicas y homogeneidad químicas.

El proceso de HIP puede definirse cómo un proceso dinámico que permite densificar los materiales mediante deformación plástica, lo provoca un incremento del área de contacto entre partículas. Como resultado las aleaciones pulvimetalúrgicas aumentan su densidad relativa y reduce la porosidad. Cuando se prácticamente se alcanza los valores teóricos de la densidad relativa del material la deformación plástica puede despreciarse. A partir de ese momento entran en juego, en los materiales pulvimetalúrgicos, fenómenos cómo difusión volumétrica, desplazamiento de dislocaciones y la difusión entre granos. Este proceso, consiste en someter a las piezas a una alta temperatura y a presión isostática de gas (habitualmente argón u otro gas noble para evitar reacciones con el material) dentro de un recipiente a altas presiones.

Mediante la pulvimetalurgia convencional, compactación y sinterizado, tratarse directamente en HIP, sin encapsularse, ya que presentan una porosidad cerrada. Al aplicar este tratamiento sobre aleaciones de titanio fabricadas por pulvimetalurgia, se buscan los siguientes efectos:

- Reducir la porosidad residual.
- Mejorar la homogeneidad de fases.
- Mejorar la homogeneidad química.
- Mejorar las propiedades mecánicas.
- Reducir el módulo de Young.

Por ello, se han aplicado diferentes procesos de HIP a cada una de las aleaciones de Titanio previamente mencionadas en este trabajo, con el fin de estudiar y corroborar si efectivamente el tratamiento ha conseguido mejorar sus propiedades y lograr los efectos buscados. Los parámetros de temperatura durante el proceso HIP principalmente están determinados por la temperatura beta transus de la aleación específica, en este estudio se ha

seleccionado la temperatura de 1200 °C con el objetivo de mejorar la difusión y reducir la heterogeneidad química y de fases provoca en parte por las elevadas temperaturas de fusión de los elementos refractarios introducidos para estabilizar la fase beta de titanio.

Para el tratamiento de las piezas de este trabajo, se han definido dos diferentes escenarios de HIP para cada una de las aleaciones, tal y como aparece descrito en la Tabla 2. De esta forma, se puede comprobar tanto los efectos del tratamiento HIP en las piezas como la influencia de la velocidad de enfriamiento sobre ellas.

Tabla 2. Parámetros en los diferentes escenarios de HIP del trabajo

Escenario	Presión proceso HIP (MPA)	Temperatura proceso HIP (°C)	Tiempo HIP (min)	Tasa de enfriamiento (°C /min)
1	150	1200	120	500
2	150	1200	120	100

El Prensado Isostático en caliente sobre las probetas se ha realizado en el modelo QIH21 de Quintus (Figura 9), que pertenece a la serie de sistemas de HIP compacto. Para este trabajo, todo el procesado de Prensado Isostático en caliente se ha realizado en las instalaciones de la empresa Quintus en Suecia, siendo de gran importancia la colaboración existente entre la compañía y la universidad politécnica de Valencia en el desarrollo de esta investigación.

En la Fig. 10 se muestra el gráfico de los ciclos de compactación isostática realizados a las aleaciones de titanio. En él se puede observar la evolución de la presión y la temperatura en cada uno de los escenarios. En ambos casos, se puede ver que las piezas han sido llevadas a una temperatura aproximada de 1200°C y una presión de alrededor de 150 MPA. Después, ambas han estado sometidas a esta temperatura y presión durante aproximadamente 120 minutos.



Figura 9. Equipo de prensado isostático en caliente de Quintus, modelo QIH21.

En la Fig. 10 se muestra el gráfico de los ciclos de compactación isostática realizados a las aleaciones de titanio. En él se puede observar la evolución de la presión y la temperatura en cada uno de los escenarios. En ambos casos, se puede ver que las piezas han sido llevadas a una temperatura aproximada de 1200°C y una presión de alrededor de 150 MPA. Después, ambas han estado sometidas a esta temperatura y presión durante aproximadamente 120 minutos.

Como puede verse en la Fig. 11, la principal diferencia entre ambos escenarios es la velocidad de enfriamiento y de descenso de la presión. En el primer caso, las probetas han sido enfriadas a una velocidad de 500°C/min y un descenso pronunciado de la presión llegando a temperaturas y presiones ambientales de una forma bastante pronunciada.

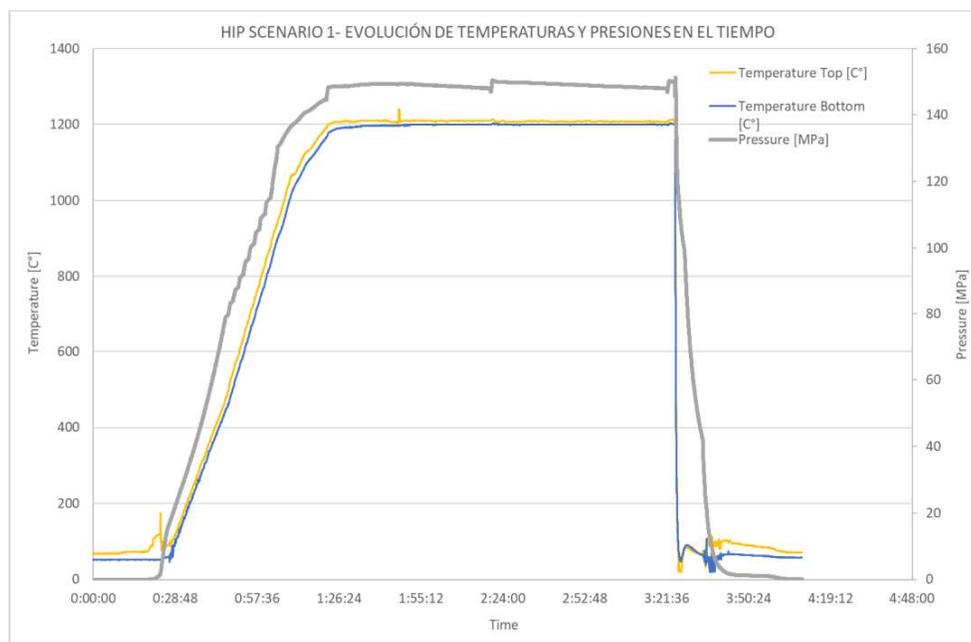


Figura 10. Evolución de la temperatura y la presión durante el proceso de HIP en el escenario 1: Temperatura 1200°C durante 120 minutos, presión de 150 MPA y velocidad de enfriamiento de 500°C/min

En el segundo escenario, el descenso de la presión y de la temperatura ha sido diferente. En primer lugar, la presión alcanzada ha sido ligeramente inferior y se ha mantenido cerca de 140 MPA durante casi todo el proceso de HIP. Además, el descenso de las temperaturas ha sido menos pronunciado, llegando a temperatura ambiente tras casi una hora después de los 120 minutos de HIP.

Para el enfriamiento de las piezas, se ha utilizado la técnica de temple rápido uniforme

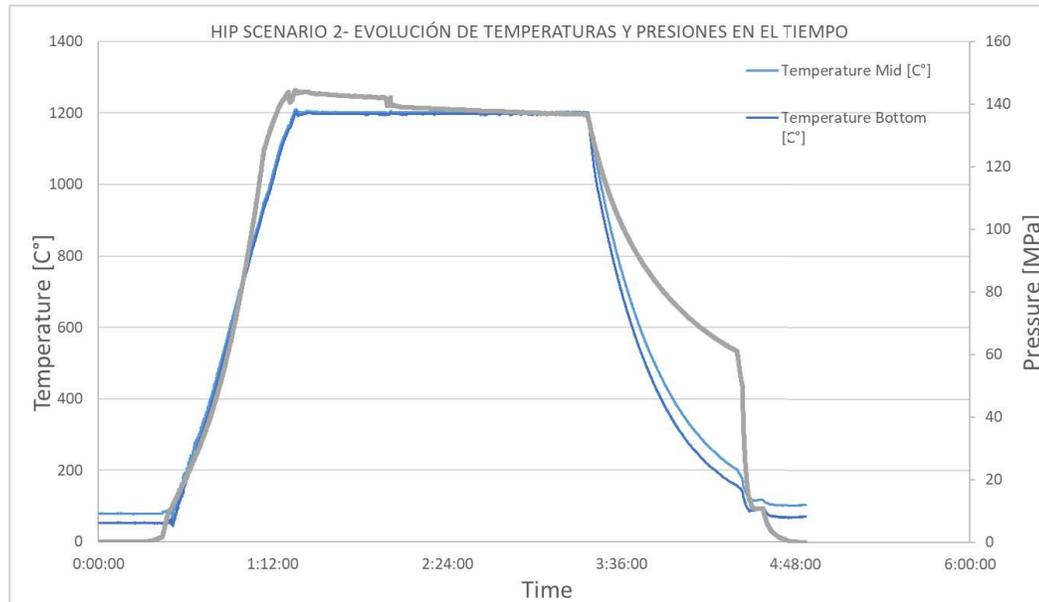


Figura 11. Evolución de la temperatura y la presión durante el proceso de HIP en el escenario 2: Temperatura 1200°C durante 120 minutos, presión de 150 MPA y velocidad de enfriamiento de 100°C/min

o URQ (*Uniform Rapid Quenching*). Con esta técnica es posible conseguir una alta tasa de enfriamiento. Utilizando este método se consigue un endurecimiento tanto martensítico como por precipitación que mejoran las propiedades de la pieza. En la siguiente tabla se pueden ver las características del equipo empleado.

Tabla 3. Especificaciones del equipo de HIP.

MODELO	DIMENSIONES DE LA ZONA CALIENTE (MM)		Dimensiones (m)	Peso (Kg)
	Molibdeno 1400°C	Grafito 2000°C		
QIH21	215x410	215x410	6,1x3,5x4,8	15.000

Es sabido que la velocidad de enfriamiento tras alcanzar altas temperaturas juega un papel fundamental en la composición de la microestructura de las fases de titanio. Es por esto que resultará interesante ver el efecto que tendrá esta diferencia de velocidades de enfriamiento en la microestructura final y propiedades mecánicas de las aleaciones sometidas al proceso de HIP.



## 5.2. Caracterización estructural

### 5.2.1. Densidad mediante la técnica de Arquímedes

Para el estudio de la densidad en las piezas antes y después de ser compactadas se ha utilizado el método de Arquímedes, siguiendo los requisitos establecidos en la norma ASTM C373 – 88. Para obtener la densidad de Arquímedes se sigue el siguiente método:

- Montaje del dispositivo de Arquímedes sobre una balanza de precisión con agua destilada.
- Determinar en primer lugar la masa en seco (D) de la muestra
- Sumergir en el agua la muestra y realizar el vacío. Para esto se utiliza una bomba de vacío durante 30 minutos para eliminar el aire que pudiese haber quedado ocluido.
- Sacar la muestra de la inmersión y situarla en la parte inferior de la balanza para obtener la masa en inmersión de la muestra tras saturación (s)
- Sacar la muestra y dejarla escurrir durante al menos un minuto a 70° para escurrir el agua adherida en la superficie
- Determinar la masa del peso al aire tras eliminar el sobrante de agua (M)

Para el cálculo del volumen teórico de la probeta se utiliza la densidad teórica del material y el pesaje de la masa en seco en la siguiente ecuación:

$$V_t = \frac{(D)}{\rho_t}$$

Ecuación 1. Volumen teórico

Dónde:

$V_t$ =Volumen teórico (cm<sup>3</sup>)

$D$ =Masa en seco de la muestra (g)

$\rho_t$ =Densidad teórica del material (g/cm<sup>3</sup>)

Para el volumen exterior de la probeta se aplicará la siguiente ecuación y los datos obtenidos de pesado de masa en seco, masa en inmersión en agua tras saturación y la densidad del agua:

$$V_e = \frac{(D - S)}{\rho_w}$$

Ecuación 2. Volumen exterior.

Donde:

$V_e$ =Volumen exterior (cm<sup>3</sup>)

$D$ =Masa en seco de la muestra (g)

$S$ =Masa en inmersión en agua tras saturación (g)



$\rho_w$ =Densidad del agua ( $g/cm^3$ )

El volumen de poro abierto de la probeta se determina con la diferencia de la masa en seco y la masa en aire tras eliminar el agua sobrante, calculándose mediante la ecuación:

$$V_{op} = (M - D)$$

Ecuación 3. Volumen de poro abierto.

$V_{op}$ =Volumen de poros abierto ( $cm^3$ )

$M$ =Masa al aire tras eliminación del agua sobrante ( $g$ )

Por su parte, el volumen de la parte impermeable de la probeta se obtiene como la diferencia de la masa en seco y la masa en inmersión de agua tras saturación pesadas, mediante la ecuación:

$$V_{ip} = (D - S)$$

Ecuación 4. Volumen de parte impermeable.

$V_{ip}$ =Volumen parte impermeable ( $cm^3$ )

Después, para el cálculo de la porosidad aparente de la probeta se toma el cociente entre el volumen de poros abierto y el volumen exterior, con el resultado en tanto por cien, mediante la ecuación:

$$P_a = \frac{V_{op}}{V_e} \cdot 100$$

Ecuación 5. Porosidad Aparente.

$P_a$ =Porosidad aparente (%).

Para el cálculo de la porosidad cerrada se utiliza la siguiente ecuación, junto con la masa en seco, la masa inmersa en agua tras saturación y la densidad teórica del material:

$$P_c = \left( 1 - \frac{D - S}{\rho_t} \right) \cdot 100$$

Ecuación 6. Porosidad cerrada.

$P_c$ =Porosidad cerrada (%).



La densidad experimental de la probeta se determina por el cociente entre la masa en seco de la probeta y su volumen exterior mediante la ecuación:

$$\rho_e = \frac{D}{V_e}$$

Ecuación 7. Densidad experimental.

$\rho_e$ =Densidad experimental (g/cm<sup>3</sup>).

### 5.1.2. Contracción y cambios dimensionales.

Otro de los aspectos que se debe de estudiar y tener en cuenta son los cambios dimensionales que sufren las piezas compactadas durante el proceso de sinterizado. Este parámetro será necesario para diseñar correctamente la matriz.

Para el estudio de la compactación, se medirá mediante el uso de un pie de rey las probetas tanto en verde como tras el sinterizado. Después, el nivel de contracción se medirá mediante el cociente de la diferencia de la dimensión en verde menos la sinterizada partida la dimensión en verde.

$$\text{Contracción (\%)} = \frac{V_e}{V_v} \cdot 100$$

Ecuación 8. Contracciones.

$V_v$ =Volumen en verde (cm<sup>3</sup>).

## 5.3. Caracterización microestructural

Para la caracterización microestructural de las aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio, el objetivo es identificar las principales fases y estudiar su forma, tamaño y distribución y ver cómo se relacionan estas con sus propiedades mecánicas y físicas. Las técnicas que se emplearán para hacer esta caracterización son la microscopía óptica convencional y la microscopía electrónica de barrido.

### 5.3.1. Microscopía óptica

Para el estudio de las muestras mediante microscopía óptica en primer lugar se prepararon las diferentes probetas.

La preparación de las probetas tiene una primera etapa de corte mediante una cortadora de precisión. Este corte se realizará a baja velocidad y utilizando los discos recomendados por el fabricante para este tipo de material.

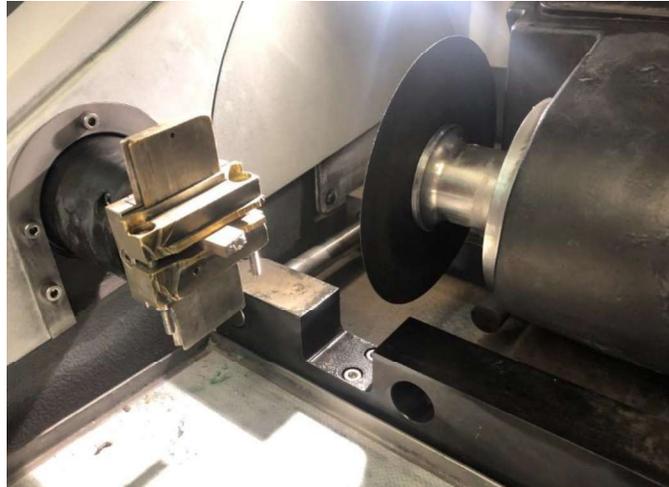


Figura 12. Corte de precisión de las probetas

Después, estas probetas serán embutidas en una resina epoxi. De esta forma, la manipulación durante las etapas de desbaste y pulido será mucho más sencilla y se obtendrá una mejor muestra para ser observada posteriormente en el microscopio óptico.

Tras el embutido de las muestras, estas serán desbastadas y pulidas hasta obtener una superficie plana y lisa eliminando material por abrasión utilizando discos de diferentes tamaños de grano. Finalmente, la pieza se pulirá utilizando pasta de diamante hasta obtener un acabado de espejo.



Figura 13. Pulido de probetas



Finalmente, las muestras serán atacadas con reactivo Kroll (3 mL HF, 6ml HNO<sub>3</sub>, 100 mL H<sub>2</sub>O), quedando expuesta así su microestructura para poder ser observada en el microscopio.

Utilizando el microscopio óptico se obtendrán imágenes de la microestructura de las muestras, y mediante el uso de programas de tratamiento de imagen se obtendrán parámetros básicos de la microestructura como el tamaño de grano, la forma de los poros o la distribución de sus fases

### 5.3.2. Microscopía electrónica

#### 5.3.2.1 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) ofrece información sobre la superficie de la muestra a estudiar. La principal ventaja que tiene sobre la microscopía óptica tradicional es que nos permite obtener imágenes con una mayor resolución y profundidad de campo, obteniendo así mejor información sobre la forma y topografía de su superficie.

En esta técnica, un haz de electrones es proyectado sobre la superficie de nuestra muestra. Un sensor detecta y muestra los electrones secundarios y retrodispersados del impacto del haz de electrones con la muestra, dando lugar a una imagen que permite ver con gran resolución y detalle la superficie de la muestra.

#### 5.3.2.3 Difracción de electrones retrodispersados.

La técnica EBSD, o Difracción de electrones retro dispersados (por sus siglas en inglés) es una potente herramienta para el análisis cristalográfico de materiales dentro del campo de la microscopía SEM, que permite obtener información sobre la microestructura de la muestra.

La muestra, inclinada con respecto a la lente y la fuente, es bombardeada mediante un haz de electrones, y estos electrones difractados crean un patrón que puede identificarse mediante una pantalla fluorescente.

Esta técnica, se basa en la adquisición repetida de estos patrones de difracción sobre una cuadrícula situada sobre la muestra. Al aplicársele algoritmos computacionales a los patrones de electrones recogidos, se puede obtener para cada punto información cristalográfica y de sus fases, pudiendo así recrear la microestructura de la muestra estudiada.

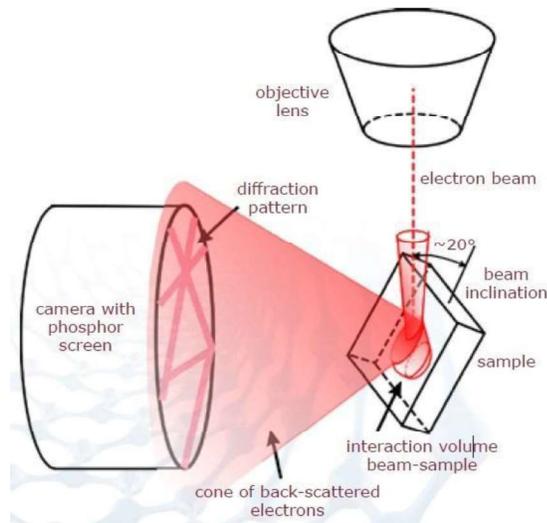


Figura 14. Ejemplo de configuración del método EBSD.

Los mapas de orientación cristalográfica ofrecen una gran cantidad de información de la muestra. Con ellos, se puede determinar los tipos y la distribución de las fases, el tamaño y la forma de los defectos de grano, los tipos de bordes de grano y su posición o la textura entre otros. Además, también se puede observar la estructura de los cristales y determinar parámetros de su entramado como su simetría.

Otra ventaja de la técnica EBSD es que permite observar las muestras con una resolución adecuada sin necesidad de aplicarle capas superficiales como en el TEM. Como resultado, la preparación de las muestras es mucho más sencilla y solo requiere tener una superficie plana pulida y libre de defectos.

Los patrones de difracción que se obtienen de estas muestras tienen muchas similitudes con los patrones de difracción de Kikuchi que se pueden obtener con el Microscopio de Transmisión TEM.

#### 5.4. Caracterización mecánica

Para la caracterización mecánica del material, se someterán las probetas a diferentes ensayos, tanto las probetas sinterizadas sin tratamiento de HIP como las sometidas a los diferentes escenarios. Esto permitirá conocer cómo evolucionan diferentes propiedades del material en función de las transformaciones sufridas durante el proceso de HIP.

Para evaluar estas propiedades mecánicas, se someterán las probetas a ensayos de flexión y se obtendrá su módulo elástico mediante ensayo de vibraciones transitorias.

### 5.4.1 Ensayos de Flexión

Con los ensayos a flexión se determina la tensión máxima a flexión y el módulo de flexión de las probetas que se ensayan. Se ensayarán muestras de todos los tipos de probeta, y se observará cómo estos valores varían en función del tratamiento recibido.

Los ensayos de flexión se llevan a cabo con una máquina universal de ensayos. En esta, la probeta es colocada entre dos soportes separados a una distancia determinada y la carga en la parte superior centrada entre los dos soportes. La tensión máxima la obtendremos en la cara opuesta a la carga.

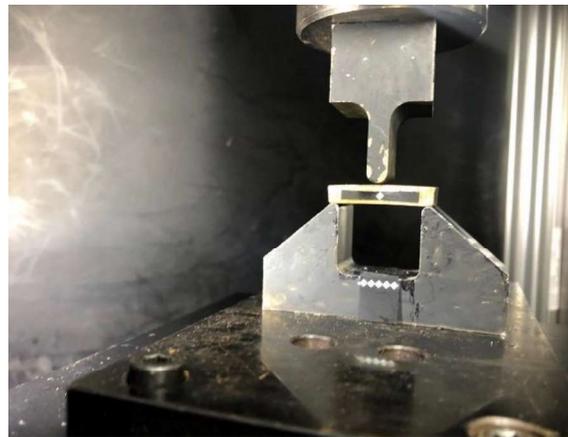


Figura 15. Ensayo de Flexión a dos puntos.

Para el cálculo de la tensión, el desplazamiento máximo será capturado mediante un software de imagen tomando como referencia una serie de puntos fijos en la base de la máquina de ensayos y un punto de la probeta que se está ensayando. De esta forma tendremos el valor del desplazamiento para cada valor de tensión durante el ensayo hasta el momento de la rotura.

El perfil de tensiones de la probeta rectangular vendrá dado por la distancia entre apoyos, la dimensión de cada probeta, y las propiedades elásticas del material. Para el cálculo de la resistencia máxima a flexión se utilizará la siguiente ecuación:

$$R_{tr} = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2}$$

Ecuación 9. Resistencia máxima a flexión.

*R<sub>tr</sub>*=Resistencia a flexión (MPa).

*F*=Carga requerida para la rotura (N).

*L*=Distancia entre apoyos (mm).

*b*=Anchura de la probeta (mm).



$h$ =Espesor de la probeta (mm).

$$M_{fr} = \frac{F \cdot L^3}{4 \cdot b \cdot h^4}$$

Ecuación 10. Módulo a flexión rectangular (MPa).

$M_{fr}$ =Módulo de flexión rectangular (MPa).

El estudio de los resultados obtenidos a flexión permite observar cómo ha afectado el tratamiento mediante HIP de las aleaciones de titanio, y cómo los cambios experimentados en sus fases o en su porosidad han influido en las propiedades mecánicas de estas. Se espera que una mejora en la difusión y la reducción de la porosidad en las probetas consiga obtener unas mejores propiedades mecánicas.

#### 5.4.2. Ensayos de vibraciones transitorias.

Para el estudio de las del módulo elástico del material emplearemos el sistema Sonelastic. Este sistema, nos permite de una forma no destructiva obtener los módulos elásticos E, G y Coeficiente de Poisson de un material por medio de la Excitación por impulso.

La Técnica de Excitación por Impulso caracteriza los módulos elásticos y el amortiguamiento de materiales basándose en la respuesta acústica emitida por la muestra después de recibir un pequeño impacto. La respuesta acústica contiene las frecuencias naturales de vibración del espécimen, que son proporcionales a los módulos elásticos y presenta un decaimiento de la amplitud proporcional al amortiguamiento.

Para geometrías regulares, como barras, cilindros, discos y anillos, existen ecuaciones analíticas que relacionan los módulos elásticos con las frecuencias naturales de vibración de la muestra, sus dimensiones y su masa. Cuando las frecuencias de vibración, dimensiones y masa son conocidas, el cálculo de los módulos elásticos es inmediato. Aplicable al caso del estudio que ocupa este trabajo. Las probetas tienen forma rectangular y unas dimensiones conocidas, por lo cual el cálculo es inmediato.

Para la caracterización de los módulos elásticos utilizando la Técnica de Excitación por Impulso, la muestra es posicionada en un soporte de, y excitada mediante un ligero golpe, ya sea manualmente o mediante el actuador electromagnético. Un sensor acústico detecta la respuesta acústica, que es procesada por el un software, en este caso de Sonelastic, que calcula los módulos elásticos y el amortiguamiento a partir de las frecuencias naturales de vibración (frecuencias de resonancia). El amortiguamiento es calculado mediante el método del decrecimiento logarítmico a partir de la razón de atenuación de la señal.



## 5.5. Caracterización electroquímica

La resistencia a la corrosión es un punto importante para tener en cuenta en los biomateriales. Por los ambientes en los que va a trabajar la aleación de titanio, una buena resistencia a la corrosión será imprescindible para una elevada durabilidad, y por lo tanto algo a tener en cuenta durante el proceso de fabricación.

Al estar hablando de materiales cuyo uso es ser implantados en pacientes, se busca una durabilidad lo más alta posible para evitar futuras intervenciones en la medida de lo posible. Además, el hecho de estar en el interior del cuerpo humano significa trabajar en un ambiente muy agresivo para el biomaterial, ya que implica trabajar a temperaturas de unos 37°C de forma continuada, en un ambiente con alta concentración salina y sometido a esfuerzos mecánicos continuados.

Estos materiales, por estar alojados en el cuerpo humano, además de una elevada resistencia a la corrosión, deben presentar una serie de características electroquímicas que permitan permanecer en el interior del cuerpo humano sin causar efectos adversos en este. Por esto, deben minimizar factores como la liberación de iones, así como evitar efectos fisiológicos como alergias o inflamaciones, y presentar bajos niveles de toxicidad.

En las aleaciones de titanio, el titanio proporciona una resistencia natural a la corrosión gracias a la película pasiva natural que genera. Por ello, su resistencia a la corrosión dependerá de la composición de aleantes, del medio corrosivo en el que esté expuesto, así como de los diferentes tratamientos térmicos y superficiales a los que sea sometido.

En el trabajo que nos ocupa, será interesante ver en qué medida la aplicación de diferentes tratamientos de HIP afectarán a una misma aleación en su resistencia a la corrosión, así como ver cómo se comportan las diferentes aleaciones.

Para la caracterización electroquímica, se realizarán ensayos de potencial a circuito abierto, ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica, ensayos de polarización potencio dinámicos y ensayos de liberación de iones. Para ello se aplicará la rutina que se muestra en la Tabla 4. El medio empleado será saliva artificial simulada de Fusayama donde se le añade 2,5 g/l de NaF, la temperatura del ensayo será 36-38 °C y el área expuesta será 0,785 cm<sup>2</sup>.

Tabla 4. Parámetros de la rutina del ensayo de corrosión.

Paso	Ensayo	E <sub>inicial</sub> (V)	E <sub>final</sub> (V)	t(s)	Observaciones
1	Limpieza catódica	-1	-	300	
2	OCP	-	-	-	
3	EIS OCP	OCP	-	1800	100 KHz-5 mHz/Sine wave A=0.01 V
4	LSV Cathodic	OCP	-1	-	Scan rate: 0.002 V/s
5	LSV Anodic	-1	3	-	Scan rate: 0.002 V/s



### 5.5.1 Ensayos de Potencial a Circuito Abierto OCP

El potencial a circuito abierto se puede definir como la diferencia de potencial eléctrico entre dos electrodos en ausencia de corriente externa. La obtención de este parámetro es importante ya que nos permite obtener una idea inicial de la resistencia a la corrosión de nuestras aleaciones.

Para la determinación del OCP se realizará en primer lugar una limpieza catódica (aplicando -1V durante 300s) para posteriormente registrar el potencial del circuito durante 1800 segundos (tiempo que necesita el circuito para su estabilización). El valor de OCP que utilizaremos será el promedio de los valores de potencial registrados los últimos 300s.

### 5.5.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Existen múltiples tipos de ensayos electroquímicos para caracterizar velocidades y mecanismos de reacción, características difusivas o estructura de la interfase entre otras, tales como la voltametría cíclica, pulsos de potencial y corriente o polarización anódica. Sin embargo, la mayoría de estos ensayos presentan el inconveniente de que, por las características de estos ensayos, suelen desplazar el sistema del equilibrio, obteniendo velocidades de reacción y demás parámetros interfaciales ligeramente alterados.

Por ello, la espectroscopía de impedancia electroquímica presenta una gran ventaja frente a estos métodos de ensayo. Esta permite conocer la corriente y la impedancia de transferencia del sistema estudiado mediante la aplicación de un potencial eléctrico de frecuencia variable. Una vez aplicado, se mide la intensidad resultante y es procesada con un analizador de frecuencias para medir el decalaje de fase respecto a la frecuencia del potencial aplicado. Con todas estas variables, se puede obtener la impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado en forma compleja.

Para realizar este ensayo, en primer lugar, se estabilizará el potencial a circuito abierto (OCP) durante como máximo una hora, o hasta alcanzar  $1 \times 10^{-9} \text{dE/dt}$ . El ensayo se realizará teniendo la muestra sumergida en un electrolítico 1M NaCl, con un rango de frecuencias entre  $3 \times 10^{-3}$  y  $10^5 \text{Hz}$ .

Se entiende por impedancia electroquímica al potencial aplicado dividido la intensidad media a la salida. Este parámetro está directamente relacionado con las propiedades del material, y será un valor que variará en función de la frecuencia que se aplique durante el ensayo. De este modo, en función de la estructura física del material y de las diversas reacciones que se produzcan durante el ensayo, el valor de la impedancia irá variando.

Para la representación de la impedancia, esta se mide en un rango de frecuencias previamente definido y adecuado al ensayo que se está realizando, y se representan en un gráfico de ejes para su estudio. Los resultados obtenidos permitirán relacionar sus propiedades electroquímicas y comparar los espectros entre los diferentes materiales.



El cálculo de la Impedancia de transferencia electroquímica se realizará a partir de las mediciones de desfase y amplitud de la respuesta. De este modo la corriente resultante también tiene la misma frecuencia que el potencial aplicado, aunque diferente magnitud y fase.

$$Z = \frac{E_0}{I_0} = \frac{E_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)}{I_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \theta)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega \cdot t)}{\text{sen}(\omega \cdot t + \theta)}$$

Ecuación 11. Impedancia de transferencia electroquímica.

*Dónde:*

$E_0 = \text{Potencial}; I_0 = \text{Intensidad}; \omega = \text{Frecuencia}; \theta = \text{Desfase}.$

Cómo se ha comentado, la impedancia es un número complejo. Por ello, se puede expresar tanto de forma polar como de forma cartesiana, y separarse de esta su parte real (conductancia G) y su parte imaginaria (capacitancia C). Para el cambio de forma cartesiana a polar y viceversa se utilizan las siguientes ecuaciones:

$$Z = a \cdot \cos(\theta) + b \cdot \text{sen}(\theta)i = Z' + Z''i = \frac{1}{G} - \frac{1}{\omega \cdot C} \cdot i$$

$$|Z| = \sqrt{a^2 + b^2} ; \theta = \left(\frac{b}{a}\right)$$

Ecuación 12. Relación entre la forma polar y cartesiana de la impedancia.

Además, el módulo de la impedancia, el ángulo de fase, la capacitancia y la conductancia se relacionan entre sí de acuerdo con las siguientes expresiones:

$$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2$$

$$\frac{Z''}{Z'} ; Z' = |Z| \cdot \cos(\theta) ; Z'' = |Z| \cdot \text{sen}(\theta)$$

Ecuación 13. Relación entre la forma polar y cartesiana de la impedancia.

Para obtener los espectros de la impedancia, se puede recurrir a diversas técnicas. En el presente trabajo, la técnica utilizada para realizar este análisis ha sido la técnica de análisis mediante circuitos equivalentes.

Estos circuitos son una combinación de elementos pasivos que dentro el rango de frecuencias de estudio, consiguen dar una respuesta similar que el sistema que se está estudiando. De esta forma, al estudiar el EIS en el circuito equivalente, obtenemos valores de diferentes parámetros eléctricos del circuito. A partir de estos valores podemos obtener información del sistema como velocidades o mecanismos de corrosión.

Para reproducir el comportamiento de un sistema, se podría utilizar una combinación casi infinita de circuitos equivalentes. Sin embargo, es importante llegar a un compromiso entre la sencillez del circuito, y que el comportamiento de este sea lo más representativo del sistema al que simula dentro del rango de frecuencias de trabajo.

Para poder realizar una buena simulación de un sistema, es importante conocer el fundamento electroquímico de este mediante el estudio por la técnica de espectroscopía de impedancia antes de plantear el circuito equivalente.

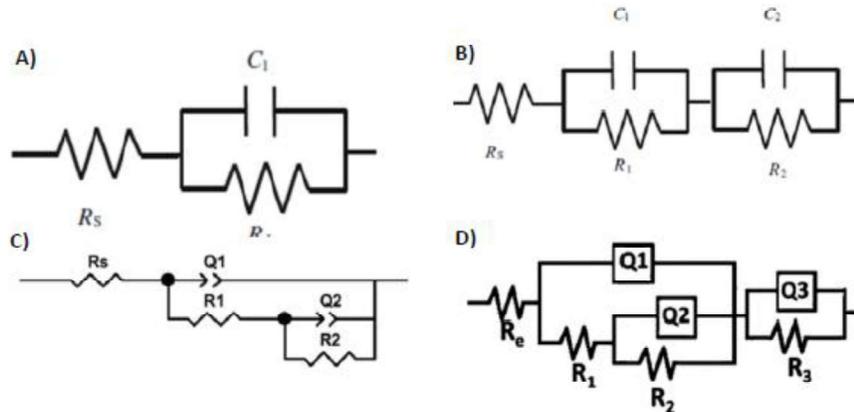


Figura 16. Diferentes circuitos equivalentes. Fuente: A y B Ti35Nb5Ta7Zr Viswanathan et al. 2009 “An electrochemical study on self-ordered nanoporous and nanotubular oxide on Ti–35Nb–5Ta–7Zr alloy for biomedical applications”, C) Monetta et al. (2017).

A partir de estos circuitos equivalentes, es posible representar de diversas formas los datos obtenidos en la EIS:

#### Diagrama de Nyquist:

En la representación mediante el diagrama de Nyquist, se representa la parte imaginaria multiplicada por  $-1$  ( $-Z''$ ) frente a la parte real de la impedancia ( $Z'$ ). Mediante esta representación, se puede obtener la resistencia de transferencia de cargas del material estudiado ( $R_p$ ), la capacidad de la interfaz ( $C_a$ ), y la resistencia eléctrica del medio de trabajo (Una vez obtenidos estos parámetros, se puede realizar comparaciones del comportamiento de las diferentes aleaciones con y sin tratamiento de HIP frente a la corrosión).

Para la obtención de estos parámetros, se estudia el sistema en las siguientes condiciones límite:

- A frecuencias elevadas ( $\omega \rightarrow \infty$ ): En estas condiciones y según la ecuación del circuito equivalente, el término que depende de la frecuencia sería despreciable y obtendríamos  $R_s$  ya que:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) = R_s$$

Ecuación 14. Valor de la impedancia a elevadas frecuencias en el diagrama de Nyquist.



Esto corresponde con el corte del eje  $Z'(\omega)$  a altas frecuencias ( $Z''(\omega) = 0$ ). Y de esta forma obtenemos la resistencia del electrolito.

- A bajas frecuencias ( $\omega \rightarrow 0$ ): Según la ecuación del circuito equivalente, obtenemos que para esos valores de frecuencia:

$$Z(\omega) = R_s + R_p$$

Ecuación 15. Valor de la impedancia a frecuencias medias en el diagrama de Nyquist.

Este punto corresponde con el corte del eje  $Z'(\omega)$  en la zona de bajas frecuencias del diagrama.

- A la frecuencia dónde se obtiene el máximo  $Z''(\omega)$ : En este punto, se cumple la relación:

$$R_c + R_p = \frac{1}{\omega_{max}} = \frac{1}{2\pi f_{max}} = \tau_{rxn}$$

Ecuación 16. Frecuencia para mayor valor de Impedancia en el diagrama de Nyquist

Dónde  $\tau_{rxn}$  corresponde a la constante de tiempo de la reacción electroquímica, y de dónde se puede interpretar la rapidez con la que se produce la reacción. También, si conocemos el producto de  $R_p$  y  $C_d$ , se puede obtener  $C_d$  ya que  $R_p$  es conocido de las ecuaciones anteriores.

Es por esto, que a partir del diagrama de Nyquist podemos obtener toda la información necesaria de la interfase del Electrolito-reacción

En la figura 17 podemos ver un ejemplo experimental de un diagrama de Nyquist.

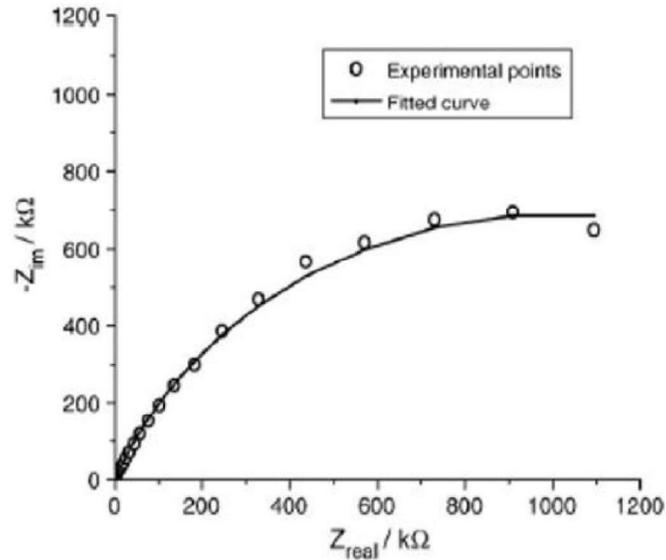


Figura 17. Diferentes diagramas de Nyquist en nanotubos de titanio. Fuente: Demetrescu et al. (2010)

### 5.5.3 Ensayos de polarización potenciodinámicos

El ensayo de polarización potenciodinámico permite obtener de forma gráfica diversos parámetros de corrosión del titanio. Para obtener la curva potenciodinámica de las muestras de titanio estudiadas en este trabajo, estas se conectan al potencioestado por medio de un contacto eléctrico de cobre que presenta la celda de ensayo. En este potencioestado-galvanostato se aplica un determinado potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia, y se mide la intensidad de corriente que circula entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo de platino. Esta medida se tiene que realizar a una velocidad adecuada para permitir el intercambio de cargas en la interfase del material.

La curva potenciodinámica de un sistema representa la intensidad que circula a través de este sistema electroquímico de ensayo sometido a un barrido de potenciales. Este barrido se realiza desde un potencial inferior al potencial de corrosión, obteniendo en este lado la rama catódica de la curva, hasta un potencial superior en el sentido anódico.

Cuando el registro de intensidades implica un cambio de sentido en el barrido de potenciales, y este se realiza a potenciales más anódicos, se puede decir que la curva obtenida es cíclica.

Las curvas potenciodinámicas cíclicas se representan mediante un gráfico E vs I donde la corriente se representa de forma logarítmica (Figura 18). El estudio de la curva permite obtener los parámetros electroquímicos del sistema que se está estudiando:

- $E_{corr}$  (**Potencial de corrosión**): Potencial de equilibrio de la aleación en el medio respecto al electrodo de referencia
- $I_{corr}$  (**Corriente de corrosión**): Densidad de corriente que circula por el sistema a  $E_{corr}$ . Estos dos parámetros se obtienen una vez obtenidas las curvas de forma gráfica mediante el método de intersección de curvas o Método de las pendientes de Tafel.
- $E_b$  (**Potencial de pasivación**): Es el potencial a partir del cual la densidad de corriente presenta un cambio brusco en la tendencia. Este punto marca la rotura de la película pasiva de la aleación.
- $I_p$  (**Corriente de pasividad**): Corresponde a la densidad de corriente en la zona pasiva antes de la rotura de la película. Durante este intervalo de potenciales este valor densidad de corriente permanece en un valor prácticamente constante
- $I_{rp}$  (**Corriente de repasivación**): Valor máximo de la densidad de corriente durante el barrido potenciodinámico cíclico.
- $E_{rp}$  (**Potencial de repasivación**): Este parámetro cuantifica la capacidad de un metal para regenerar su capa pasiva en caso de rotura de esta. Se determina a partir de la intersección de la curva ascendente anódica y la curva descendente catódica.

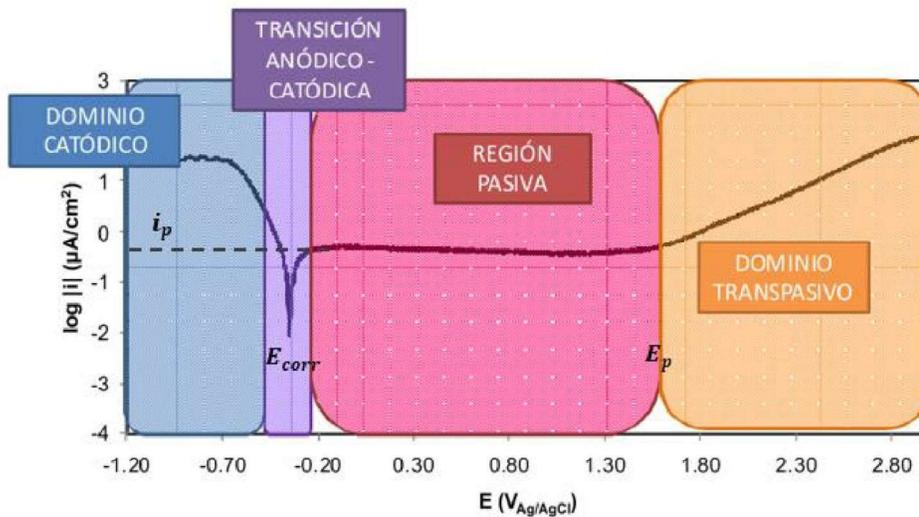


Figura 18. Esquema de los principales dominios en las curvas potenciodinámicas del titanio. Fuente: A. Dalmau et al. (2012).

El estudio de la curva potenciodinámica da información acerca de los diferentes estados por los que pasa el material en cada momento de la curva. Habitualmente se pueden diferenciar claramente cinco fases: Anódica, de transición catódica-anódica, pasiva, transpasiva y de repasivación.

La zona catódica de la curva se caracteriza por tener potenciales inferiores al potencial de corrosión  $E_{corr}$ . Aquí es dónde se produce la reacción catódica de la reacción y donde se registran densidades de corrientes negativas al reaccionar con el medio.

Entre la zona catódica y anódica se produce un momento de transición en el que el cambia el signo de la densidad de corriente de negativo a positivo. El estudio de las curvas alrededor de estos dos puntos da lugar a la determinación del Potencial de corrosión  $E_{corr}$ . La principal característica de la zona pasiva es que durante todo el rango de potenciales que la



componen, la densidad de corriente permanece prácticamente constante, dando lugar a un tramo lineal. En esta zona, en el material se forma una capa de óxidos que limita el paso de la corriente eléctrica y hace que el material se comporte de forma pasiva.

Esta linealidad de la densidad de corriente se rompe en la zona transpasiva donde se presenta un brusco aumento de la densidad de corriente como consecuencia de la disolución de la capa pasiva. Es a partir del potencial  $E_b$  donde se deja de considerar que el material se encuentra en la zona pasiva y a partir de entonces el material podrá llegar a la zona de repasivación o terminar de corroerse.

#### 5.5.4 Ensayos de liberación de iones

El objetivo de este ensayo de caracterización es evaluar la influencia que tiene el proceso de compactación isostática en caliente en la cantidad de iones liberados al medio en las aleaciones beta de titanio pulvimetalúrgicas. Para cada una de las aleaciones y condición de procesado (HIP 1 o HIP 2), se realizaron tres mediciones de diferentes piezas. Para la preparación de las muestras es necesario embutirlas en metacrilato, desbastarlas y pulirlas hasta acabado espejo. Una vez alcanzado el estado pulido se expondrá un área de  $1,0 \text{ cm}^2$  al electrolito de ensayo, empleando laca de uñas para alcanzar dicha superficie y sellar los bordes de las muestras.

El electrolito de ensayo se trata de una solución de saliva artificial de Fusayama con NaF (Tabla 5). Las muestras embutidas se sumergirán cada una en  $50 \text{ cm}^3$  de la solución, durante aproximadamente 730 horas, con una temperatura controlada mediante estufa a  $36-38 \text{ }^\circ\text{C}$ , y finalmente se analizará mediante la técnica de espectroscopía de plasma (ICP-OES, VARIANT-715ES) para determinar la concentración de los iones disueltos. Esta última etapa de caracterización química se llevará a cabo en el Instituto Tecnológico de Química (ITQ) de la Universitat Politècnica de València (UPV).

Tabla 5. Composición de la saliva artificial Fusayama modificada propuesta para el ensayo de liberación de iones.

Componente	Concentración (g/l)
Urea	1,0
NaCl	0,4
KCl	0,4
CaCl <sub>2</sub>	0,8
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,7
NaF	2,5
Na <sub>2</sub> S	0,005



Las superficies de las muestras se estudiarán mediante microscopio óptico NIKON modelo LV100, con el fin de determinar que fases han sido atacadas en mayor medida por la disolución de saliva artificial.

## 6. Resultados y discusión

El principal objetivo que se persigue en este trabajo es estudiar el efecto del tratamiento de HIP sobre las aleaciones de Titanio fabricadas por pulvimetalurgia con elevados contenidos de elementos refractarios. Además, también se ha pretendido observar cómo varía el resultado en función de cómo cambian algunos parámetros del proceso, como la presión o el tiempo de enfriamiento, cuando las muestras han sido sometidas a un proceso de compactación isostática.

Para ello, se han estudiado diferentes parámetros que nos permiten caracterizar los materiales y que están directamente relacionados con sus propiedades mecánicas, químicas y biológicas. De esta forma, se podrá ver la influencia directa del proceso de HIP sobre las piezas finales.

### 6.1. Caracterización estructural

En primer lugar, se ha estudiado cómo la estructura del material ha cambiado durante los diferentes procesos a los que ha sido sometido.

Cómo se ha visto, la porosidad juega un papel fundamental en las aleaciones de Titanio utilizadas en implantes. Por una parte, el grado de porosidad afectará de forma directa a sus propiedades mecánicas, siendo un parámetro muy importante que controlar para garantizar que los implantes soporten las constantes cargas cíclicas a las que serán sometidos. Además, la porosidad superficial determinará también el grado de osteointegración del implante.

Junto con la porosidad, también se estudiarán los cambios dimensionales que sufre la pieza. La geometría del implante también juega un papel fundamental en su funcionalidad y en su resistencia. Es por esto por lo que los cambios dimensionales tienen que estar completamente controlados para garantizar que la pieza final tiene las cotas adecuadas.

#### 6.1.1 Densidad mediante el método de Arquímedes

Para el estudio de la densidad, se ha utilizado el método de Arquímedes. Se ha medido la densidad tanto de las probetas de las diferentes aleaciones en verde, sinterizadas sin ser tratadas con HIP y finalmente sometidas a diferentes casos de HIP.

En las Tablas 6-9 se exponen los diferentes valores obtenidos en los ensayos de densidad mediante el método de Arquímedes, las cuales se han dividido en tres grupos, sinterizadas, HIP 1 e HIP 2.



Tabla 6. Datos del ensayo de densidad mediante técnica de Arquímedes de las probetas compactadas en verde.

Probetas compactadas en verde										
Composición	Ref.	Pc (Mpa)	mp (gr)	Longitud (mm)	Anchura (mm)	Espesor (mm)	Volumen (m <sup>3</sup> )	$\rho_v$ (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad en verde (%)	$\rho_r$ (%)
Ti35Nb2Sn	1195	700	8,692	30,27	12,32	5,31	1,98	4,389	19,53	80,48
	1196	700	8,746	30,28	12,28	5,461	2,031	4,307	21,03	78,97
	1197	700	8,706	30,29	12,32	5,333	1,99	4,375	19,8	80,21
	1198	700	8,753	30,31	12,29	5,363	1,998	4,381	19,67	80,33
	1199	700	8,734	30,33	12,28	5,365	1,998	4,371	19,86	80,14
	1200	700	8,717	30,27	12,31	5,342	1,991	4,379	19,71	80,29
	1201	700	8,729	30,36	12,33	5,339	1,999	4,368	19,93	80,08
	1202	700	8,722	30,35	12,35	5,319	1,994	4,375	19,79	80,21
	1203	700	8,772	30,27	12,34	5,336	1,993	4,401	19,31	80,69
Ti35Nb7Zr5Ta	1255	700	9,41	30,27	12,28	5,383	2,001	4,596	20,86	84,27
	1256	700	9,408	30,33	12,29	3,962	1,477	4,650	19,92	85,27
	1257	700	9,409	30,26	12,28	5,374	1,997	4,616	20,51	84,64
	1258	700	9,41	30,24	12,29	5,382	2,000	4,625	20,35	84,81
	1259	700	9,408	30,28	12,28	5,391	2,005	4,615	20,53	84,62
	1260	700	10,021	30,28	12,28	5,698	2,119	4,624	20,37	84,78
	1261	700	9,948	30,28	12,28	5,724	2,128	4,605	20,70	84,43
	1262	700	9,971	30,28	12,27	5,749	2,136	4,587	21,01	84,10
Ti27Nb8Mo	1263	700	9,994	30,28	12,26	5,783	2,147	4,584	21,06	84,05
	1291	700	8,824	30,28	12,34	5,256	1,964	4,395	19,38	80,59
	1292	700	8,832	30,29	12,31	5,305	1,978	4,405	19,20	80,76
	1293	700	8,834	30,33	12,29	5,405	2,015	4,321	20,74	79,23
	1294	700	8,825	30,29	12,29	5,363	1,996	4,366	19,91	80,06
	1295	700	8,838	30,27	12,27	5,401	2,006	4,347	20,26	79,70
	1296	700	8,838	30,29	12,32	5,367	2,003	4,330	20,57	79,39
	1297	700	8,837	30,26	12,35	5,322	1,989	4,361	20,01	79,95
1298	700	8,833	30,32	12,3	5,338	1,991	4,370	19,83	80,13	
1299	700	8,92	30,26	12,3	5,409	2,013	4,361	20,01	79,95	



Tabla 7. Datos del ensayo de densidad mediante técnica de Arquímedes de las probetas sinterizadas 180 minutos a 1350°C.

Probetas sinterizadas sin HIP										
Comp.	Prob.	$\rho_t$ (g/cm <sup>3</sup> )	$V_t$ (cm <sup>3</sup> )	$V_a$ (cm <sup>3</sup> )	$V_{ap}$ (cm <sup>3</sup> )	$V_{ap}$ (cm <sup>3</sup> )	$P_a$ (%)	$P_t$ (%)	$\rho_p$ (cm <sup>3</sup> )	$\rho_p$ (%)
Ti35Nb25Sn	1195	5,454	1,59	1,679	0,019	0,07	1,1	4,17	5,167	94,73
	1196	5,454	1,601	1,691	<b>0,018</b>	0,072	1,05	4,26	5,165	94,69
	1197	5,454	1,592	1,676	<b>0,021</b>	0,062	1,26	3,72	5,182	95,01
	1198	5,454	1,602	1,692	0,017	0,072	1,02	4,27	5,166	94,71
	1199	5,454	1,599	1,683	0,025	0,059	1,49	3,52	5,181	94,99
	1200	5,454	1,595	1,681	0,017	0,069	0,99	4,12	5,176	94,89
	1201	5,454	1,597	1,683	0,015	0,07	0,91	4,18	5,177	94,91
	1202	5,454	1,597	1,682	0,018	0,067	1,06	4	5,178	94,94
	1203	5,454	1,605	1,689	0,009	0,075	0,55	4,43	5,183	95,02
Ti35Nb7Zr5Ta	1255	5,807	1,578	1,637	0,0076	0,051	0,464	3,14	5,598	96,40
	1256	5,807	1,178	1,216	0,004	0,034	0,296	2,80	5,627	96,90
	1257	5,807	1,582	1,642	0,009	0,051	0,566	3,10	5,594	96,33
	1258	5,807	1,588	1,645	0,007	0,050	0,407	3,06	5,606	96,53
	1259	5,807	1,588	1,645	0,007	0,050	0,438	3,06	5,604	96,50
	1260	5,807	1,680	1,741	0,007	0,053	0,396	3,06	5,606	96,54
	1261	5,807	1,681	1,744	0,011	0,052	0,602	3,01	5,597	96,39
	1262	5,807	1,681	1,744	0,010	0,053	0,573	3,07	5,596	96,36
	1263	5,807	1,688	1,751	0,012	0,052	0,674	2,95	5,597	96,38
Ti27Nb8Mo	1291	5,449	1,580	1,616	0,006	0,030	0,378	1,84	5,331	97,83
	1292	5,449	1,596	1,639	0,005	0,038	0,336	2,32	5,307	97,40
	1293	5,449	1,594	1,639	0,008	0,038	0,458	2,29	5,302	97,31
	1294	5,449	1,597	1,644	0,008	0,039	0,487	2,37	5,296	97,20
	1295	5,449	1,597	1,646	0,013	0,036	0,766	2,20	5,290	97,09
	1296	5,449	1,587	1,640	0,017	0,036	1,049	2,19	5,275	96,82
	1297	5,449	1,588	1,638	0,011	0,038	0,690	2,34	5,287	97,02
	1298	5,449	1,592	1,639	0,009	0,038	0,543	2,32	5,296	97,19
	1299	5,449	1,607	1,656	0,010	0,039	0,586	2,36	5,291	97,11



Tabla 8. Datos del ensayo de densidad mediante técnica de Arquímedes de las probetas sometidas a tratamiento HIP a 150 MPA y 1200°C 120 min y velocidad de enfriamiento 500°C/min.

Comp.	Prob.	$\rho_i$ (g/cm <sup>3</sup> )	$V_i$ (cm <sup>3</sup> )	$V_e$ (cm <sup>3</sup> )	$V_{op}$ (cm <sup>3</sup> )	$V_{ip}$ (cm <sup>3</sup> )	$P_i$ (%)	$P_e$ (%)	$\rho_e$ (cm <sup>3</sup> )	$\rho_i$ (%)
Ti35Nb2Sn	1246	5,454	1,575	1,577	0,004	-0,002	0,23	-0,13	5,449	99,89
	1247	5,454	1,591	1,591	0,011	-0,011	0,70	-0,69	5,454	100,00
	1248	5,454	1,585	1,583	0,010	-0,012	0,63	-0,76	5,462	100,14
	1249	5,454	1,590	1,594	0,015	-0,010	0,92	-0,66	5,440	99,73
	1250	5,454	1,589	1,589	0,012	-0,012	0,78	-0,75	5,453	99,97
	1251	5,454	1,584	1,578	0,003	-0,010	0,21	-0,64	5,478	100,43
	1252	5,454	1,581	1,571	0,005	-0,015	0,32	-0,96	5,489	100,64
	1253	5,454	1,585	1,585	0,013	-0,014	0,85	-0,86	5,455	100,02
Ti35Nb7Zr5Ta	1254	5,454	1,580	1,577	0,008	-0,012	0,51	-0,75	5,467	100,24
	1204	5,807	1,598	1,583	0,003	-0,018	0,17	-1,12	5,862	100,95
	1205	5,807	1,594	1,580	0,001	-0,016	0,08	-1,03	5,862	100,94
	1206	5,807	1,600	1,586	0,003	-0,016	0,17	-1,00	5,855	100,83
	1207	5,807	1,599	1,586	0,002	-0,016	0,14	-0,99	5,857	100,85
	1208	5,807	1,602	1,589	0,002	-0,016	0,14	-0,98	5,856	100,84
	1209	5,807	1,596	1,583	0,002	-0,015	0,10	-0,95	5,856	100,85
	1210	5,807	1,594	1,582	0,002	-0,014	0,13	-0,89	5,851	100,76
Ti27Nb8Mo	1211	5,807	1,601	1,588	0,000	-0,013	-0,01	-0,80	5,854	100,81
	1212	5,807	1,625	1,613	0,003	-0,015	0,17	-0,91	5,850	100,74
	1213	5,452	1,494	1,577	0,000	0,083	0,01	5,25	5,502	100,91
	1214	5,452	1,500	1,585	0,002	0,084	0,09	5,27	5,495	100,79
	1215	5,452	1,496	1,578	0,001	0,081	0,09	5,11	5,505	100,97
	1216	5,452	1,504	1,587	0,002	0,082	0,11	5,15	5,501	100,91
	1217	5,452	1,506	1,591	0,001	0,083	0,08	5,24	5,498	100,84
	1218	5,452	1,497	1,576	0,001	0,078	0,06	4,97	5,515	101,16
1219	5,452	1,498	1,584	0,004	0,082	0,24	5,20	5,491	100,71	
1220	5,452	1,504	1,584	-0,003	0,083	-0,17	5,24	5,513	101,11	
1221	5,452	1,493	1,575	0,001	0,081	0,09	5,13	5,504	100,95	



Tabla 9. Datos del ensayo de densidad mediante técnica de Arquímedes de las probetas y sometidas a tratamiento HIP a 150 MPA y 1200°C 120 min y velocidad de enfriamiento 100°C/min.

Comp.	Prob.	$\rho_t$ (g/cm <sup>3</sup> )	$V_t$ (cm <sup>3</sup> )	$V_s$ (cm <sup>3</sup> )	$V_{ap}$ (cm <sup>3</sup> )	$V_{ap}$ (cm <sup>3</sup> )	$P_s$ (%)	$P_t$ (%)	$\rho_t$ (cm <sup>3</sup> )	$\rho_t$ (%)
Ti35Nb2Sn	1273	5,454	1,577	1,570	0,005	-0,011	0,287	-0,722	5,478	100,43
	1274	5,454	1,595	1,587	0,006	-0,014	0,353	-0,859	5,482	100,51
	1275	5,454	1,593	1,586	0,008	-0,015	0,530	-0,940	5,477	100,41
	1276	5,454	1,593	1,593	0,014	-0,014	0,873	-0,904	5,456	100,03
	1277	5,454	1,594	1,594	0,015	-0,015	0,916	-0,929	5,455	100,01
	1278	5,454	1,582	1,576	0,007	-0,013	0,457	-0,804	5,473	100,35
	1279	5,454	1,586	1,579	0,005	-0,012	0,342	-0,780	5,478	100,44
	1280	5,454	1,589	1,581	0,007	-0,015	0,455	-0,930	5,480	100,47
Ti35Nb7Zr5Ta	1281	5,454	1,592	1,589	0,016	-0,020	1,039	-1,254	5,466	100,22
	1282	5,807	1,680	1,575	0,011	-0,116	0,673	-7,392	5,818	100,19
	1283	5,807	1,695	1,583	0,008	-0,119	0,499	-7,523	5,835	100,48
	1284	5,807	1,697	1,593	0,013	-0,117	0,835	-7,360	5,808	100,01
	1285	5,807	1,694	1,589	0,011	-0,116	0,674	-7,280	5,812	100,09
	1286	5,807	1,697	1,589	0,009	-0,117	0,579	-7,393	5,824	100,28
	1287	5,807	1,690	1,581	0,009	-0,118	0,563	-7,439	5,827	100,34
	1288	5,807	1,696	1,594	0,015	-0,117	0,935	-7,317	5,800	99,88
Ti27Nb8Mo	1289	5,807	1,697	1,584	0,004	-0,117	0,265	-7,409	5,841	100,59
	1290	5,807	1,726	1,621	0,012	-0,117	0,716	-7,235	5,807	100,01
	1264	5,449	1,575	1,566	0,004	-0,014	0,243	-0,869	5,483	100,63
	1265	5,449	1,592	1,580	0,002	-0,013	0,108	-0,832	5,488	100,72
	1266	5,449	1,592	1,585	0,005	-0,013	0,347	-0,794	5,473	100,45
	1267	5,449	1,595	1,589	0,007	-0,013	0,422	-0,803	5,470	100,38
	1268	5,449	1,600	1,593	0,005	-0,012	0,314	-0,746	5,473	100,43
	1269	5,449	1,580	1,574	0,007	-0,014	0,432	-0,867	5,473	100,43
	1270	5,449	1,590	1,579	0,002	-0,013	0,133	-0,819	5,486	100,69
	1271	5,449	1,593	1,582	0,002	-0,013	0,120	-0,812	5,487	100,69
1272	5,449	1,592	1,582	0,004	-0,014	0,221	-0,854	5,483	100,63	

Finalmente, en la Tabla 10 se ha calculado el valor promedio de la porosidad abierta y cerrada y la densidad relativa para cada una de las aleaciones de titanio estudiadas y del proceso al que han sido sometido, dependiendo si solo ha sido sinterizada o si ha sido sometida a tratamiento de HIP a 1200°C y 150 MPA con velocidad de enfriamiento de 500°C/min o de 100°C/min.

Durante las pruebas, se han obtenido en algunos casos densidades relativas superiores al 100%, lo que teóricamente no es posible. Que existan estos resultados es debido a que los valores resultantes son muy próximos al 100% y a los errores de medida inherentes a la técnica de medida de la densidad utilizada.

Tabla 10. Valores promedio de la densidad relativa, porosidad abierta y porosidad cerrada en las diferentes aleaciones de Titanio Sin HIP y con los Diferentes escenarios de HIP.

Aleación de titanio	Procesado	$\rho_{rm}$ (%)	$\rho_{rm}$ en Verde (%)	$P_{am}$ (%)	$P_{cm}$ (%)
<b>Ti35Nb2Sn</b>	Sin HIP	94,88 ±0,13	80,16 ±0,48	1,05 ±0,25	4,08 ±0,28
	HIP Scenario 1	100,12±0,28		0,62 ±0,26	0,39 ±1,23
	HIP Scenario 2	100,32±0,19		1,59 ±0,14	1,81 ±1,45
<b>Ti35Nb7Zr5Ta</b>	Sin HIP	95,95±0,07	79,4±0,4	0,861±0,33	4,091±0,334
	HIP Scenario 1	100,84±0,07		0,385±0,09	2,99±0,04
	HIP Scenario 2	100,21±0,24		0,844±0,21	3,04±0,092
<b>Ti27Nb8Mo</b>	Sin HIP	97,22±0,28	81,1±3,6	0,588±0,22	2,247±0,164
	HIP Scenario 1	100,93±0,14		0,272±0,066	2,398±0,09
	HIP Scenario 2	100,56±0,14		0,321±0,15	2,341±0,105

Es importante conocer el comportamiento de las aleaciones beta titanio procesadas mediante HIP para definir tratamiento térmico que permitan obtener materiales seguros para aplicaciones biomédicas. Es por ello por lo que cobra importancia la capacidad de predecir o eliminar la porosidad residual para evitar los factores de entalla que merman la vida a fatiga y resistencia del material.

Cuando la temperatura y la presión se incrementa por efecto del proceso de compactación isostática, se produce la deformación plástica de los polvos, cerrándose los poros residuales procedentes del proceso de sinterizado y alcanzándose los valores teóricos de la densidad relativa. Se puede apreciar en primer lugar que los valores de desviación estándar tanto para la densidad como para la porosidad relativa son bajos (Tabla 10). Esto indica que



tanto el proceso de sinterizado como los procesos de HIP han sido homogéneos y por lo tanto pueden ser reproducibles.



Figura 19. Evolución de la densidad de la Aleación Ti35Nb2Sn con diferentes tratamientos de HIP.

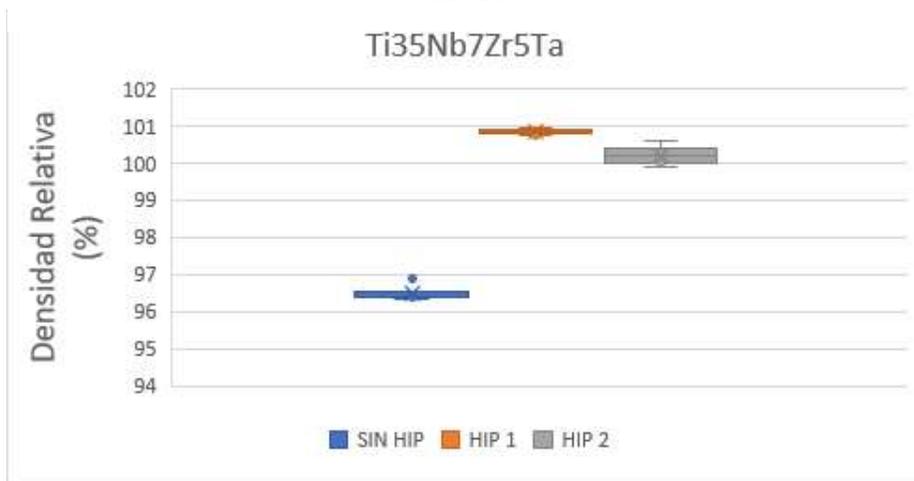


Figura 20. Evolución de la densidad de la Aleación Ti35Nb7Zr5Ta con diferentes tratamientos de HIP.



Figura 21. Evolución de la densidad de la Aleación Ti27Nb8Mo con diferentes tratamientos de HIP.



Como se puede ver en las Figuras 19 a 21, en las tres aleaciones estudiadas el proceso de HIP tiene un considerable efecto sobre la densidad, obteniendo en todas ellas valores cercanos al 100% de densidad relativa. Los valores superiores al 100% de la densidad teórica puede justificarse por breves errores experimentales, posteriormente en el análisis metalográfico mediante microscopía óptica estos valores serán corroborados.

Históricamente para la fabricación de piezas de alto rendimiento se ha realizado mediante encapsulado previo, para darle la proforma y permitir transmitir las fuerzas en piezas que presentaban porosidad interconectada. El presente estudio ha empleado el proceso de sinterizado para alcanzar la densidad mínima en la que el material no presenta porosidad interconectada. Este límite de densidad es donde el material pulvimetalúrgico puede ser sometido al proceso de HIP, sin la necesidad de ser encapsulado y haciendo que el proceso sea económicamente viable.

Con los resultados obtenidos (Tabla 10) se pone en manifiesto el incremento de la densidad final de las aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio. Además, la aplicación de un ciclo termomecánico consigue el cierre de la porosidad por la combinación de difusión debido a las altas temperaturas y la presión isostática aplicada por el argón. Las aleaciones de titanio empleadas en prótesis están sometidas a cargas cíclicas durante su vida en servicio, por lo tanto, el rendimiento a fatiga es uno de los principales criterios que se debe de considerar al diseñar un proceso de fabricación para obtener materiales avanzados. Se estima que una prótesis de cadera, de una persona no activa, debe soportar entre  $1-2,5 \times 10^6$  en un año. Por lo tanto, una persona de 30 años con una esperanza de vida hasta los 80 años deberá de soportar un total de 125 millones de ciclos de carga (Schindhelm, K., & Milthorpe, B. K.,1986). La carga de estos ciclos varía en función del peso y de la actividad de cada persona, pero con los datos expuestos se hace evidente que la prótesis (material y diseño) deberá de presentar una elevada carga a fatiga.

Tal y como se ha mencionado, la porosidad residual tiene una influencia en las propiedades de resistencia a fatiga del material, la cual está relacionada con concentradores de tensiones por efectos de entalla. Los recubrimientos porosos por sinterización de polvos en un sustrato de Ti6Al4V reducen la resistencia a fatiga a elevadas cargas de 600 MPa a <200 MPa (Schindhelm, K., & Milthorpe, B. K.,1986).

La porosidad residual de las piezas pulvimetalúrgicas son difíciles o prácticamente imposibles de eliminar durante procesos de fabricación convencionales. Por tanto, se requiere de operaciones adicionales para eliminar dicho defecto y mejorar las propiedades del material que permitan incrementar la vida en servicio de esta. El proceso de HIP es un tratamiento termomecánico efectivo para mejorar el rendimiento a fatiga de las aleaciones pulvimetalúrgicas beta de titanio porque elimina la porosidad residual. Por la extensión de la determinación de la resistencia a fatiga, no se ha considerado en el presente trabajo.



## 6.2. Caracterización microestructural

En este apartado se muestran los resultados de las pruebas de metalografía que se han empleado para la caracterización de las diferentes aleaciones de Titanio, tanto de las probetas que no han sido sometidas a tratamiento de HIP como de las que han sido sometidas a tratamiento de HIP con diferentes velocidades de enfriamiento.

Con los resultados obtenidos y que se expondrán a continuación, en ellos se pretende estudiar las diferentes fases que forman el material final, así como su morfología, tamaño de grano, distribución de los componentes además de comprobar su nivel de porosidad.

### 6.2.1 Resultados microscopía óptica

Para la caracterización microestructural de las aleaciones pulvimetalúrgicas se ha utilizado para ello la microscopía óptica junto con el software de tratamiento de imagen ImageJ. Este software ha permitido cuantificar la porosidad interna de las aleaciones para así comprobar el efecto directo que tiene el proceso de HIP y la velocidad de enfriamiento de este sobre las diferentes aleaciones de titanio.

En primer lugar, para el estudio de la porosidad interna de cada una de las aleaciones, se han obtenido imágenes a 100x de muestras de todas las aleaciones. Para cada aleación, se han obtenido imágenes de probetas sinterizadas sin tratamiento de HIP, de probetas sinterizadas sometidas a HIP con velocidad de enfriamiento de 500°C/min y de probetas sinterizadas sometidas a HIP con velocidad de enfriamiento de 100°C/min. Después, las imágenes han sido tratadas mediante el software "ImageJ" para identificar y cuantificar el nivel de porosidad interna. A continuación, se muestran las diferentes imágenes para cada una de las aleaciones:

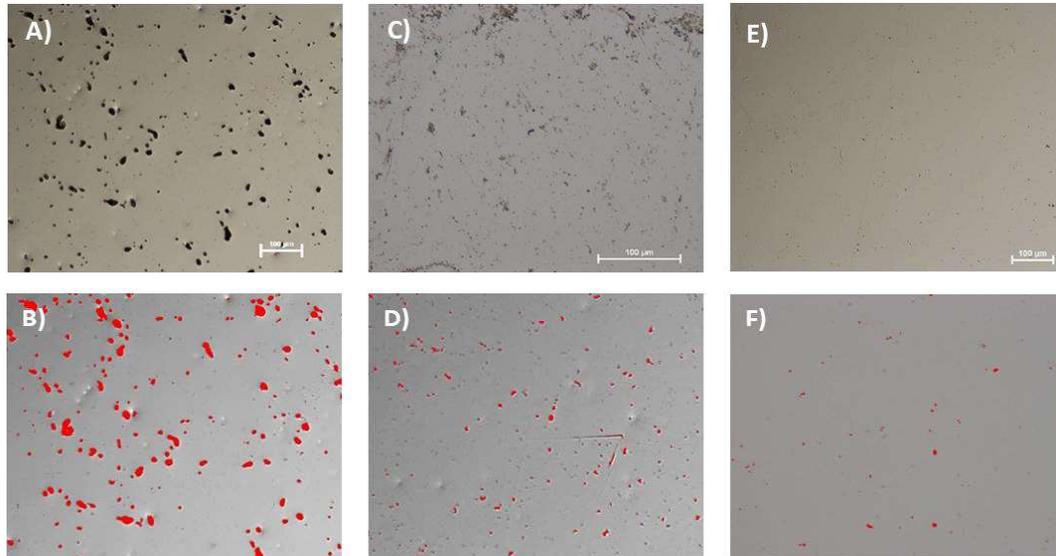


Figura 23. Imágenes de Microscopía óptica de la Aleación Ti35Nb7Zr5Ta. A) Superficie sin HIP B) Superficie sin HIP sometida a tratamiento de Imagen C) Superficie con proceso HIP 1 D) Superficie con proceso HIP 1 Sometida a tratamiento de imagen. E) Superficie con proceso HIP 2 F) Superficie con proceso HIP 2 y sometida a tratamiento de imagen.

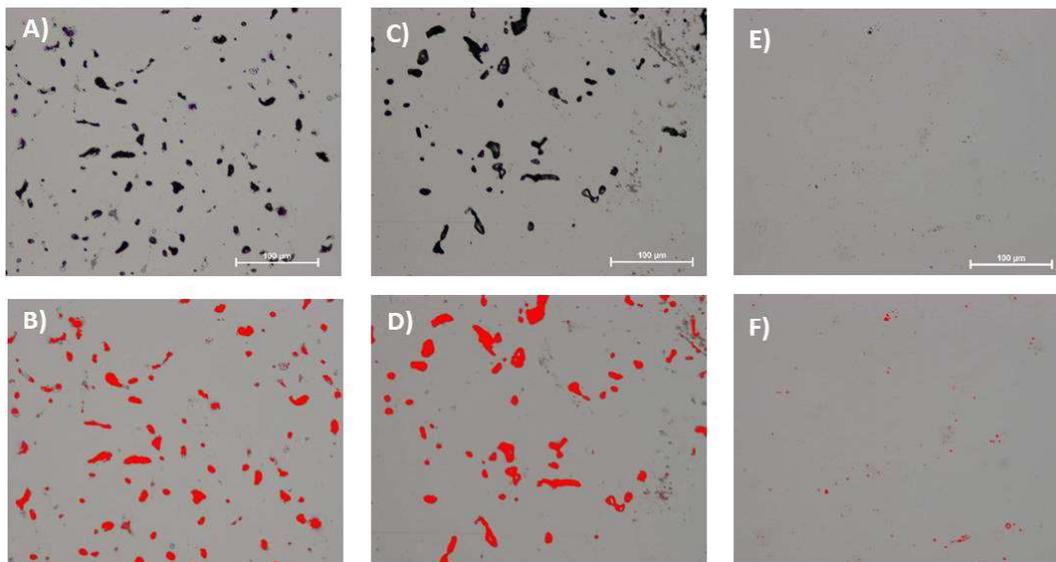


Figura 22. Imágenes de Microscopía óptica de la Aleación Ti 35Nb 2Sn. A) Superficie sin HIP B) Superficie sin HIP sometida a tratamiento de Imagen C) Superficie con proceso HIP 1. D) Superficie con proceso HIP 1 Sometida a tratamiento de imagen. E) Superficie con proceso HIP 2 F) Superficie con proceso HIP 2 y sometida a tratamiento de imagen.

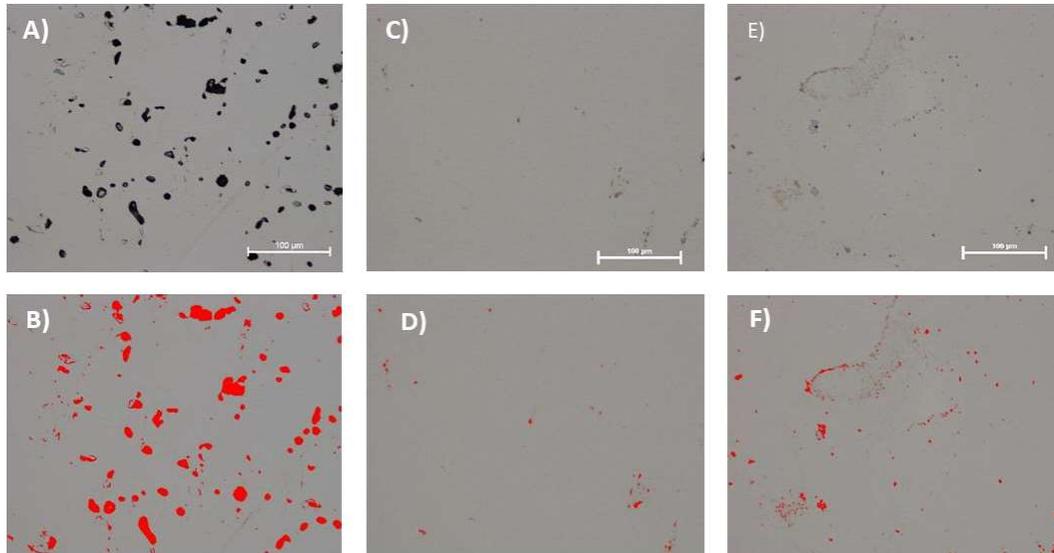


Figura 24. Imágenes de Microscopía óptica de la Aleación Ti27Nb8Mo. A) Superficie sin HIP B) Superficie sin HIP sometida a tratamiento de imagen C) Superficie con proceso HIP 1. D) Superficie con proceso HIP 1 Sometida a tratamiento de imagen. E) Superficie con proceso HIP 2 F) Superficie con proceso HIP 2 y sometida a tratamiento de imagen.

Como se puede observar en las imágenes, la porosidad interior de las muestras se ve considerablemente reducida con el proceso de HIP. Las imágenes también muestran que, para las tres aleaciones, la velocidad de enfriamiento de 100°C/min en el proceso de HIP da resultado a una menor porosidad interior respecto a la velocidad de enfriamiento de 500°C/min.

Para la caracterización de la microestructura se ha utilizado el programa “ImageJ” para identificación de las diferentes fases. Después de atacar las muestras, se han tomado imágenes que posteriormente han sido procesadas mediante este software. Así, en las siguientes figuras se muestra para cada una de las diferentes aleaciones, la distribución de Fase  $\alpha+\beta$  (píxeles en Rojo) y de fase  $\beta$ . Se ha de tener en cuenta de que el borde de grano está constituido por fase  $\alpha$ , pero no es posible mediante el software de tratamiento de imagen diferenciarlo de la fase  $\alpha+\beta$  ni de la fase  $\beta$ .

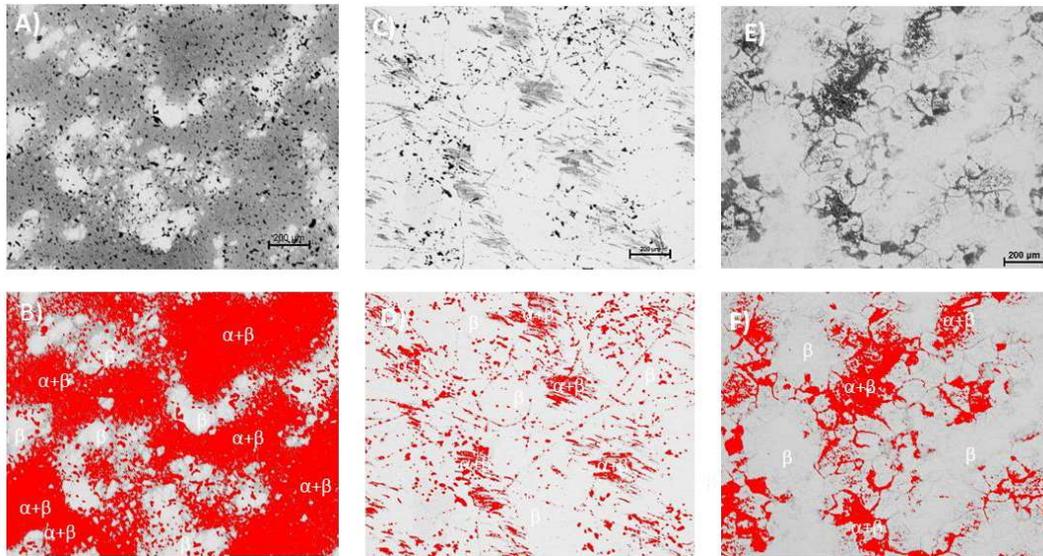


Figura 25. Imágenes de Microscopía óptica de la Aleación Ti 35Nb 2Sn tras ataque con reactivo Kroll. A) Superficie sin HIP B) Superficie sin HIP sometida a tratamiento de Imagen C) Superficie con proceso HIP 1. D) Superficie con proceso HIP 1 Sometida a tratamiento de imagen. E) Superficie con proceso HIP 2 F) Superficie con proceso HIP 2 y sometida a tratamiento de imagen.

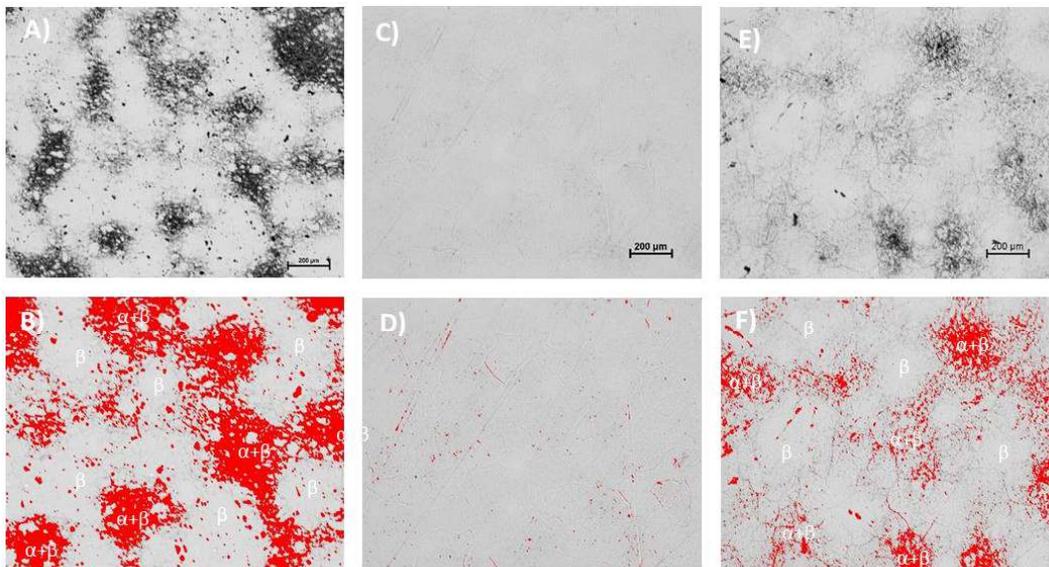


Figura 26. Imágenes de Microscopía óptica de la Aleación Ti35Nb7Zr5Ta tras ataque con reactivo Kroll. A) Superficie sin HIP B) Superficie sin HIP sometida a tratamiento de Imagen C) Superficie con proceso HIP 1. D) Superficie con proceso HIP 1 Sometida a tratamiento de imagen. E) Superficie con proceso HIP 2 F) Superficie con proceso HIP 2 y sometida a tratamiento de imagen.

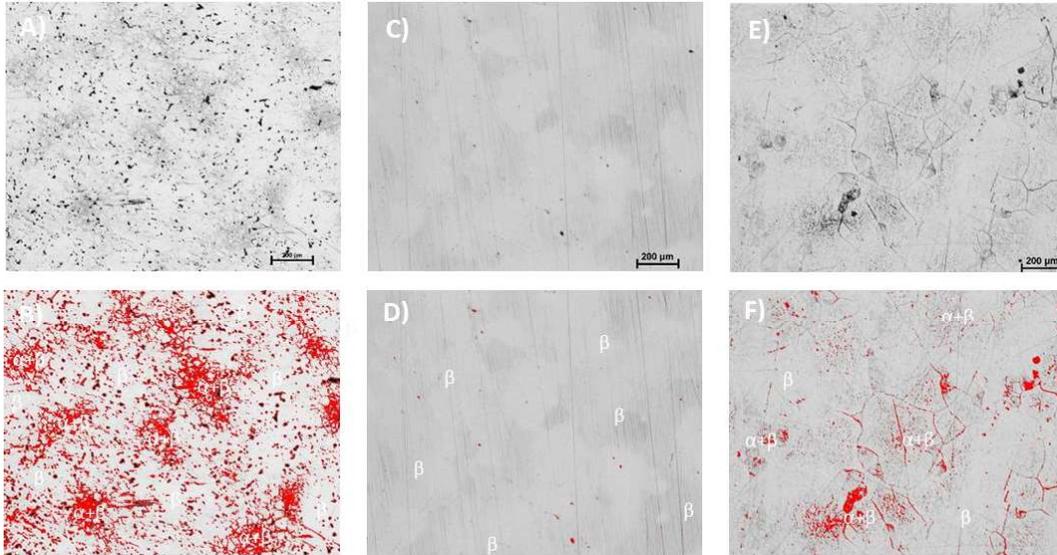


Figura 27. Imágenes de Microscopía óptica de la Aleación Ti7Nb8Mo tras ataque con reactivo Kroll. A) Superficie sin HIP B) Superficie sin HIP sometida a tratamiento de Imagen C) Superficie con proceso HIP 1. D) Superficie con proceso HIP 1 Sometida a tratamiento de imagen. E) Superficie con proceso HIP 2 F) Superficie con proceso HIP 2 y sometida a tratamiento de imagen.

El contenido equivalente en aluminio, de acuerdo con la ecuación de Rosenberg, cuantifica el efecto que tiene un elemento aleante sobre el aluminio. Este valor es la suma de los coeficientes de influencia de los elementos  $\alpha$ -estabilizantes, de acuerdo con la ecuación 14 (Boyer et al. Ed., 1994):

$$[Al]_{eq} = [Al] + \frac{1}{3}[Sn] + \frac{1}{6}[Zr] + 10[O + C + 2N]$$

Ecuación 17. Ecuación de Rosenberg (Boyer et al. Ed., 1994).

Del mismo modo, la ecuación de contenido equivalente en Molibdeno se utiliza para determinar la capacidad  $\beta$ -estabilizante de los elementos aleantes utilizados. Este valor de contenido equivalente en Molibdeno se calcula según la ecuación 15 (Boyer et al. Ed., 1994):

$$[Mo]_{eq} = [Mo] + \frac{1}{5}[Ta] + \frac{1}{3.6}[Nb] + \frac{1}{2.5}[W] + \frac{1}{1.5}[V] + 1.25[Cr] + 1.25[Ni] + 1.7[Mn] + 1.7[Co] + 2.5[Fe]$$

Ecuación 18. Contenido equivalente en Molibdeno (Boyer et al. Ed., 1994).



Tal y como se puede observar en las Figuras 23 a 27 las aleaciones beta de titanio que han sido sometidas a un enfriamiento más lento, durante el proceso de HIP, presentan una mayor cantidad de fase alfa acicular precipitada en los bordes de grano.

Está bien documentado en la literatura que las aleaciones beta de titanio presentan dos transformaciones martensíticas desde la fase beta (cúbica centrada en el cuerpo) a  $\alpha'$  (hexagonal compacta) o  $\alpha''$  (ortorrómbica) generada por el rápido enfriamiento (Ma et al., 2011).

La microestructura de las aleaciones beta de titanio se vuelve más homogénea, reduciéndose o incluso eliminando las zonas oscuras (fase  $\alpha$ ) en las imágenes de microscopía óptica atacadas con reactivo Kroll, cuando estas han sido enfriadas rápidamente a la finalización del tratamiento térmico llevado a cabo en el HIP. En las imágenes se observa cómo la mayor cantidad de fase  $\alpha$  se concentra en los bordes de granos, y una menor cantidad de ellos se encuentra ubicados en la zona central del grano.

La distribución del tamaño de grano y el tamaño promedio para las diferentes aleaciones beta estudiadas, a diferentes condiciones de proceso (sinterizadas, HIP1 y HIP2), aparecen resumidas en la Tabla 11. Se puede observar que para las tres aleaciones estudiadas el tamaño promedio se incrementa al ser procesadas mediante compactación isostática en caliente. Existe una diferencia entre los dos procesados isostáticos, pero esta es menos acentuada si se compara con el aumento del tamaño de grano entre las piezas sinterizadas y las que han sufrido el proceso de HIP. Se puede observar un incremento de 3  $\mu\text{m}$  al trabajar con velocidades más lentas en el proceso de HIP.

Tabla 11. Valores de porosidad y distribución de fases en las diferentes aleaciones

Aleación de Titanio	Procesado	Porosidad	Fase $\alpha+\beta$	Fase $\beta$	Porcentaje de fase beta
<b>Ti35Nb2Sn</b>	Sin HIP	5,13	56,5	38,4	100%
	HIP Scenario 1	0,8	3,7	95,5	249%
	HIP Scenario 2	0,32	20,8	78,9	205%
<b>Ti35Nb7Zr5Ta</b>	Sin HIP	4,95	23,6	71,5	100%
	HIP Scenario 1	0,84	0,5	98,7	138%
	HIP Scenario 2	0,21	10,5	89,3	125%
<b>Ti27Nb8Mo</b>	Sin HIP	2,84	15,1	82,0	100%
	HIP Scenario 1	0,93	0,1	99,0	121%
	HIP Scenario 2	0,56	5,7	93,8	114%



## 6.2.2 Resultados de microscopía electrónica

Para la caracterización de orientación cristalina, composición química y fases presente de las aleaciones pulvimetalúrgicas se ha empleado la microscopía electrónica, modelo AURIGA Compact marca Zeiss®, equipado con un detector de electrones retrodispersados difractados (EBSD) y un detector de energías dispersivas de rayos X EDS (Energy Dispersive X-rays Spectroscopy). El análisis por EBSD es asistido por el software Aztec de Oxford Instruments Ltda®. Este software ha permitido cuantificar las fases, orientación cristalográfica y el tamaño de grano.

Para poder realizar la toma de datos con la técnica EBSD y obtener las líneas de Kikuchi ha sido necesario realizar la preparación metalográfica el mismo día, con ello se ha evitado la formación de una capa de óxido o carburos en la superficie del material merma la indexación. El detector EBSD tiene la capacidad de tomar información hasta una profundidad de 50 nanómetros de la superficie, es por ello por lo que se debe de poner mucha atención en la preparación y limpieza de la superficie antes del ensayo.

En primer lugar, en las Figuras 24 a 34 se presentan el estudio cristalográfico llevado a cabo en las aleaciones pulvimetalúrgicas en función de su condición de procesado (sinterizadas o HIP), realizado mediante EBSD. Dado que cada aleación presenta elementos aleantes de diferente naturaleza, se ha decidido presentar el análisis de las aleaciones Ti35Nb2Sn y Ti35Nb7Zr5Ta en función de la condición de procesado HIP. En cada figura se recoge una imagen obtenida a partir de la señal mixta de difracción de electrones dispersado (*farescattered diffraction*, FSD) y el análisis de las fases cristalográficas presentes en la microestructura y la orientación cristalina en los ejes X, Y y Z. Complementariamente se muestra la figura de polos de la fase  $\beta$  y  $\alpha$  para favorecer su interpretación.

La homogeneidad química se ha evaluado en los mapas de EDS que aparecen representados en las Figuras 30, 33 y 36. Una elevada homogeneidad química es indicativo que los procesos de sinterizado e HIP han sido capaces de obtener una eleva difusividad de los elementos beta estabilizantes dentro de la matriz de titanio. Se aprecia que el material que más dificultad ha tenido en difundirse ha sido el niobio, este hecho está justificando por un mayor punto de fusión respecto al titanio. Existe una serie de vías para mejorar la difusión de los elementos refractarios, como son el aleado mecánico, el elemento de polvos prealeados y el empleo de polvos con menor tamaño de grano que favorecen el proceso de sinterizado.

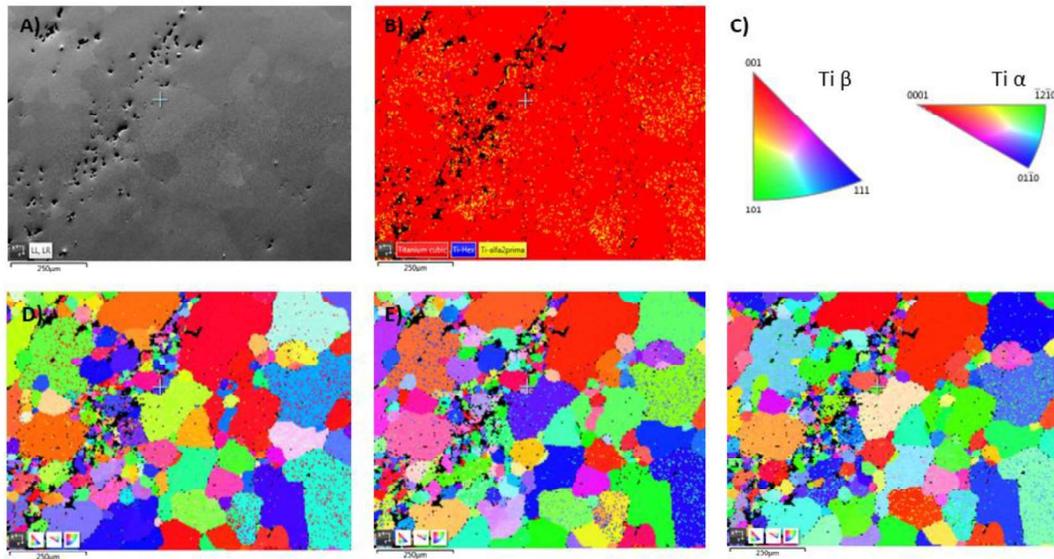


Figura 28. Estudio cristalográfico por EBSD de la aleación Ti35Nb2Sn procesada por HIP 1. A) Imagen mixta de FSD. B) Análisis de fases. C) Planos cristalográficos de las fases  $\beta$  y  $\alpha$ . D), E) y F) Orientación cristalina en las direcciones X, Y y Z.

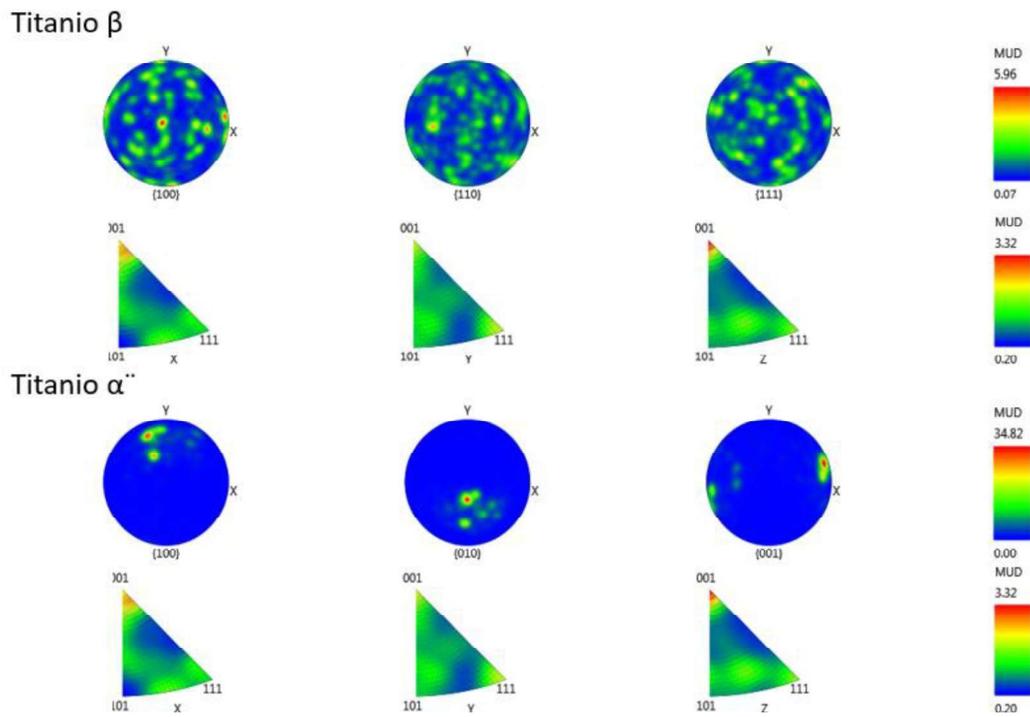


Figura 29. Mapeo de polos de las fases  $\beta$  y  $\alpha'$  indexadas en el estudio por EBSD para la aleación Ti35Nb2Sn procesada por HIP 1.

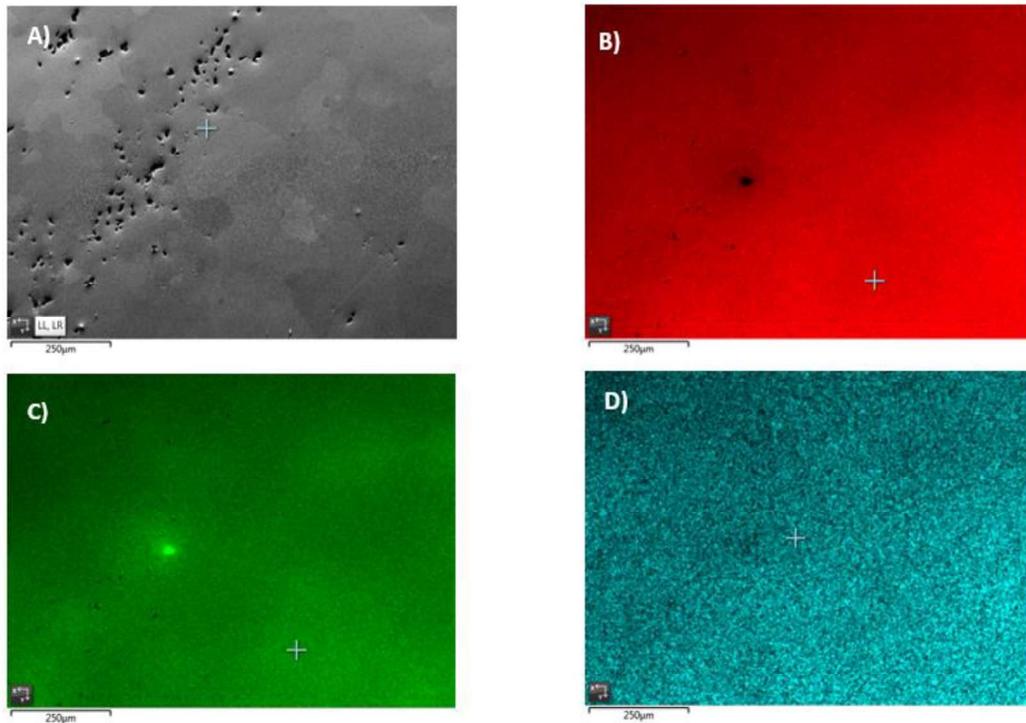


Figura 30. Mapeo EDS para la aleación Ti35Nb2Sn procesada por HIP 1. A) Imagen mixta FSD. B) Mapeo del titanio. C) Mapeo para niobio. C) Mapeo para Estaño.

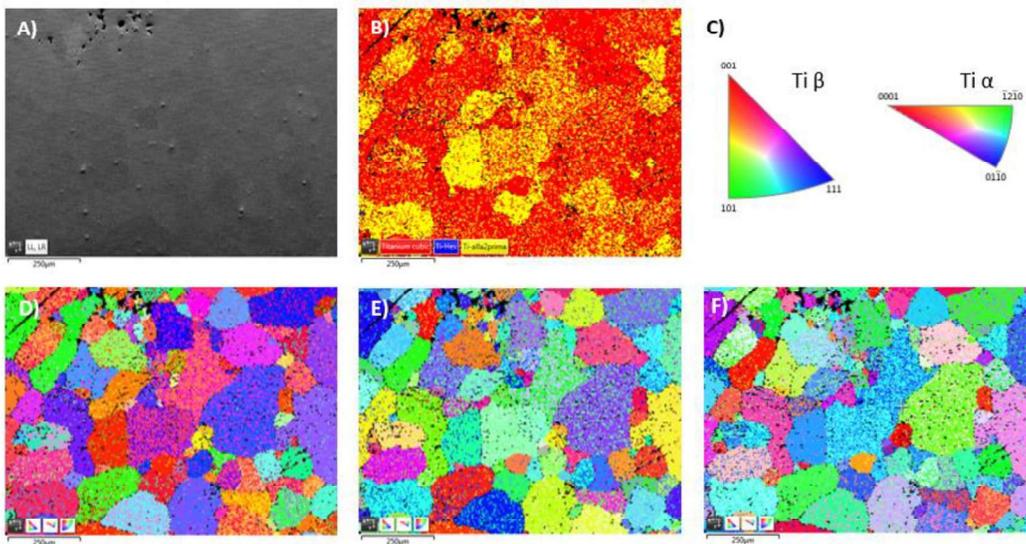


Figura 31. Estudio cristalográfico por EBSD de la aleación Ti35Nb2Sn procesada por HIP 2. A) Imagen mixta de FSD. B) Análisis de fases. C) Planos cristalográficos de las fases  $\beta$  y  $\alpha$ . D), E) y F) Orientación cristalina en las direcciones X, Y y Z.

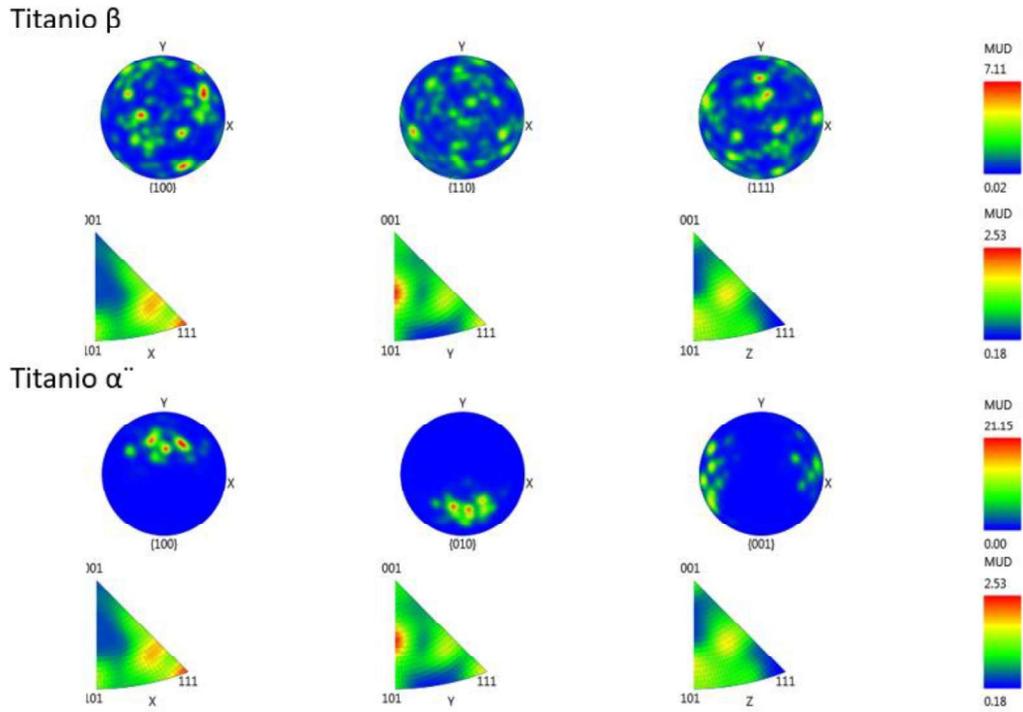


Figura 32. Mapeo de polos de las fases  $\beta$  y  $\alpha''$  indexadas en el estudio por EBSD para la aleación Ti35Nb2Sn procesada por HIP 2.

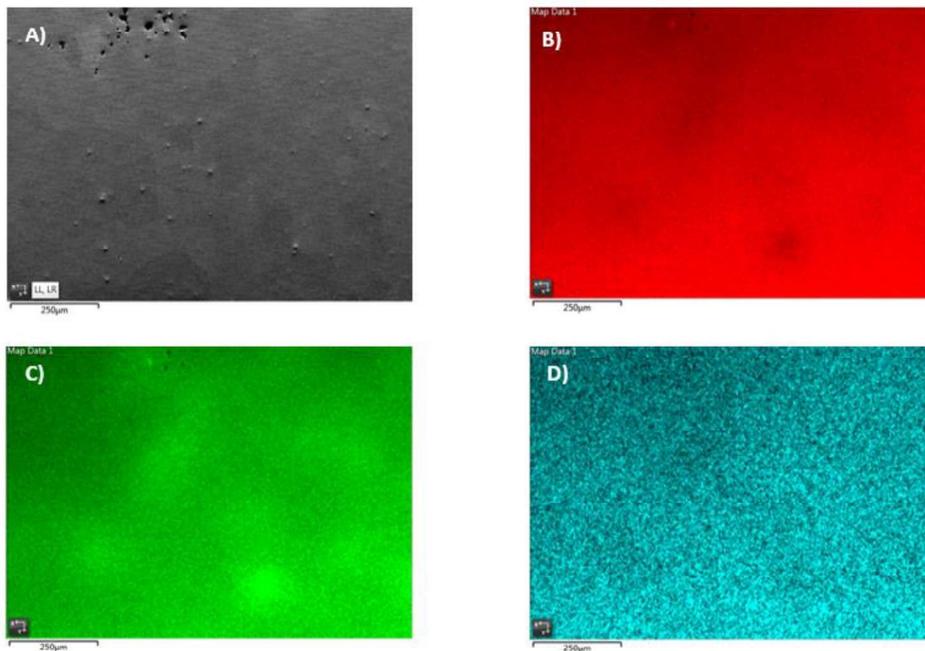


Figura 33. Mapeo EDS para la aleación Ti35Nb2Sn procesada por HIP 2. A) Imagen mixta FSD. B) Mapeo del titanio. C) Mapeo para niobio. C) Mapeo para Estaño.

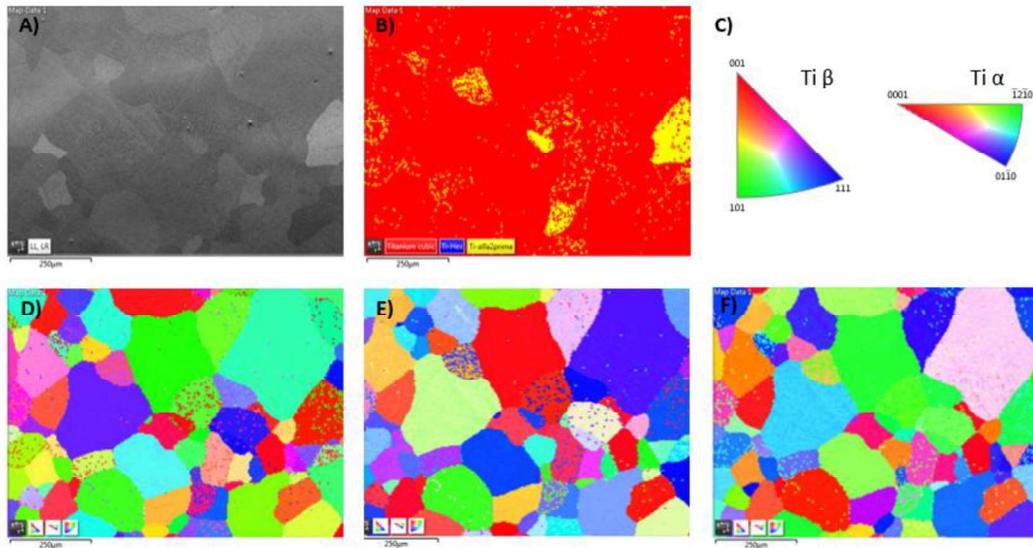
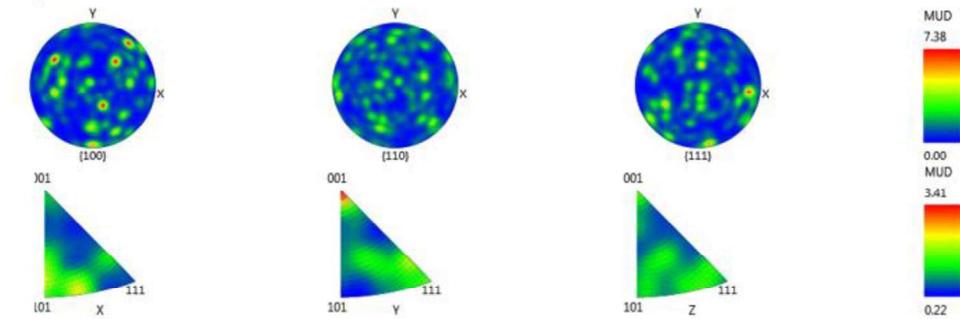


Figura 34. Estudio cristalográfico por EBSD de la aleación Ti35Nb7Zr5Ta procesada por HIP 1. A) Imagen mixta de FSD. B) Análisis de fases. C) Planos cristalográficos de las fases  $\beta$  y  $\alpha$ . D), E) y F) Orientación cristalina en las direcciones X, Y y Z.

### Titanio $\beta$



### Titanio $\alpha''$

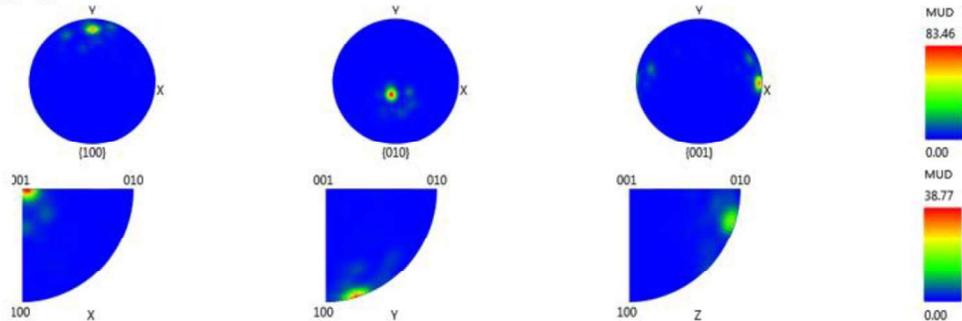


Figura 35. Mapeo de polos de las fases  $\beta$  y  $\alpha''$  indexadas en el estudio por EBSD para la aleación Ti35Nb7Zr5Ta procesada por HIP 1.

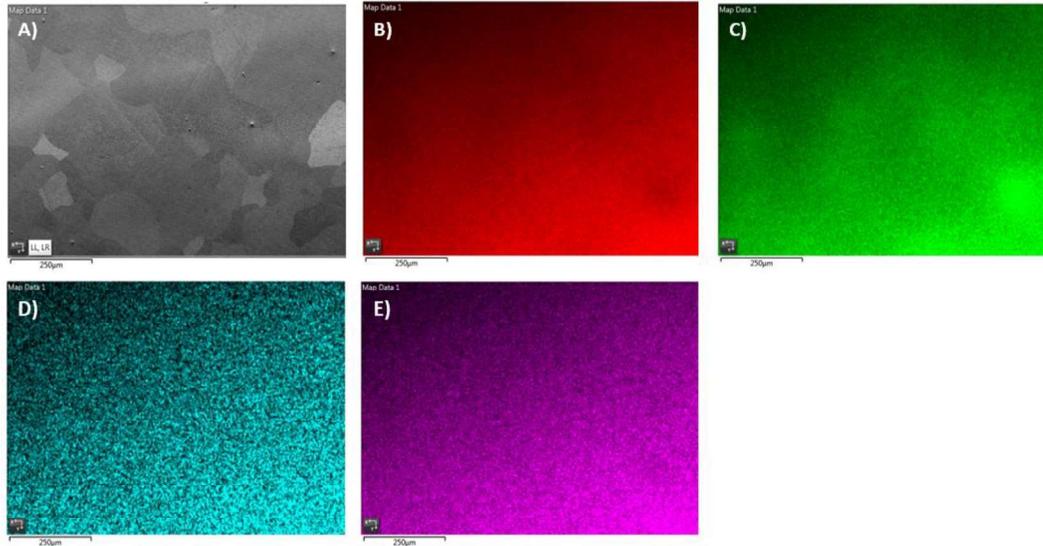


Figura 36. Mapeo EDS para la aleación Ti35Nb7Zr5Ta procesada por HIP 1. A) Imagen mixta FSD. B) Mapeo del titanio. C) Mapeo para niobio. C) Mapeo para tantalio. E) Mapeo para zirconio.

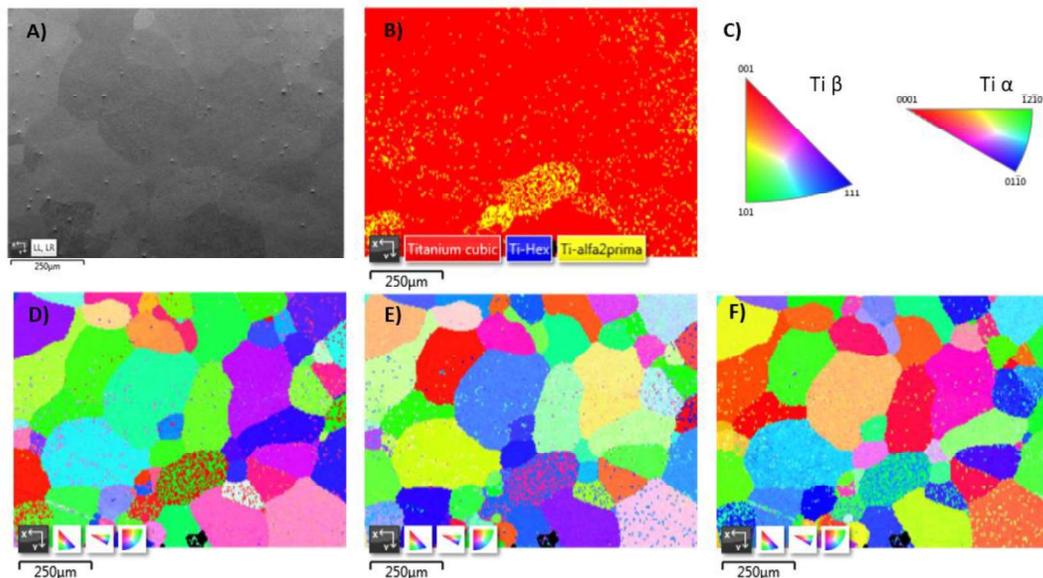
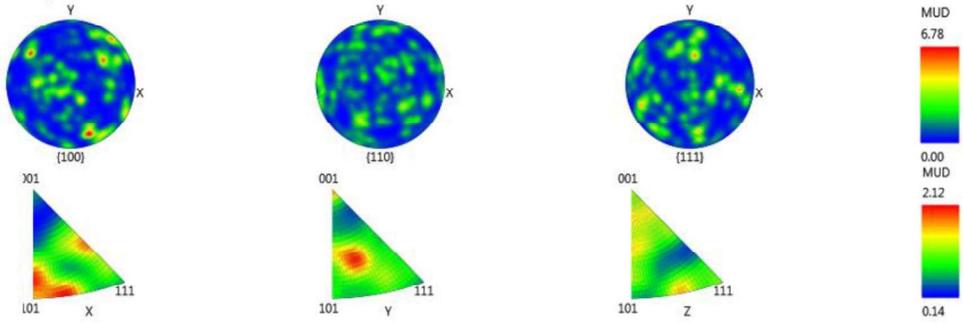


Figura 37. Estudio cristalográfico por EBSD de la aleación Ti35Nb7Zr5Ta procesada por HIP 2. A) Imagen mixta de FSD. B) Análisis de fases. C) Planos cristalográficos de las fases  $\beta$  y  $\alpha$ . D), E) y F) Orientación cristalina en las direcciones X, Y y Z.

### Titanio $\beta$



### Titanio $\alpha''$

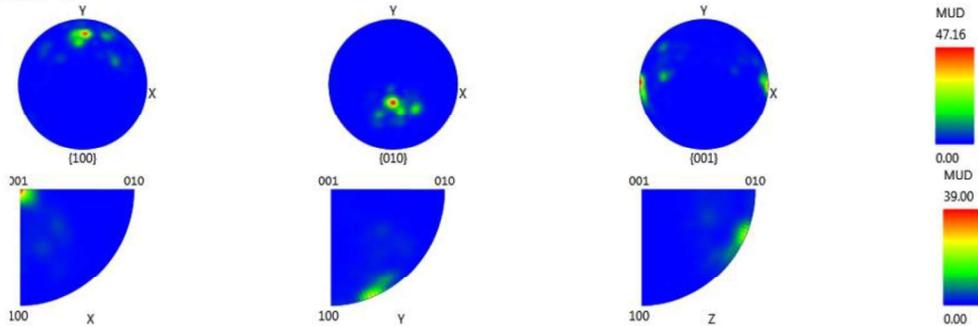


Figura 38. Mapeo de polos de las fases  $\beta$  y  $\alpha''$  indexadas en el estudio por EBSD para la aleación Ti35Nb7Zr5Ta procesada por HIP 2.

Las imágenes representadas en las Figuras 31, 34 y 37 muestran la orientación cristalina a partir de los respectivos diagramas de color IPF (Inverse Pole Figure), para las distintas aleaciones estudiadas. Gracias a estas imágenes es posible distinguir los distintos granos, donde se observa la precipitación de lamelas de fase  $\alpha''$  en el interior de los granos  $\beta$ , estas lamelas mantienen la misma orientación dentro del grano (Figura 30). Este efecto se observa en la aleación de Ti35Nb7Zr5Ta cuando se ha enfriado a una menor velocidad de enfriamiento, donde dentro de un grano beta aparecen píxeles de otro color que representan las lamelas  $\alpha''$  precipitadas (Figura 37).

Durante un enfriamiento rápido desde la fase  $\beta$  la difusión puede verse restringida, evitándose la formación de la fase  $\beta$  y formando la fase metaestable  $\alpha''$  martensítica (Figura 31.B, 34.B y 37.B). Cuando el contenido de elementos aleantes se incrementa, la estructura cristalina hexagonal de la fase  $\alpha$  martensítica se distorsiona, perdiendo su simetría hexagonal y adquiriendo una estructura ortorrómbica ( $\alpha''$ -martensítica). Cuando una aleación de titanio con bajo contenido de elementos beta estabilizantes se enfría lentamente desde la zona  $\alpha+\beta$ , la fase  $\beta$  puede transformarse en  $\alpha''$ -martensítica.

Se puede observar en la Figura 30.B que cuando la velocidad de enfriamiento es más lenta (500 °C/min para HIP 2) la cantidad de  $\alpha''$  se incrementa. Este hecho se ve acentuado para las aleaciones Ti35Nb2Sn por tener una menor cantidad de elementos beta estabilizante y por la naturaleza del propio estaño. Cuando el contenido de elementos  $\beta$  estabilizantes aumenta,



la temperatura de transformación martensítica disminuye, haciéndose más difícil la formación de la fase  $\alpha'$  y  $\alpha''$ .

En ocasiones para mejorar las propiedades de las aleaciones de titanio que han sufrido un enfriamiento rápido, cómo es el caso de la fabricación aditiva DMLS (*Direct Metal Laser Sintering*), suelen recibir un tratamiento térmico de temple o envejecido para descomponer las fases de no equilibrio o no deseadas. En las aleaciones de titanio donde la transformación martensítica se ha inhibido, la fase  $\beta$  se descomponen térmicamente en fase  $\omega$  atérmica, formándose una dispersión de partículas extremadamente finas en la matriz de titanio (Geetha et al., 2009). Durante el proceso de envejecimiento, a temperaturas entre 100 a 500 °C, se incrementa el tamaño de las partículas de fase  $\omega$  isotérmica y la segregación de los elementos beta estabilizantes. Los tratamientos de envejecimiento realizados a temperaturas entre 200 y 500° provocan la descomposición de la fase  $\beta$  metaestable y de la  $\alpha''$ , a medida que continua la transformación se produce la precipitación de la fase  $\omega$ .

En las Figuras 31, 34, 37 no se ha observa la fase  $\omega$ , pero debido a que estas partículas suelen ser de tamaño submicrométrico la técnica EBSD no es la más adecuada para identificar, se debería en el futuro evaluar la microestructura mediante TEM para identificar la formación o no de la fase  $\omega$  durante el procesado de las aleaciones beta pulvimetalúrgicas y el efecto que esta tiene en los bajos valores de elongación de las mismas. La formación de la fase  $\omega$  no es deseable debido al efecto fragilizador que presenta, mermando sus propiedades mecánicas.

En lo que respecta a la textura de la aleación se puede observar en el mapeo de polos (Figuras 32, 35, 38) que no hay una textura definida para la fase  $\beta$ , donde se aprecian orientaciones en diversas direcciones en la figura de polos de dicha fase. No se observa ninguna orientación preferencial de las aleaciones pulvimetalúrgicas de titanio, con índices de MUD inferiores a 3 (zonas azules y verdes). Sin embargo, los valores de MUD se incrementan al observar la fase  $\alpha''$ , esto es indicativo a que la fase  $\alpha''$  se nuclea y crece en el interior de los bordes de grano de la fase  $\beta$  con su correspondiente orientación preferencial. Además, en el futura la técnica de EBSD podrá ser útil para conocer la influencia de los procesos de deformación plástica severa, cómo ECAP o *Cold/Hot Working*, puede afectar a la orientación cristalográfica y en consecuencia a las propiedades mecánicas (módulo elástico o resistencia flexión, etc.).

Por último, en la Tabla 12 se recopila el porcentaje de fases indexadas para cada una de las aleaciones estudiadas, en función de las condiciones de compactación isostática en caliente a las cuales ha sido sometida. Los datos corroboran los resultados obtenidos por microscopía óptica, donde elevadas velocidades de enfriamiento permiten mayores porcentajes de fase  $\beta$  retenida.

Tabla 12. Reparto de fases de Titanio en las aleaciones Ti-35Nb-2Sn y Ti-35Nb-7Zr-5Ta sometidos a las dos configuraciones de HIP.

	Ti35Nb2Sn HIP 1	Ti35Nb2Sn HIP 2	Ti35Nb7Zr5Ta HIP 1	Ti35Nb7Zr5Ta HIP 2
<b>Titanio <math>\beta</math></b>	91,0	68,2	92,9	92,6
<b>Titanio <math>\alpha''</math></b>	4,6	31,5	7,1	7,1
<b>No indexadas</b>	4,5	0,1	0,0	0,3
<b>Titanio <math>\alpha</math></b>	0,0	0,1	0,0	0,0

### 6.3. Caracterización mecánica

A través de la caracterización mecánica de las aleaciones de titanio se busca conocer la influencia del proceso de HIP sobre las diferentes composiciones además de comprobar cómo la velocidad de enfriamiento influye sobre las propiedades finales de la pieza. En las tablas 13 y 14 se pueden ver los resultados de los ensayos de flexión a tres puntos de las probetas de las aleaciones de titanio ensayadas:

Tabla 13. Valores del ensayo de flexión a tres puntos para las diferentes Aleaciones sin HIP y con HIP y diferentes velocidades de enfriamiento.

Composición	Muestra	Fuerza Máxima (N)	Desplazamiento Máximo (mm)	Resistencia a la Flexión (MPa)
Ti-35Nb-2Sn Sin HIP	1300	7168	0,62	902
	1301	8787	0,74	1063
	1302	8573	0,73	1015
Ti-35Nb-2Sn HIP Scenario 1	1246	7546	0,66	989
	1247	7346	0,66	939
	1248	8226	0,74	1063
Ti-35Nb-2Sn HIP Scenario 2	1273	6265	0,56	786
	1274	5049	0,51	627
	1275	5576	0,55	696
Ti35Nb7Zr5Ta Sin HIP	1309	5633	0,49	692
	1310	6604	0,61	916
	1311	8461	0,70	1121
Ti35Nb7Zr5Ta HIP Scenario 1	1204	9588	0,79	1168
	1205	7910	0,65	990
	1206	8218	0,71	1014
Ti35Nb7Zr5Ta HIP Scenario 2	1282	8284	0,76	1049
	1283	8817	0,75	1124
	1284	11817	1,06	1483
Ti27Nb8Mo Sin HIP	1318	9045	0,73	1159
	1319	8429	0,68	1073
	1320	8139	0,65	1024
Ti27Nb8Mo HIP Scenario 1	1213	7340	0,63	947
	1214	6579	0,56	864
	1215	6709	0,58	878
Ti27Nb8Mo HIP Scenario 2	1264	7036	0,59	905
	1265	5601	0,50	707
	1266	7911	0,65	1025

La tabla 14 recoge los valores promedio y las desviaciones medias de los valores de resistencia a flexión y máxima deformación de las probetas ensayadas. Se observa una ligera disminución de la resistencia mecánica y de la deformación máxima tras el proceso de HIP en

las aleaciones Ti-35Nb-2Sn y en la Ti-27Nb-8Mo mientras que sí que se aprecia una ligera mejora en la aleación de Ti-35-Nb-7Zr-5Ta.

Tabla 14. Valores promedio de Resistencia a Flexión y Máxima deformación en diferentes aleaciones de titanio con y sin tratamiento de H IP

Aleación	Tipo Muestra	Resistencia a flexión media (MPa)	Max Deformación (%)
Ti-35Nb-2Sn	SIN HIP	993±82	3,44±0,36
	HIP SCENARIO 1	997±63	3,31±0,23
	HIP SCENARIO 2	702±80	2,65±0,12
Ti35Nb7Zr5Ta	SIN HIP	910±215	2,85±0,47
	HIP SCENARIO 1	1058±97	3,57±0,38
	HIP SCENARIO 2	1219±232	4,23±0,89
Ti27Nb8Mo	SIN HIP	1086±68	2,98±0,48
	HIP SCENARIO 1	897±44	2,86±0,20
	HIP SCENARIO 2	879±160	2,81±0,35

En la tabla 14 se ve cómo evoluciona de forma diferente según la aleación, siendo más o menos similar la evolución en las aleaciones Ti-35Nb-2Sn y en la Ti-27Nb-8Mo mientras que en la aleación Ti-35-Nb-7Zr-5Ta presenta un cambio diferente al aplicarse el tratamiento de HIP.

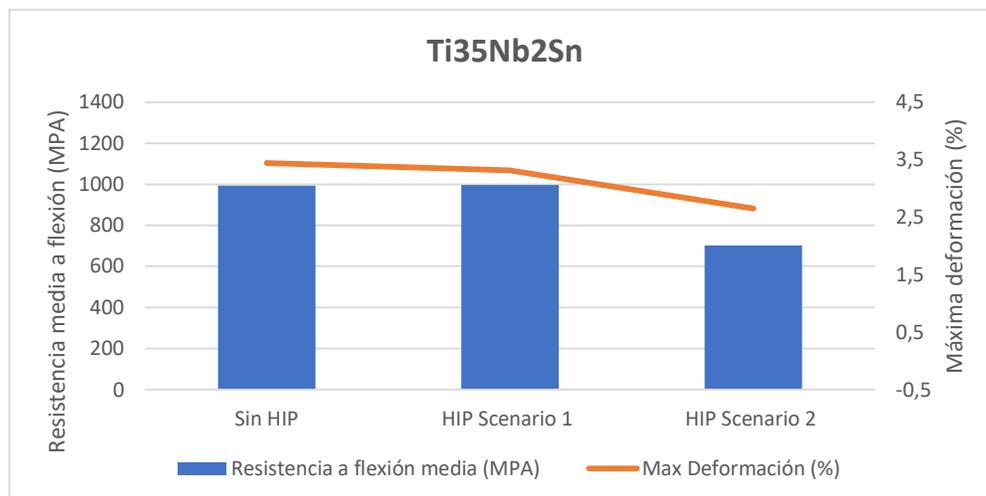


Figura 39. Valores medios de Resistencia y máxima deformación en la aleación Ti35Nb2Sn con y sin tratamiento de HIP.

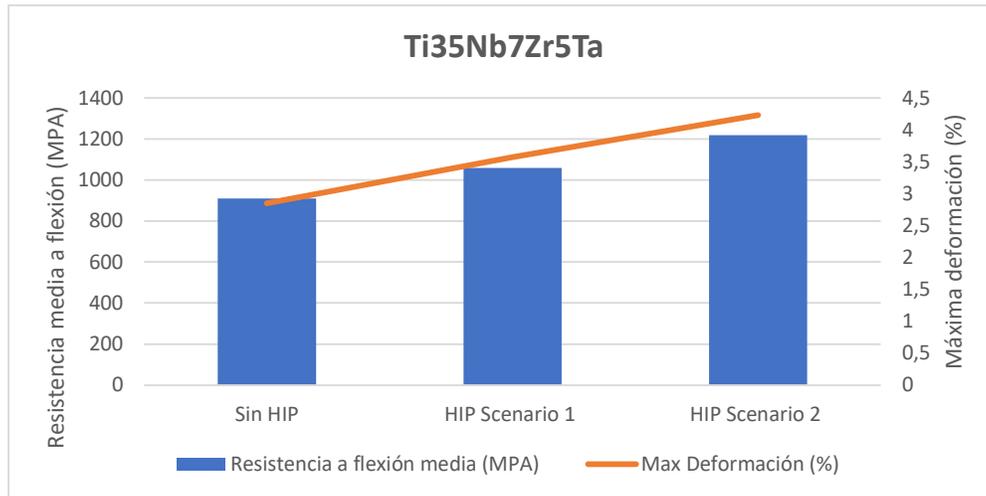


Figura 41. Valores medios de Resistencia y máxima deformación en la aleación Ti35Nb7Zr5Ta con y sin tratamiento de HIP.

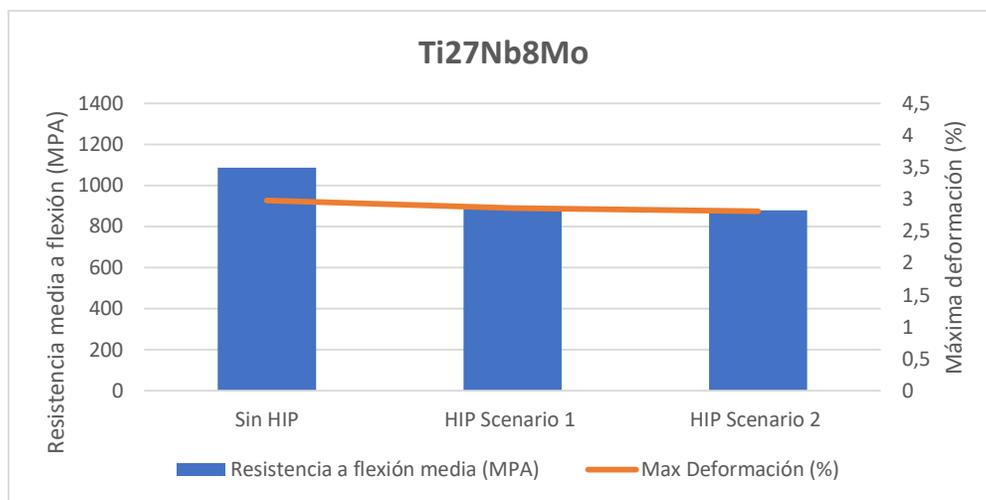


Figura 40. Valores medios de Resistencia y máxima deformación en la aleación Ti27Nb(Mo con y sin tratamiento de HIP.

Una de las razones principales por la que se incrementa la resistencia mecánica en las aleaciones procesadas por HIP es por el cierre o eliminación de la porosidad residual tras el sinterizado. Por ello, el proceso termomecánico de HIP provoca cambios en la densidad, distribución de defectos, y en la homogeneidad química y microestructural de las aleaciones beta de titanio. El fenómeno de precipitación en los bordes de grano (*prior partible boundary*, *PPB*) se produce durante el proceso de compactación isostática en caliente, lo que reduce los valores de ductilidad y merma la resistencia a la rotura (Tan et al., 2018).



Por lo tanto, los elevados porcentajes de deformación encontradas en las aleaciones del presente estudio (1,5-4%) está en parte justificado por el fenómeno PPB, el cual se puede reducir o eliminar con posteriores tratamientos térmicos de temple o envejecido. Además, posteriores tratamientos de deformación plástica (ECAP o *Cold/Hot Working*) pueden eliminar esos pequeños porcentajes de porosidad ocluida (0-0,8%), que merman drásticamente la elongación.

Las propiedades mecánicas de las aleaciones de titanio dependen del tamaño, morfología, distribución y cantidad de fase  $\alpha'$  y  $\alpha''$ ; las cuales a su vez dependen directamente de los parámetros de los tratamientos térmicos, como son la temperatura, duración, velocidad de enfriamiento y calentamiento.

Las aleaciones  $\alpha+\beta$  pueden endurecerse por tratamiento térmicos de solución o envejecimiento. Los tratamientos de solución suelen realizarse a temperaturas por encima de la zona  $\alpha+\beta$ , 480 a 650 °C, seguidos de un enfriamiento rápido en agua o aceite. Como resultado del enfriamiento rápido es posible retener parte de la fase  $\beta$ . La microestructura resultante en la aleación de titanio dependerá de la temperatura del tratamiento térmico, la velocidad de enfriamiento, composición química y posteriores procesos de deformación mecánica del material. Los tratamientos de solución o envejecimiento pueden incrementar la resistencia de las aleaciones  $\alpha+\beta$  entre 30 a 50% con respecto a las aleaciones que han sufrido un proceso de recocido.

La ductilidad de la aleación se puede mejorar aumentando la temperatura del tratamiento de envejecimiento, empleando una temperatura de 570°C la elongación aumenta hasta >11% pero la resistencia a la rotura decrece hasta valores <1300 MPa para la aleación Ti-5333 estudiada por Dekhtyar et al. (2020). (Los mejores resultados de resistencia máxima a la rotura y elongación se obtuvieron aplicando un tratamiento de solución a 820 °C durante 50 min, seguido de un tratamiento envejecimiento a 540 °C durante 4 horas.

Molaei y colaboradores (2018) mostraron como las muestras de fabricación aditiva de Ti-6Al-4V donde se les aplicó un tratamiento de HIP a 900 °C y 100 MPa durante 2 h, seguidas de recocido a 650-700 °C durante 1 h, mejoraron significativamente la ductilidad y la resistencia a la fatiga al reducir la porosidad y, por lo tanto, dando como resultado una resistencia a la fatiga axial comparable al material forjado producido mediante colada y forja. Tras el tratamiento de solución, las aleaciones beta son envejecidas a temperaturas entre 450 to 650 °C para transformar parte de la fase  $\beta$  a  $\alpha$ . La fase  $\alpha$  se encuentra homogéneamente distribuida como pequeñas láminas de fase  $\alpha$  en el grano de  $\beta$ , con ello es posible incrementar los valores de resistencia a valores comparables o superiores a los de la aleación  $\alpha+\beta$  envejecidos.

Otro parámetro que se ha estudiado para la caracterización mecánica de las piezas sometidas a tratamiento de HIP es el módulo elástico. Como se ha visto anteriormente en este trabajo, el módulo elástico de los materiales empleados como implantes debe ser lo más parecido al del hueso posible. Es por ello por lo que el control de este parámetro es fundamental.



Tabla 15. Módulo elástico de la aleación Ti-35Nb-2Sn sin HIP y con HIP y diferentes velocidades de enfriamiento obtenidos con Sonelastic.

Composición	Muestra	E (GPa)	G (GPa)	Coefficiente de Poisson
Ti-35Nb-2Sn Sin HIP	1195	70,43	25,97	0,36
	1196	69,07	25,66	0,35
	1197	70,88	25,64	0,38
	1198	69,79	25,31	0,38
	1199	69,27	25,59	0,36
	1200	70,66	25,64	0,38
	1201	71,06	25,99	0,37
	1202	72,74	24,78	0,47
	1203	70,48	25,99	0,36
Ti-35Nb-2Sn HIP Scenarío 1	1246	71,40	25,90	0,38
	1247	68,96	24,04	0,44
	1248	68,59	24,47	0,40
	1249	68,28	24,53	0,39
	1250	73,11	24,40	0,50
	1251	72,90	25,69	0,42
	1252	73,07	25,15	0,45
	1253	72,61	23,18	0,57
	1254	72,12	24,20	0,49
Ti-35Nb-2Sn HIP Scenarío 2	1273	71,87	25,93	0,37
	1274	71,42	25,70	0,39
	1275	72,41	23,48	0,54
	1276	73,80	21,64	0,70
	1277	73,11	20,78	0,48
	1278	72,45	24,08	0,50
	1279	70,19	23,58	0,49
	1280	72,86	25,16	0,45
	1281	72,49	23,63	0,53



Tabla 16. Módulo elástico de la aleación Ti-35Nb-7Zr-5Ta sin HIP y con HIP y diferentes velocidades de enfriamiento obtenidos con Sonelastic.

Composición	Muestra	E (GPa)	G (GPa)	Coefficiente de Poisson
<b>Ti35Nb7Zr5Ta Sin HIP</b>	1255	78,11	27,44	0,53
	1256	81,25	28,99	0,42
	1257	78,66	25,16	0,50
	1258	79,29	27,54	0,40
	1259	77,21	27,29	0,41
	1260	78,34	27,54	0,44
	1261	77,82	25,34	0,50
	1262	78,80	27,74	0,36
	1263	88,45	26,30	0,36
<b>Ti35Nb7Zr5Ta HIP Scenario 1</b>	1204	77,22	27,11	0,43
	1205	74,90	27,12	0,38
	1206	76,39	27,44	0,39
	1207	76,07	27,22	0,40
	1208	78,48	28,04	0,40
	1209	76,06	27,06	0,41
	1210	77,52	27,49	0,41
	1211	76,88	27,53	0,40
	1212	77,44	27,81	0,39
<b>Ti35Nb7Zr5Ta HIP Scenario 2</b>	1282	84,59	27,44	0,53
	1283	82,40	28,99	0,42
	1284	75,69	25,16	0,50
	1285	76,84	27,54	0,40
	1286	77,02	27,29	0,41
	1287	79,25	27,54	0,44
	1288	75,85	25,34	0,50
	1289	75,35	27,74	0,36
	1290	71,45	26,30	0,36



Tabla 17. Módulo elástico de la aleación Ti-27Nb-8Mo sin HIP y con HIP y diferentes velocidades de enfriamiento obtenidos con Sonelastic.

Composición	Muestra	E (GPa)	G (GPa)	Coefficiente de Poisson
Ti27Nb8Mo Sin HIP	1291	80,97	29,24	0,38
	1292	79,58	29,22	0,36
	1293	81,78	29,51	0,39
	1294	80,03	28,78	0,39
	1295	80,22	26,14	0,54
	1296	82,13	28,42	0,45
	1297	81,24	28,47	0,43
	1298	80,79	28,99	0,39
	1299	80,68	28,91	0,40
Ti27Nb8Mo HIP Scenarío 1	1213	78,90	29,66	0,33
	1214	79,35	29,70	0,34
	1215	82,13	29,56	0,39
	1216	79,94	29,21	0,37
	1217	79,19	29,34	0,35
	1218	80,89	29,73	0,36
	1219	80,28	29,23	0,37
	1220	79,82	29,26	0,36
	1221	80,53	29,27	0,38
Ti27Nb8Mo HIP Scenarío 2	1264	82,69	29,39	0,41
	1265	81,60	30,16	0,35
	1266	81,91	28,78	0,42
	1267	80,27	29,58	0,36
	1268	81,03	29,16	0,39
	1269	80,84	29,50	0,37
	1270	81,09	29,76	0,36
	1271	80,84	29,56	0,37
	1272	81,44	30,22	0,35



En las tablas 15, 16 y 17 se recogen los valores de Módulo elástico, coeficiente de cizalladura y coeficiente de poisson obtenidos mediante el software Sonelastic. La tabla 16 recoge los valores promedios y la desviación estándar del módulo elástico, coeficiente de cizalladura y coeficiente de Poisson que han sido obtenidos mediante el Software Sonelastic. Se puede comprobar que en todos los casos las desviaciones estándar son bajas, indicando que el proceso es robusto y tiene una alta reproducibilidad.

Se observa que la variación en el valor del módulo elástico al realizar el tratamiento de HIP es mínima, por lo que el proceso no afecta demasiado al módulo. En la figura 42 se muestra el valor del módulo elástico frente a la densidad de cada una de las aleaciones.

Tabla 18. Valores promedio y desviaciones del módulo elástico, módulo de Cizalladura y coeficiente de Poisson para las 3 aleaciones estudiadas sin HIP y con HIP y diferentes velocidades de enfriamiento.

Composición	Temp. de sinterizado (°C)	E (GPa)	G (GPa)	Coeficiente de Poisson
Ti-35Nb-2Sn	Sin HIP	70,49 ±1,09	25,62 ±0,39	0,38 ±0,04
	HIP Scenario 1	71,23 ±2,04	24,62 ±0,85	0,45 ±0,06
	HIP Scenario 2	72,29 ±1,04	23,77 ±1,73	0,53 ±0,13
Ti35Nb7Zr5Ta	Sin HIP	79,77±3,45	27,04±1,22	0,44±0,06
	HIP Scenario 1	76,77±1,05	27,42±0,364	0,4±0,01
	HIP Scenario 2	77,61±3,96	27,04±1,22	0,44±0,06
Ti27Nb8Mo	Sin HIP	80,82±0,82	28,63±1	0,41±0,05
	HIP Scenario 1	80,11±0,99	29,44±0,22	0,36±0,02
	HIP Scenario 2	81,3±0,71	29,57±0,45	0,38±0,03

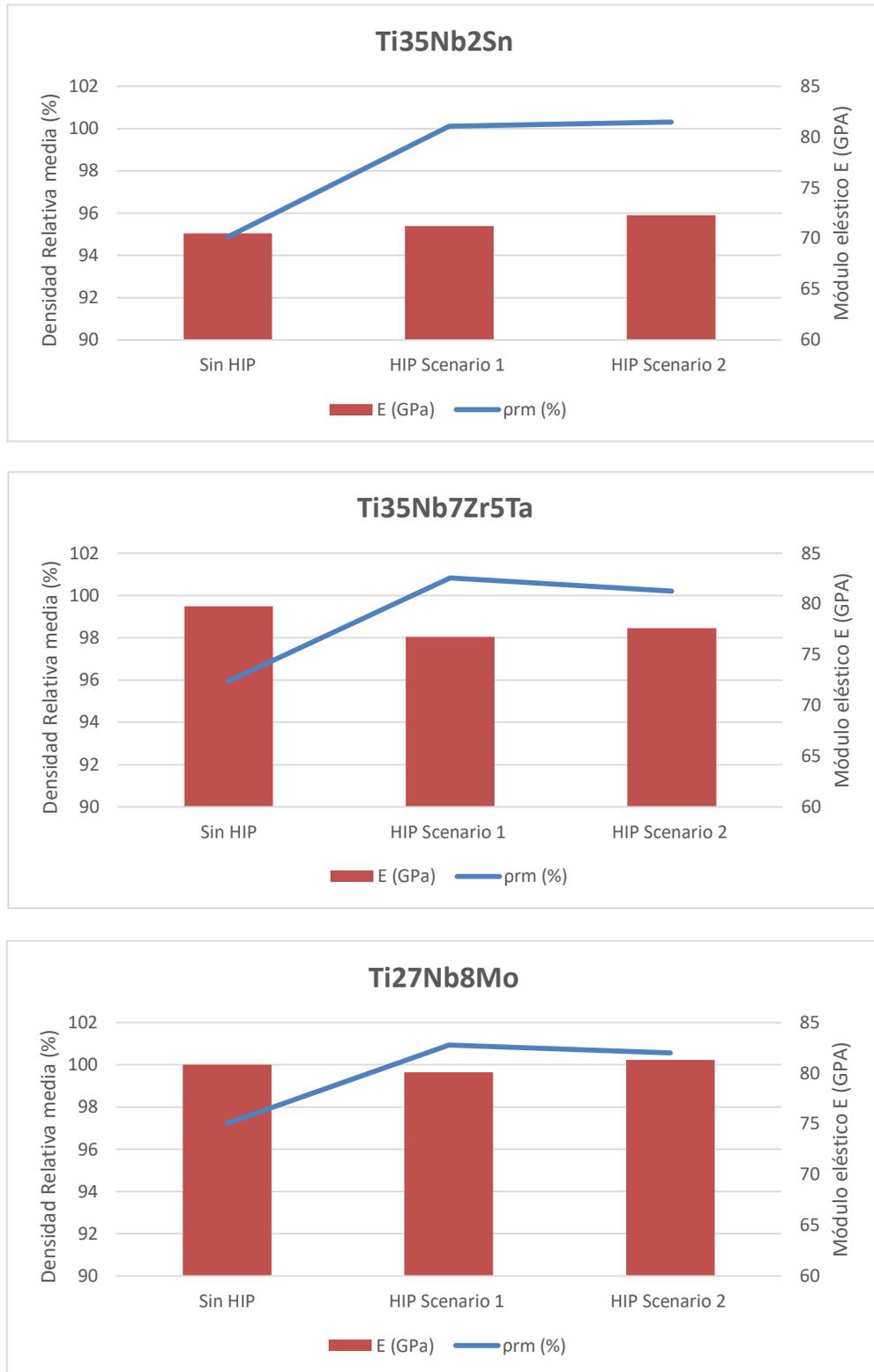


Figura 42. Representación de los módulos elásticos medios de las diferentes aleaciones frente a la densidad en las probetas sin HIP y con HIP y diferentes velocidades de enfriamiento.



Las diferencias durante la velocidad de enfriamiento (500 °C/min o 100 °C/min), aplicadas al proceso de HIP, tienen una diferencia estadísticamente significativa en el porcentaje de fase alfa retenida y las propiedades mecánicas caracterizadas.

El menor módulo elástico de las aleaciones metaestables beta de titanio están centrado la atención de la industria biomédica porque reduce y retrasa el fenómeno de reabsorción ósea, gracias al bajo módulo elástico que presentan. En la siguiente Tabla 19 se recogen los valores de varias aleaciones estudiadas por Niinomi (1998). Se observa que los valores de módulo elástico que los del presente estudio. Cabe destacar que Niinomi obtenía las aleaciones por fundición, donde eran necesarias entre 6-10 refusiones para alcanzar una elevada homogeneidad química, de ahí los elevados porcentajes de elongación.

Para las aleaciones de fase  $\beta$ , cúbicas centradas cuerpo (bcc), se alcanzan valores de 35-50GPa en plano (1 0 0), de 60-75 para el plano (1 1 0) y de 75-90 GPa para el (1 1 0) (Tane et al., 2008). Coakley et al. fueron capaces de alcanzar un Resistencia de 900 MPa, ductilidad de 10%, y módulo elástico inferior 80 GPa en las aleaciones Ti2448 mediante la extrusión, el laminado en frío y un tratamiento térmico de aleado. Li y colaboradores (2020) consiguieron incrementar la elongación de la aleación pulvimetalúrgica de Ti2448, desde valores iniciales del 2% tras el sinterizado a valores de 15% tras realizar un tratamiento térmico de solución y un enfriamiento rápido sumergiéndola en agua. Tras el tratamiento de solución, las aleaciones beta son envejecidas a temperaturas entre 450 y 650 °C para transformar parte de la fase  $\beta$  a  $\alpha$ . La fase  $\alpha$  se encuentra homogéneamente distribuida como pequeñas láminas de fase  $\alpha$  en el grano de  $\beta$ , con ello es posible incrementar los valores de resistencia a valores comparables o superiores a los de la aleación  $\alpha+\beta$  envejecidos (Li et al., 2020).

Tabla 19. Propiedades mecánicas de varias aleaciones de  $\beta$  titanio. Adaptada de (Niinomi, 1998).

Aleación (wt%)	Tratamiento	Tensile Strength (MPa)	Yield Strength (MPa)	Elongation (%)	Elastic Modulus (GPa)
Ti-13Nb-13Zr	(aged)	973–1037	836–908	10–16	79–84
Ti-15Mo	(annealed)	874	544	21	78
Ti-15Mo-5Zr-3Al	(aged)	1060–1100	1000–1060	18–22	80
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr	(aged)	911	864	13.2	80
Ti-35Nb-7Zr-5Ta	(annealed)	597	547	19	55
Ti-35Nb-7Zr-5Ta-0.4O	(annealed)	1010	976	19	66

## 6.4. Caracterización electroquímica

Este apartado recopila los resultados de la caracterización electroquímica, mediante las técnicas de OCP, EIS, curvas polarización y liberación de iones, de las aleaciones beta de titanio obtenidas por vía pulvimetalúrgica. El objetivo del presente apartado es conocer la influencia que tiene la composición química y el tratamiento de compactación isostática en caliente, con diferentes velocidades de enfriamiento, en la resistencia a la corrosión de las aleaciones beta de titanio.

### 6.4.1 Estudio del potencial en circuito abierto

En este apartado se muestra la caracterización de las aleaciones de titanio estudiadas, en función de su composición química y condición de procesado pulvimetalúrgico, para el potencial en circuito abierto en un medio de saliva artificial (Fusayama). Comparando los valores de OCP obtenidos se podrá valorar la nobleza de cada aleación y la influencia del tratamiento HIP. En las Figuras 39 a 41 se representan los valores de OCP para las aleaciones Ti35Nb8Mo, Ti35Nb2Sn y Ti35Nb7Zr5Ta.

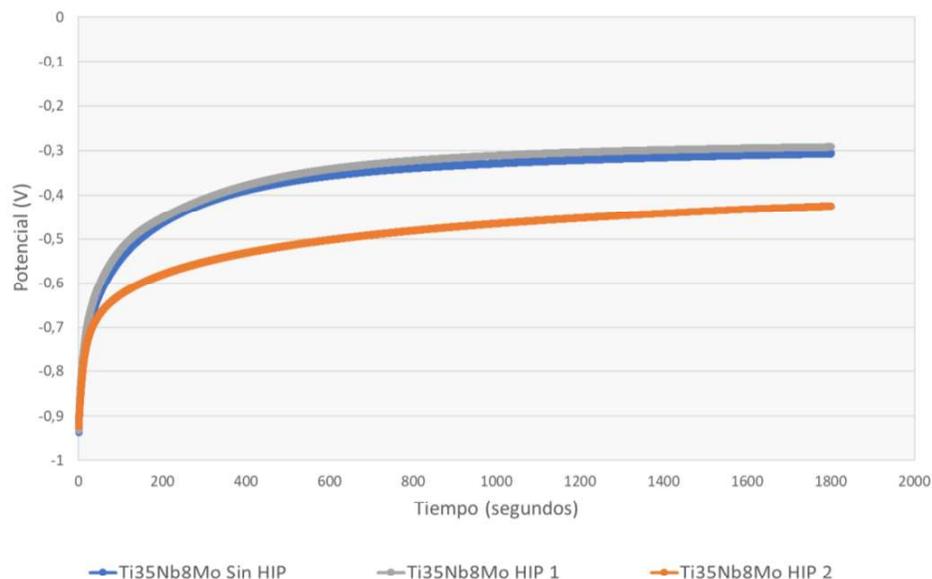


Figura 43. Potencial a circuito abierto en función del tiempo para diferentes condiciones de procesado de la aleación Ti35Nb8Mo.

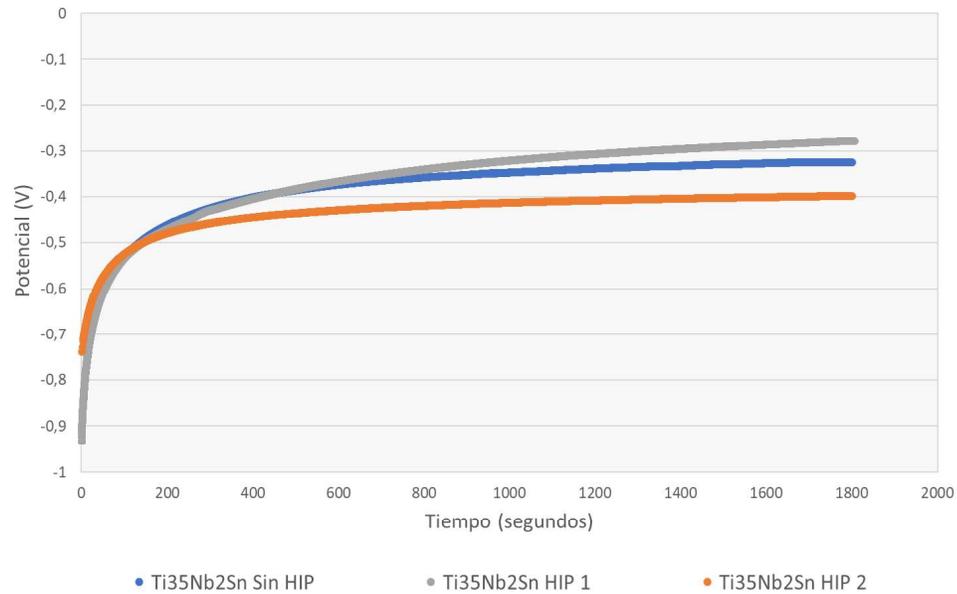


Figura 44. Potencial a circuito abierto en función del tiempo para diferentes condiciones de procesado de la aleación Ti35Nb2Sn.

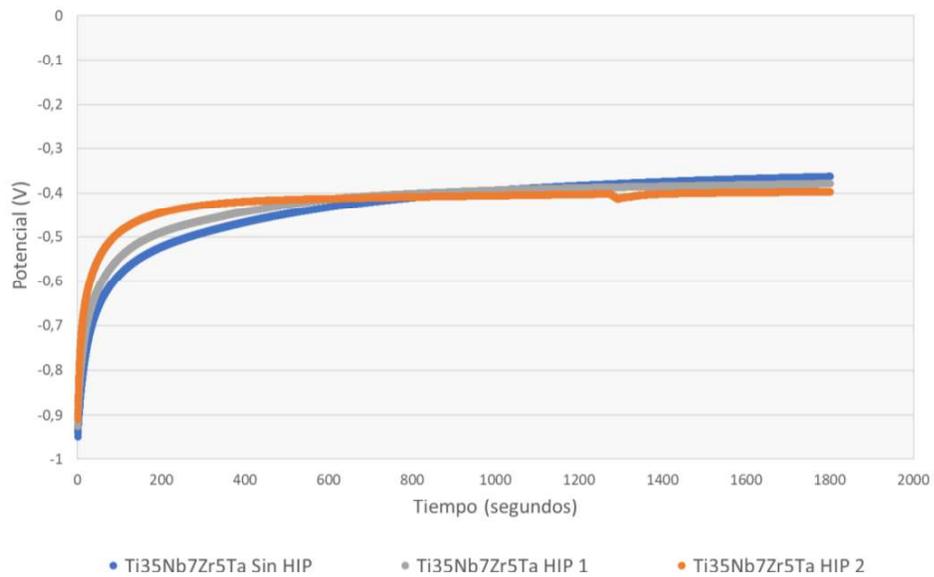


Figura 45. Potencial a circuito abierto en función del tiempo para diferentes condiciones de procesado de la aleación Ti35Nb7Zr5Ta.

En todas las aleaciones estudiadas se observa la estabilización del potencial con respecto al tiempo, cuando se está midiendo a circuito abierto. Se observa que las aleaciones que han estado sometidas a las condiciones de HIP 2 presentan los valores más electronegativos de OCP. Además, la aleación de Ti35Nb7Zr5Ta es aleación que presenta el valor de potencial más electronegativo, pero a su vez es la que menor tiempo necesita (400-600 s) para estabilizarse y alcanzar una diferencia de potencial de  $1 \times 10^{-9}$  dE/dt. La principal diferencia entre las aleaciones de titanio, con diferente composición química, es el tiempo necesario para estabilizarse y alcanzar una diferencia de potencial de  $1 \times 10^{-9}$  dE/dt. Como sería de esperar las muestras de Ti35Nb2Sn es la que tarda mayor tiempo en estabilizarse; debido principalmente a que esta composición química es la que menor de fase beta retenida presenta de las tres aleaciones estudiadas lo que provoca que el fenómeno de pasivación sea más lento.

Tabla 20. Potencial a circuito abierto para las diferentes condiciones de procesado pulvimetalúrgico en la aleación beta de titanio

	Condición	OCP Global (V)
<b>Ti-35Nb-2Sn</b>	Sin HIP	-0,33 ±0,01
	HIP Scenario 1	-0,26 ±0,03
	HIP Scenario 2	-0,34 ±0,07
<b>Ti35Nb7Zr5Ta</b>	Sin HIP	-0,33 ±0,05
	HIP Scenario 1	-0,38 ±0,01
	HIP Scenario 2	-0,33 ±0,10
<b>Ti27Nb8Mo</b>	Sin HIP	-0,27 ± 0,05
	HIP Scenario 1	-0,27 ±0,03
	HIP Scenario 2	-0,21 ±0,09

#### 6.4.2 Estudio Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

El ensayo de EIS se ha realizado tras una limpieza catódica para limpiar la superficie de la muestra y estabilizar OCP. En las Figuras 42 a 44 se representan los diagramas de Nyquist de los resultados experimentales obtenidos para los diferentes acabados superficiales. Para las aleaciones estudiadas el proceso de compactación isostática en caliente modifica el

comportamiento frente a la corrosión con respecto a su estado sinterizado. En ellos se puede observar que las muestras con HIP presentan valores más altos de impedancia que las muestras simplemente sinterizadas. Este fenómeno queda justificado por la mayor estabilización de la fase  $\beta$  tras el proceso HIP, lo que se traduce en valores de impedancia en el HIP 1 con respecto a las condiciones de HIP 2, donde su velocidad de enfriamiento era más lenta y la fase beta retenida era menor.

En relación con el diagrama de Nyquist, cuanto más parecido sea este a una semicircunferencia y mayor longitud tenga, mejor resistencia a la corrosión tendrá. Por tanto, teniendo esto en cuenta, se puede confirmar de nuevo que el mejor comportamiento frente a la corrosión lo tendrán las aleaciones que han sido procesadas mediante compactación isostática en caliente con una alta velocidad de enfriamiento.

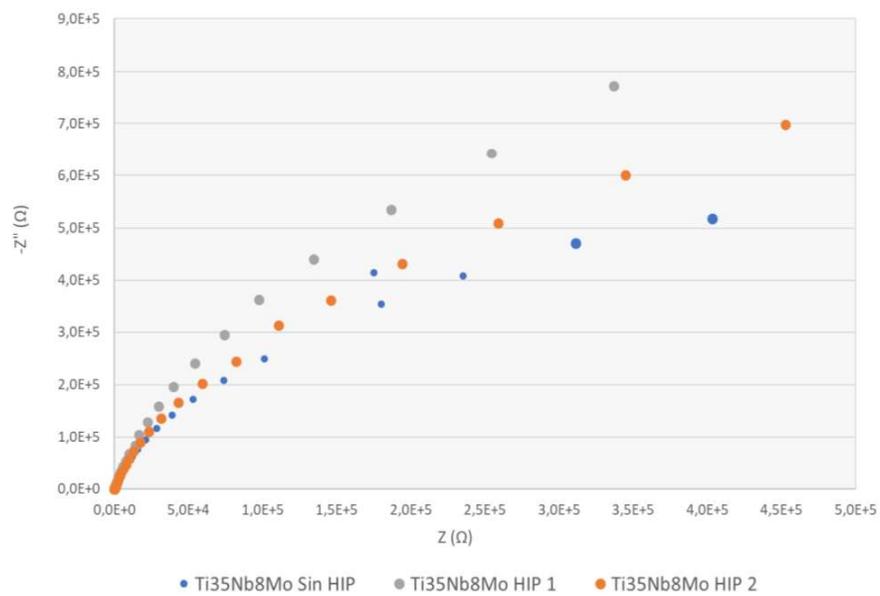


Figura 46. Diagrama de Nyquist para las diferentes rutas de fabricación realizados en la aleación Ti35Nb8Mo.

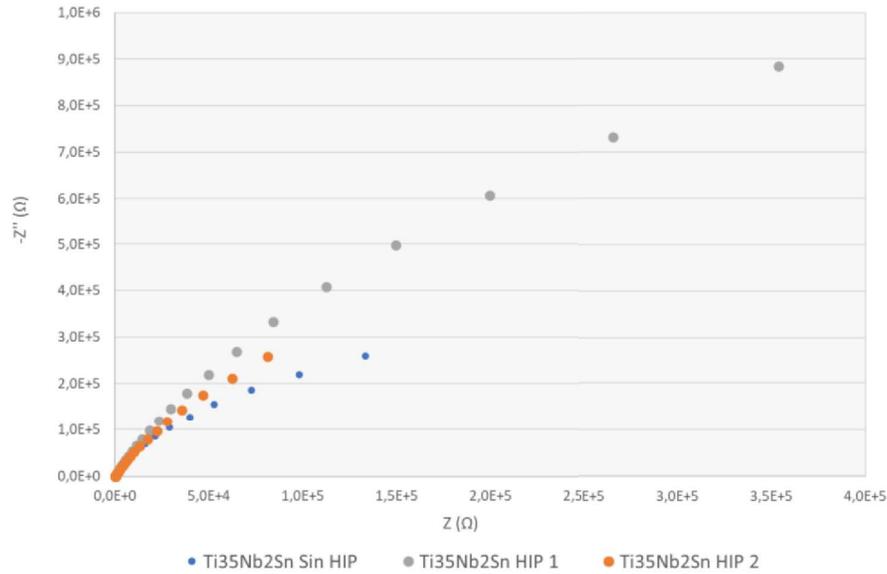


Figura 47. Diagrama de Nyquist para las diferentes rutas de fabricación realizados en la aleación Ti35Nb2Sn.

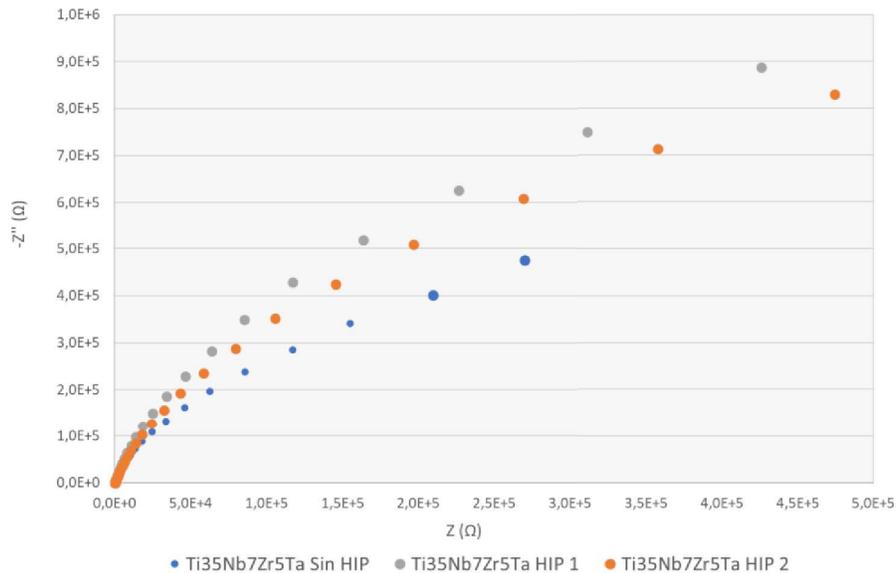


Figura 48. Diagrama de Nyquist para las diferentes rutas de fabricación realizados en la aleación Ti35Nb7Zr5Ta.

En los siguientes diagramas (Figuras 45 a 47 se muestran los resultados experimentales en forma de Diagrama de Bode, donde se han representado el logaritmo del módulo de la impedancia ( $\log |Z|$ ) y el desfase ( $\phi$ ) en función del logaritmo de la frecuencia  $\log(\omega)$ . En estos gráficos se observa que a medias y bajas frecuencia el comportamiento de las impedancias de

las aleaciones que han sido procesadas mediante HIP1 presentan un comportamiento más resistivo, con ángulos de desfase superiores. La mayor velocidad de enfriamiento estabiliza mayor cantidad de fase beta, dotando a la aleación de un carácter más capacitivo.

En el diagrama de Bode de valores de desfase, cercanos a  $90^\circ$  indican un mejor comportamiento frente a la corrosión. Además, que estos se alcancen rápidamente y se mantengan durante un intervalo amplio de frecuencias implica que la capa pasiva de la aleación tiene un comportamiento más capacitivo, lo que indica de nuevo una mayor resistencia. Por tanto, teniendo esto en cuenta, se puede confirmar de nuevo que el mejor comportamiento frente a la corrosión lo tendrán las aleaciones que han sido procesadas mediante compactación isostática en caliente con una elevada velocidad de enfriamiento.

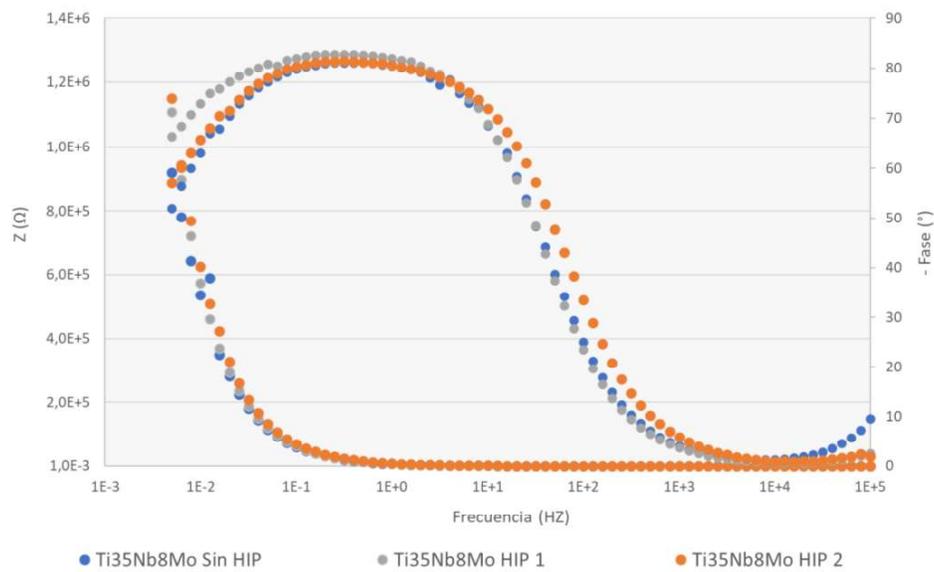


Figura 49. Diagrama de Bode para las diferentes rutas de fabricación realizados en la aleación Ti35Nb8Mo.

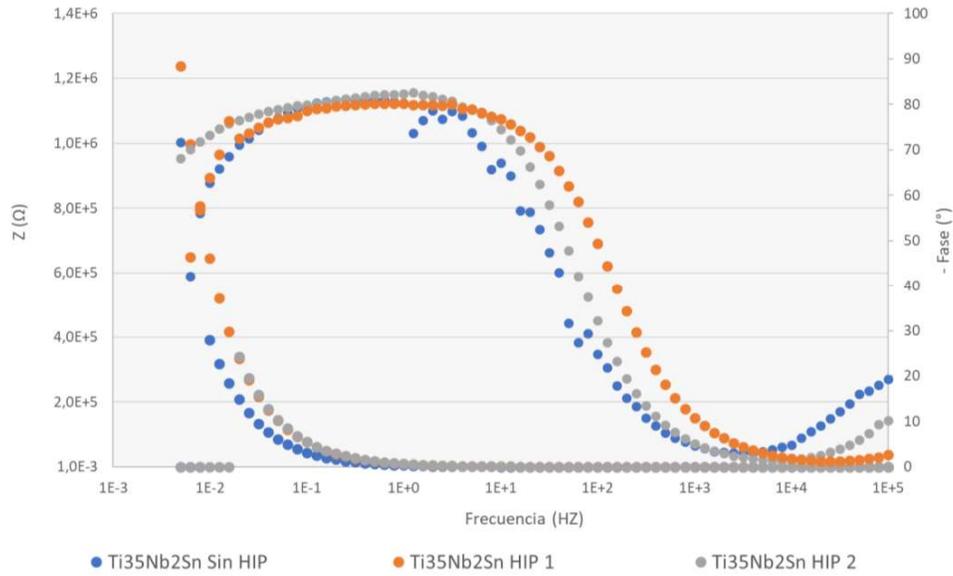


Figura 50. Diagrama de Bode para las diferentes rutas de fabricación realizados en la aleación Ti35Nb2Sn.

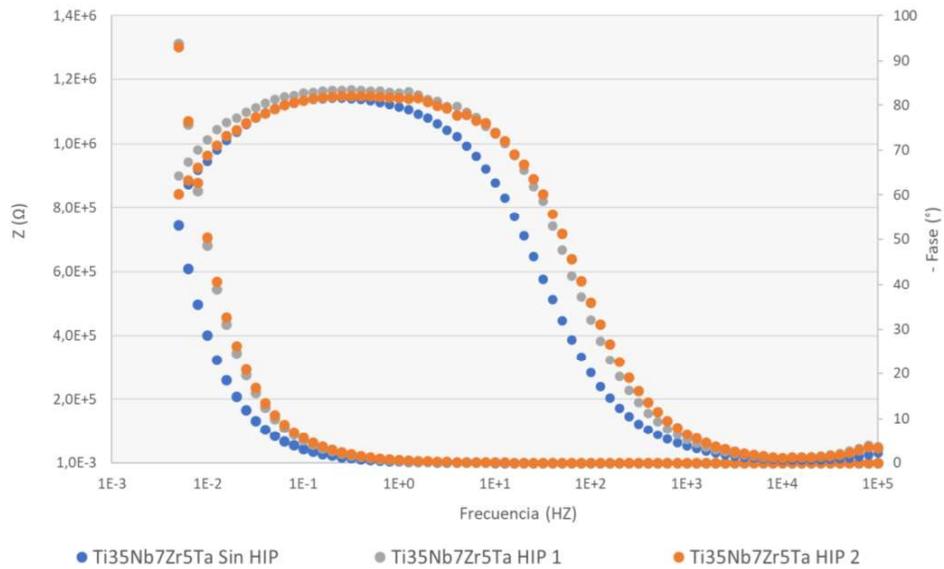


Figura 51. Diagrama de Bode para las diferentes rutas de fabricación realizados en la aleación Ti35Nb7Zr5Ta.

La interpretación de los resultados experimentales requiere del empleo de circuitos equivalentes, estos modelizan el sistema material-medio estudiado y el circuito eléctrico. Para cada condición de procesado estudiado se ha planteado un circuito equivalente para ajustar los

datos experimentales al comportamiento de las diferentes capas que conforman la superficie de las aleaciones  $\beta$  pulvimetalúrgicas. A continuación, se exponen en la Figura 52 el circuito equivalente planteado para cada acabado composición química y condición de procesado. Tras varias pruebas con diferentes circuitos eléctricos este ha sido el que mejor ha simulado el comportamiento de la capa pasiva de las aleaciones beta de titanio pulvimetalúrgicas.

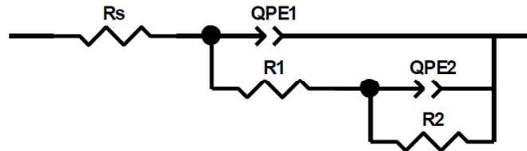


Figura 52. Circuito equivalente para las aleaciones  $\beta$  con diferentes condiciones de procesado pulvimetalúrgico.

El circuito eléctrico equivalente (EEC) está compuesto por la resistencia del electrolito ( $R_s$ ), resistencia ( $R_1$ ) y capacitancia ( $QPE_1$ ) de la capa interna de óxido y la resistencia ( $R_2$ ) y capacitancia ( $QPE_2$ ) de la capa externa de óxido. La representación en forma de Diagramas de Nyquist y Bode los valores experimentales y la respuesta del circuito equivalente de la aleación Ti35Nb7Zr5Ta se representa en la Figura 53, donde se observa el buen ajuste entre los datos experimentales y los simulados. En esta figura se observa cómo un elevado grado de solape entre los datos experimentales (color rojo) y los datos simulados (color verde), indicando el buen grado de ajuste, lo que queda reflejado en valores de Chi-cuadrado en el rango de  $10^{-3}$ .

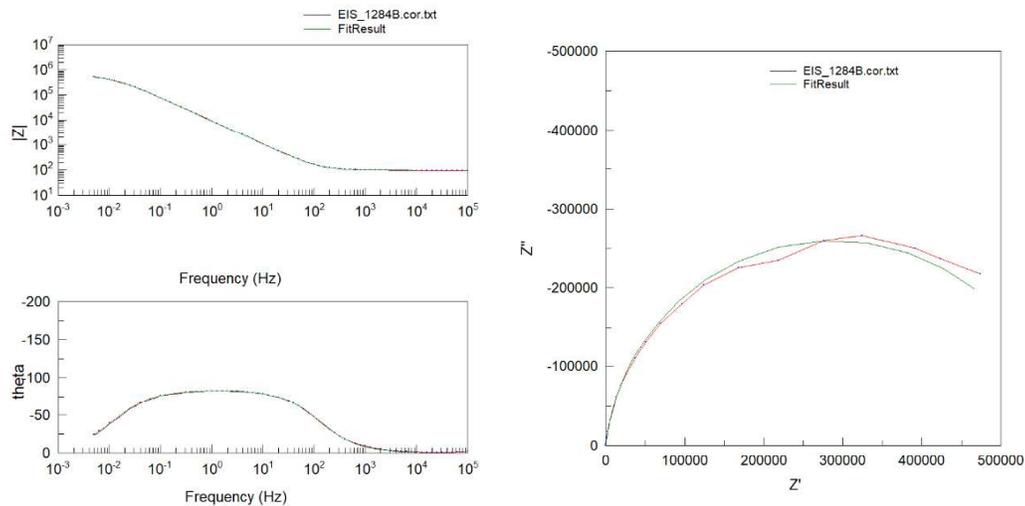


Figura 53. Circuito equivalente para las aleaciones  $\beta$  con diferentes condiciones de procesado pulvimetalúrgico.

En la Tabla 21 se recopilan los diferentes parámetros de las resistencias y de los elementos de fase constante empleados para simular el comportamiento de las aleaciones beta de titanio, con diferentes condiciones de procesado (sin HIP, HIP1 y HIP2). El comportamiento de una capa de óxido bicapa, representado por el ECC un circuito doble en paralelo ha sido el que mejor se ajuste a los datos experimentales proporcionados. Este circuito bicapa está formado por una capa externa porosa (R1, Q1, n1) y una capa interna de mayor espesor que le otorga la elevada resistencia a la corrosión (R2, Q2, n2). La diferente composición química y homogeneidad de fases presentes modifica los valores de resistencia encontrados en las diferentes condiciones estudiadas.

**Tabla 21.** Valores circuito eléctrico equivalente para aleaciones beta de titanio.

Composición	Condición	R1 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	R2 $\times 10^6$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Q1 (F $\cdot \text{cm}^2$ )	n1	Q2 (F $\cdot \text{cm}^2$ )	n2
Ti-35Nb-2Sn	Sin HIP	285 $\pm$ 8	1,68 $\pm$ 1,22	11,5 $\pm$ 0,52	0,92 $\pm$ 0,01	3,08 $\pm$ 1,04	0,94 $\pm$ 0,02
	HIP Scenario 1	768852 $\pm$ 108 7314	3,19 $\pm$ 3,56	3,11 $\pm$ 0,13	0,91 $\pm$ 0,05	7,58 $\pm$ 0,17	0,98 $\pm$ 0,05
	HIP Scenario 2	765075 $\pm$ 108 1766	1,18 $\pm$ 0,73	12,66 $\pm$ 0,01	0,94 $\pm$ 0,01	2,35 $\pm$ 0,68	0,99 $\pm$ 0,01
Ti35Nb7Zr5 Ta	Sin HIP	407 $\pm$ 22,34	1,79 $\pm$ 0,71	12,56 $\pm$ 0,38	0,92 $\pm$ 0,01	3,72 $\pm$ 0,21	0,91 $\pm$ 0,01
	HIP Scenario 1	750 $\pm$ 598	2,46 $\pm$ 0,31	9,44 $\pm$ 0,3	0,93 $\pm$ 0,01	1,42 $\pm$ 0,09	0,92 $\pm$ 0,01
	HIP Scenario 2	207 $\pm$ 128	1,47 $\pm$ 1,25	7,14 $\pm$ 0,11	0,77 $\pm$ 0,21	1,96 $\pm$ 0,84	0,97 $\pm$ 0,09
Ti27Nb8Mo	Sin HIP	500 $\pm$ 175	2,2 $\pm$ 1,51	10,5 $\pm$ 0,38	0,92 $\pm$ 0,01	1,64 $\pm$ 0,03	0,91 $\pm$ 0,01
	HIP Scenario 1	233 $\pm$ 108	2,00 $\pm$ 0,97	10,54 $\pm$ 0,34	0,93 $\pm$ 0,01	2,89 $\pm$ 1,58	0,92 $\pm$ 0,01
	HIP Scenario 2	620 $\pm$ 768	2,38 $\pm$ 0,92	10,41 $\pm$ 2,37	0,97 $\pm$ 0,07	1,24 $\pm$ 1,13	0,8 $\pm$ 0,06

La capa de óxido de titanio interna y externa presentan valores para el parámetro “n” del elemento de fase constante, valores cercanos 0,9 es indicativo que las capas de óxido formadas son compactas y con pocas irregularidades (J. Laboulais et al., 2017). La diferencia principal entre las dos capas es que la interna presenta mayor espesor, lo que se traduce en un incremento de la resistencia de 500  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  hasta 6,7 $\times 10^6$   $\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Además, se observa que para las tres aleaciones estudiadas el proceso de compactación isostática no produce un efecto adverso en el comportamiento electroquímico (valores de las resistencias de las capas de óxido o de la porosidad de estas) de las aleaciones estudiadas. Los bajos valores de capacitancias combinado con elevados valores de resistencia a la polarización son indicativos de



comportamientos electroquímicos más nobles. Con los resultados de impedancias mostrados en la Tabla 21 es posible concluir que el tratamiento de compactación isostática en caliente mejora la resistencia a la corrosión de las aleaciones beta de titanio cuando se encuentra en un medio de saliva artificial de Fusayama.

Mediante el proceso de compactación isostática en caliente con una velocidad de enfriamiento (HIP 1) ha sido posible obtener una única fase beta en las aleaciones pulvimetalúrgicas (Ti35Nb8Mo y Ti35Nb7Zr5Ta), que elimina fenómeno de celda galvánica y mejora la resistencia a la corrosión de las aleaciones estudiadas. Este mismo fenómeno de acople galvánico fue observado por Atapour y colaboradores al estudiar las aleaciones beta TiOsteum (Ti35Nb7Zr5Ta) y TMZF (Ti13Mo7Zr3Fe) en función del tratamiento térmico (Atapour et al., 2011). El efecto acople galvánico no se observó en las aleaciones beta TiOsteum y TMZF metaestables porque ambas aleaciones únicamente presentan una fase beta. Levy y colaboradores (1967) reportaron que existe una diferencia de potencial entre la fase  $\alpha$  y  $\beta$ , que genera una celda galvánica entre ambas fases de la aleación. Los factores que mayor influencia tiene en la corrosión por celda galvánica son las fases y porcentaje presentes, y el área de fase efectiva entre ellas. Debido al acople galvánico entre la fase  $\alpha$  y  $\beta$  se produce una corrosión preferencial en la fase  $\beta$ .

#### 6.4.3 Estudio polarización anódica y catódica

Los ensayos de polarización se llevaron a cabo en un rango de potencial de OCP hasta 3.0 V, en una solución de saliva artificial simulada de Fusayama, a temperatura controlada de 37°C para diferentes las diferentes aleaciones  $\beta$  pulvimetalúrgicas y en función de su condición de procesado. Las Figuras 54 a 56 muestra las curvas potenciodinámicas obtenidas dichas aleaciones, donde se representan tres condiciones, las probetas sinterizadas, con HIP a elevada velocidad de enfriamiento y con HIP a velocidad media de enfriamiento (HIP 2).

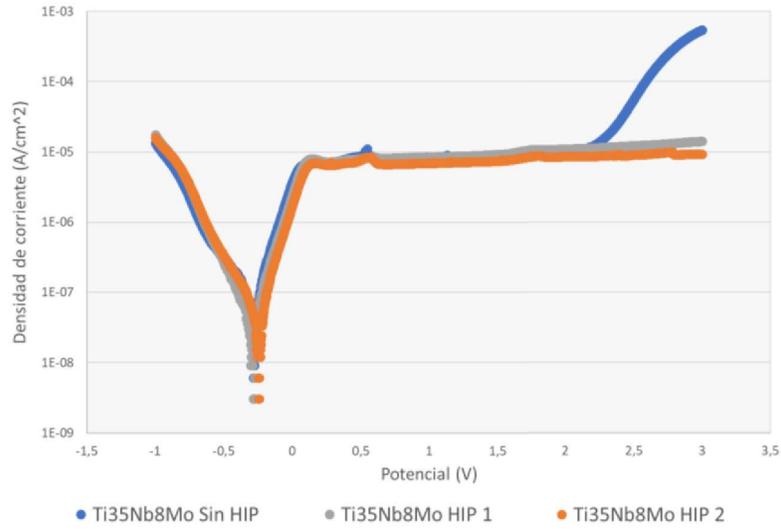


Figura 54. Curvas potenciodinámicas de la aleación Ti35Nb8Mo con diferentes rutas de procesado.

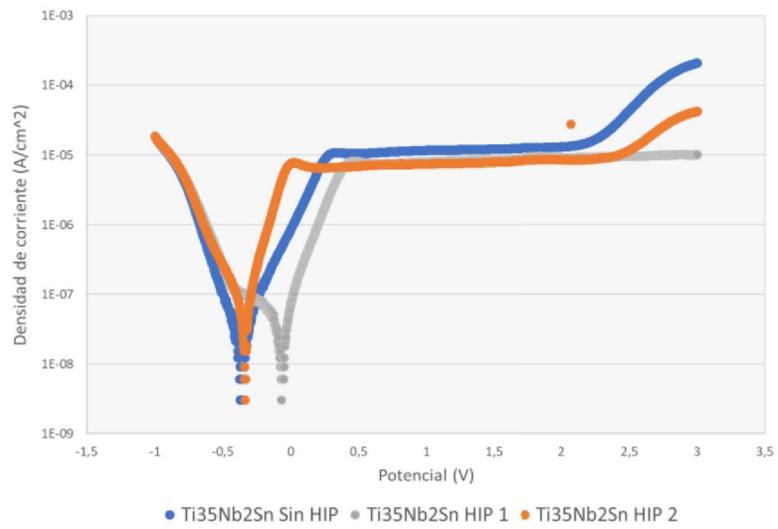


Figura 55. Curvas potenciodinámicas de la aleación Ti35Nb2Sn con diferentes rutas de procesado.

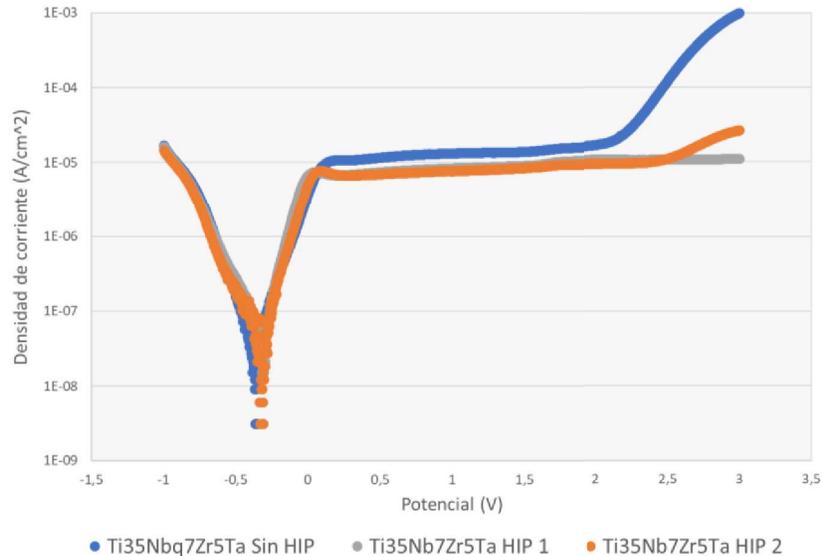


Figura 56. Curvas potenciodinámicas de la aleación Ti35Nb7Zr5Ta con diferentes rutas de procesado.

Para las tres aleaciones de estudio se diferencia tres dominios de potencial. El primero de ellos es la región catódica, donde la densidad de corriente se debe a la reducción de la superficie de la aleación y del electrolito. Donde la aleación de Ti35Nb2Sn ha sido el material con una rama catódica más electropositiva. El segundo dominio es la transición catódica-anódica al potencial de corrosión, en esta zona es donde la densidad de corriente cambia de signo.

En tercer lugar, se encuentra el dominio pasivo que se caracteriza por la cesión de cationes desde el material al electrolito y la formación de una capa pasiva. En esta zona, de nuevo se observa la influencia del proceso de compactación isostática en caliente en las muestras pulvimetalúrgicas, que desplaza a mayores potenciales la densidad de corriente de pasivación. En el dominio pasivo al aumentar el potencial, la densidad de corriente permanece constante debido a la formación de una capa pasiva de  $TiO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Zr_2O_5$  que otorgan a la aleación protección frente a la corrosión (Tavares et al., 2014).

Por último, en algunas condiciones de procesado (sinterizadas y con HIP 2) a partir de 2 V se aparece la zona transpasiva, esta se caracteriza por presentar un aumento brusco de la densidad de corriente. Es en esta zona donde se produce la disolución de la capa pasiva, por lo tanto, se puede relacionar el incremento de la fase beta por un rápido enfriamiento en proceso de HIP 1, con una mayor resistencia química de la capa pasiva que retrasa la aparición de la zona transpasiva.

La Tabla 22 recopila para las aleaciones de estudio, en función de su condición de procesado, los valores del potencial de corrosión, la densidad de corriente de corrosión, la densidad de corriente de pasivación a diferentes potenciales y la resistencia de polarización. El potencial de corrosión la aleación Ti35Nb2Sn, procesada mediante HIP 1, presenta el valor más

noble de las aleaciones estudiadas. El aumento de fase beta de la ruta de procesado HIP 1, con elevadas velocidades de enfriamiento, reduce las densidades de corriente de pasivación y sus desviaciones estándar. Una mayor heterogeneidad química y de fases de las aleaciones de titanio produce un comportamiento de microceldas galvánicas, que genera la aparición de microporos y microfisuras a través de los cuales la aleación sigue corroyéndose (Tavares et al., 2014).

Tabla 21. Parámetros electroquímicos de las curvas potenciodinámicas de las aleaciones de titanio en función de su condición de procesado.

Composición	Condición	$E_{corr}$ (V)	$j_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-8}$	PR ( $\Omega$ ) $\times 10^6$	$I_{p1V}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-6}$	$I_{p2V}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-5}$	$I_{p3V}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-5}$
<b>Ti27Nb8Mo</b>	Sin HIP	-0,28 $\pm$ 0,01	12,49 $\pm$ 13,16	1,42 $\pm$ 1,31	45,15 $\pm$ 49,21	1,42 $\pm$ 0,16	51,25 $\pm$ 30,64
	HIP Scenario 1	-0,25 $\pm$ 0,05	6,62 $\pm$ 0,14	0,87 $\pm$ 0,06	10,73 $\pm$ 1,35	1,58 $\pm$ 0,19	46,05 $\pm$ 62,48
	HIP Scenario 2	-0,20 $\pm$ 0,07	6,37 $\pm$ 4,46	1,22 $\pm$ 0,65	9,29 $\pm$ 0,09	5,86 $\pm$ 6,68	5,86 $\pm$ 6,54
<b>Ti35Nb2Sn</b>	Sin HIP	-0,39 $\pm$ 0,08	2,69 $\pm$ 1,60	1,78 $\pm$ 0,08	16,40 $\pm$ 0,94	2,00 $\pm$ 0,35	30,00 $\pm$ 2,45
	HIP Scenario 1	-0,10 $\pm$ 0,05	7,68 $\pm$ 3,07	1,26 $\pm$ 0,16	11,21 $\pm$ 0,69	1,30 $\pm$ 0,09	1,43 $\pm$ 0,12
	HIP Scenario 2	-0,29 $\pm$ 0,06	13,06 $\pm$ 2,32	0,64 $\pm$ 0,13	5,47 $\pm$ 6,87	0,66 $\pm$ 0,74	8,11 $\pm$ 9,64
<b>Ti35Nb7Zr5Ta</b>	Sin HIP	-0,34 $\pm$ 0,03	9,98 $\pm$ 6,61	0,79 $\pm$ 0,37	17,9 $\pm$ 0,24	2,26 $\pm$ 0,01	128,19 $\pm$ 8,13
	HIP Scenario 1	-0,30 $\pm$ 0,02	6,53 $\pm$ 0,41	0,61 $\pm$ 0,04	10,54 $\pm$ 1,02	1,28 $\pm$ 0,23	1,40 $\pm$ 0,10
	HIP Scenario 2	-0,28 $\pm$ 0,08	7,53 $\pm$ 3,18	0,76 $\pm$ 0,26	10,11 $\pm$ 0,23	1,23 $\pm$ 0,04	3,09 $\pm$ 0,63

Los tratamientos de compactación isostática en caliente desplazan hacia valores más nobles los potenciales de corrosión de las tres aleaciones de titanio estudiadas, aunque estos valores no sean estadísticamente significativos. Además, los valores de densidad de corrosión obtenidos para las tres aleaciones de titanio, donde se ha realizado el proceso de HIP, están en el orden de  $10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup> lo que puede considerarse como muy baja y óptima para su empleo como biomateriales (Tavares et al., 2014).

Por último, la protección que la capa pasiva superficial de cada aleación proporciona se representa mediante el valor de la resistencia a la polarización (PR). Un valor mayor de PR significa una resistencia a la corrosión mayor. Mareci y colaboradores definieron los materiales altamente resistentes a corrosión cuando la resistencia a la polarización es del orden de  $10^6 \Omega$  (Mareci et al., 2007). Los valores obtenidos para PR (Tabla 22) muestran que las tres aleaciones de estudio (Ti35Nb8Mo, Ti35Nb2Sn y Ti35Nb7Zr5Ta) serían materiales altamente resistentes a la corrosión, e incluso con el engrosamiento de grano producido por el proceso de compactación isostática en caliente.

Schiff y colaboradores (2002) ensayaron la influencia del contenido de flúor y pH en la resistencia a la corrosión de las aleaciones de titanio (Ti Gr 2, Ti6Al4V y NiTi) sumergidas en la

saliva artificial de Fusayama. Los resultados de dicha investigación se resumen y comparan con el presente estudio en la Tabla 23. Se observa que la adicción de elementos refractarios (Nb, Ta y Zr) reduce la densidad de corriente, siendo este indicativo de una mejor resistencia a la corrosión con respecto Ti Cp y el Ti6Al4V. El tantalio, niobio y zirconio es material inmune al ataque ácido, excepto para el ácido fluorhídrico a elevadas concentraciones. Estos tres elementos mejoran la resistencia a la corrosión de las aleaciones de titanio debido a la incorporación de sus óxidos  $ZrO_2$ ,  $Nb_2O_5$  y  $Ta_2O_5$  (Long et al., 2005; Vasilescu et al., 2012; Manam et al., 2017). La mayor resistencia a la corrosión del niobio con respecto al titanio fue estudiada por Li y colaboradores (2017), en dicho estudio demostrado que el niobio forma una capa de óxido más estable en una solución Fusayama fluorizada (NaF 2,5 gr/l) y libera menor cantidad de iones. La adicción de tantalio en las aleaciones de titanio mejora la resistencia de las aleaciones de titanio ante las soluciones de iones de cloro, gracias a la formación de una capa pasiva de  $Ta_2O_5$ . Mientras que la adición de Zr mejora la resistencia química por medio de la formación de una capa de óxido de circonio ( $ZrO_2$ ) (Atapour et al., 2011).

Tabla 22. Comparación de parámetros electroquímicos con respecto al estudio de Schiff y colaboradores (2017).

Composición	Condición	$E_{corr}$ (V)	$j_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-8}$	PR ( $\Omega$ /cm <sup>2</sup> ) $\times 10^6$
<b>Ti35Nb7Zr5Ta</b> Fluoridated (2,5 gr/l) Fusayama	Sin HIP	-0,34 $\pm$ 0,03	9,98 $\pm$ 6,61	0,79 $\pm$ 0,37
	HIP Scenario 1	-0,30 $\pm$ 0,02	6,53 $\pm$ 0,41	0,61 $\pm$ 0,04
	HIP Scenario 2	-0,28 $\pm$ 0,08	7,53 $\pm$ 3,18	0,76 $\pm$ 0,26
<b>Ti Gr 2</b> Fluoridated (1 gr/l) Fusayama (Schiff et al., 2002)	Casting	-0,30	1050 $\pm$ 20	0,06 $\pm$ 0,01
<b>Ti6Al4V</b> Fluoridated (1 gr/l) Fusayama (Schiff et al., 2002)	Casting	-0,37	900 $\pm$ 20	0,05 $\pm$ 0,01
<b>NiTi</b> Fluoridated (1 gr/l) Fusayama (Schiff et al., 2002)	Casting	-0,30	500 $\pm$ 20	0,02 $\pm$ 0,01

#### 6.4.4 Estudio de liberación de iones

Todos los materiales, independientemente de su composición, por fenómenos de corrosión liberan iones en los tejidos circundantes donde han sido insertados, esta liberación está relacionada con la infección y fracaso clínico del implante (Sampath, 1992). Es por ello por lo que los objetivos principales de este apartado han sido la cuantificación de los elementos de aleación liberados y la determinación de las fases microestructurales más atacadas por la disolución de saliva artificial.

Las concentraciones de cada uno de los elementos liberados (Ti, Nb, Mo, Sn, Ta y Zr), en función de la composición química de la aleación y el procesado termomecánico recibido (HIP 1 o HIP 2), aparece resumida en la Tabla 24. El ensayo consistirá en la inmersión completa de las muestras en saliva artificial a 37°C durante 730 horas. Estas condiciones de ensayo simulan un



tiempo real de 20 años con un ciclo definido de 3 cepillados de 2 minutos al día (Schroeder, Balassa and Tipton, 1963).

Tabla 23. Concentración promedio de iones en saliva artificial tras 730 horas de inmersión.

C ( $\mu\text{g/L}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{h}$ )	Ti	Nb	Mo	Sn	Zr	Ta
Ti27Nb8Mo HIP 1	0,66 $\pm$ 0,61	0,32 $\pm$ 0,29	0,35 $\pm$ 0,01	-	-	-
Ti27Nb8Mo HIP 2	0,41 $\pm$ 0,14	0,19 $\pm$ 0,07	0,49 $\pm$ 0,04	-	-	-
Ti35Nb2Sn HIP 1	1,95 $\pm$ 0,04	1,20 $\pm$ 0,04	-	0,08 $\pm$ 0,02	-	-
Ti35Nb2Sn HIP 2	0,99 $\pm$ 0,72	0,65 $\pm$ 0,48	-	0,06 $\pm$ 0,04	-	-
Ti35Nb7Zr5Ta HIP 1	0,23 $\pm$ 0,16	0,17 $\pm$ 0,12	-	-	0,10 $\pm$ 0,09	0,05 $\pm$ 0,01
Ti35Nb7Zr5Ta HIP 2	0,50 $\pm$ 0,34	0,36 $\pm$ 0,25	-	-	0,20 $\pm$ 0,30	0,05 $\pm$ 0,02

La aleación pulvimetalúrgica beta de titanio que mayor cantidad de iones ha liberado al medio ha sido la aleación Ti35Nb2Sn, para sus dos condiciones de procesado (HIP 1 y HIP 2). Mientras que la aleación Ti35Nb7Zr5Ta presenta valores de menor magnitud de las tres aleaciones estudiadas. Si los valores de liberación de iones (Ti y Nb, Tabla 25) se relacionan con el porcentaje de fase alfa retenida tras el proceso de compactación isostática en caliente, se puede observar una relación directa entre ambas. Se puede decir por tanto que el aumento de fase alfa, cómo la aparición de compuestos intermetálicos, en las aleaciones beta de titanio favorece la liberación de todos los elementos que la componen.

La citotoxicidad de un elemento está directamente relacionada con la capacidad que presenta un material en liberar iones ante un medio determinado. Li y colaboradores establecieron los límites de concentración para los cuales el molibdeno ( $8.5\mu\text{g/L}$ ), titanio ( $15.5\mu\text{g/L}$ ) y niobio ( $172.0\mu\text{g/L}$ ) por debajo de los cuales se consideran seguros, tal y como se puede observar en la Figura 57 (Li et al., 2010). Dicho estudio demostró que los elementos aleantes (Nb, Mo), así como el propio titanio, presentan diferente grado de citotoxicidad en función de su estado (polvo o bloque). Principalmente esta diferencia está producida porque el material en polvo libera mayor cantidad de iones al medio.

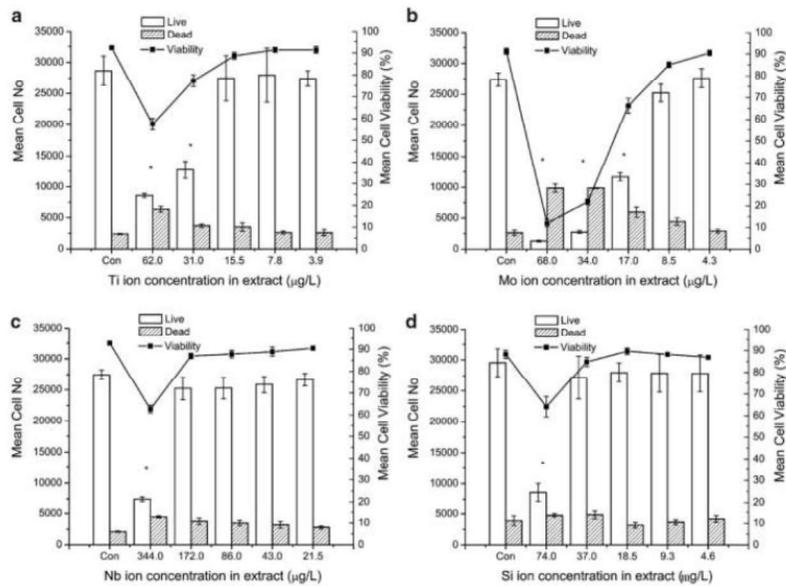


Figura 57. Valor promedio del número de células (Izquierda, eje Y) de células vivas y muertas, y valor medio de la viabilidad de las células (derecha, eje Y) en extractos de metales elementales (Ti, Ta, Nb, Zr, Sn, Si y Mo) con diferentes concentraciones de Iones después del cultivo de 5 días con N=3

\*Significativamente diferente del valor de control  $p < 0.05$ .

Los implantes se emplean para largos periodos de vida, superando los 20 años, y durante ese tiempo es posible que se hidrolice la capa pasiva, provocando cambio en el pH y los fluidos corporales. Estos cambios pueden generar diferencias de potencial y de corriente que aceleren los procesos de corrosión en la superficie de las aleaciones de titanio. Cómo la resistencia a la corrosión juega un papel decisivo en determinar el rendimiento de las aleaciones de titanio para usos biomédicos, la evaluación in vitro representa una de las primeras etapas para aceptar dichos materiales para su fabricación cómo implantes. Los resultados del presente estudio muestran que bajo las condiciones de ensayo (que simulan 20 años de servicio) liberan una cantidad inferior a la considerada cómo citotóxica (Tabla 26) durante las tres semanas que dura el periodo de osteointegración para alcanzar la estabilidad primaria de un implante dental (Figura 58).

C (µg/L)	Ti	Nb	Mo	Sn	Zr	Ta
<b>Ti27Nb8Mo HIP 1</b>	1,8 ±1,6	0,9 ±0,8	0,8 ±0,1	-	-	-
<b>Ti27Nb8Mo HIP 2</b>	1,1 ±0,3	0,5 ±0,2	1,1 ±0,1	-	-	-
<b>Ti35Nb2Sn HIP 1</b>	4,3 ±0,1	2,7 ±0,1	-	0,1 ±0,1	-	-
<b>Ti35Nb2Sn HIP 2</b>	2,2 ±1,6	1,4 ±1,1	-	0,1 ±0,1	-	-
<b>Ti35Nb7Zr5Ta HIP 1</b>	0,5 ±0,3	0,4 ±0,2	-	-	0,2 ±0,2	0,1 ±0,02
<b>Ti35Nb7Zr5Ta HIP 2</b>	1,2 ±0,8	0,8 ±0,6	-	-	0,5 ±0,4	0,1 ±0,03

Figura 58. Concentración promedio de iones en saliva artificial durante un periodo de simulación de 3 semanas. (µg/L)

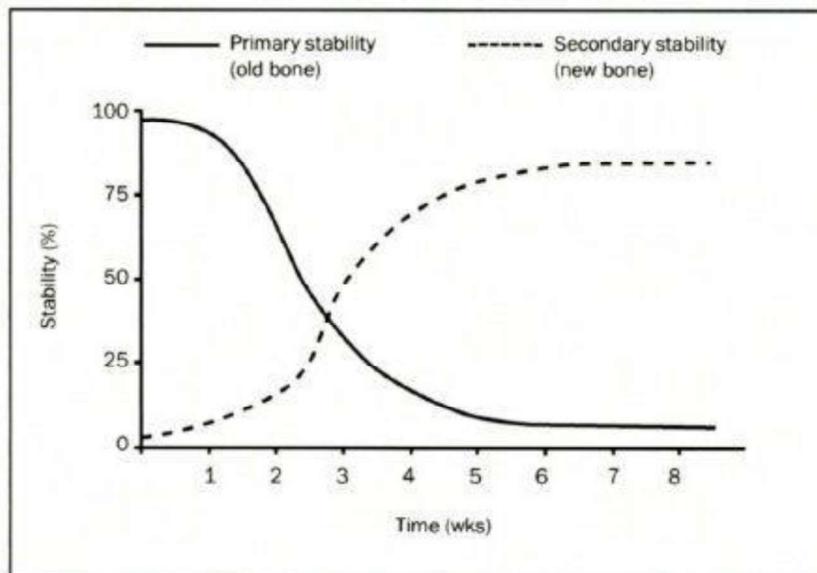


Figura 59. Estabilidad del hueso vs tiempo implantado. (Davis et al., 2003)

Tras haber permanecido el ensayo en saliva artificial durante 730 horas y con la temperatura controlada a 37°C, las muestras se limpian con agua destilada y se analizan en el microscopio óptico. Las superficies de las aleaciones tras el periodo de ensayo aparecen resumidas en la Figura 60. Las aleaciones han sufrido una degradación lenta y progresiva, como resultado de una corrosión electrolítica producida por la saliva artificial de Fusayama. Se puede observar una disolución selectiva de la fase alfa de titanio, este hecho se manifiesta en la aparición de los bordes de grano y en la disolución de las pequeñas colonias  $\alpha+\beta$  que da como resultado la aparición de pequeñas cavidades.

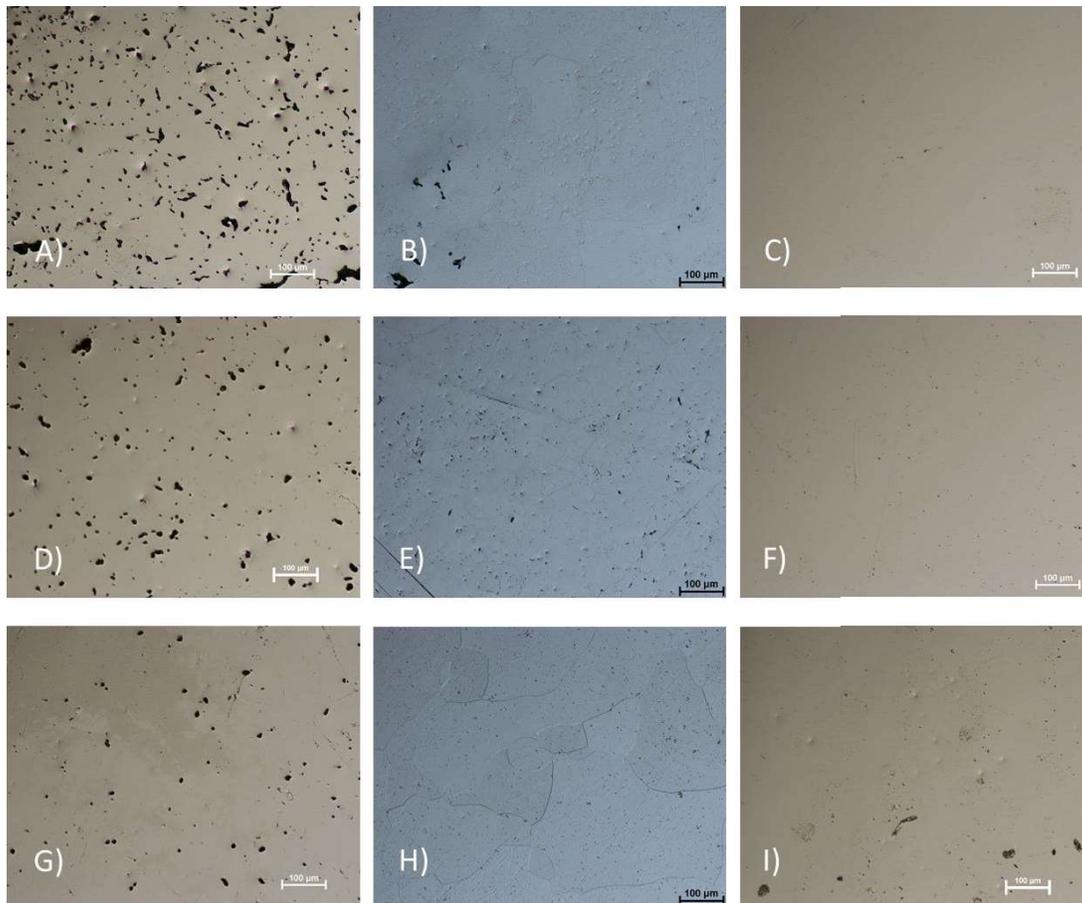


Figura 60. Imágenes Liberación de Iones: A) Ti 35 NB 2 Sn Sin Proceso de HIP-muestra 1301a x100 ; B) Ti 35 NB 2 Sn – HIP escenario 1- muestra 1248a x 100; C) Ti 35 NB 2 Sn – HIP escenario 2- muestra 1273b x 100 Liberación de Iones: D) Ti35Nb7Zr5Ta Sin Proceso de HIP-muestra 1310- x100 ; E) Ti35Nb7Zr5Ta– HIP escenario 1- muestra 1206A- x 100; F) Ti35Nb7Zr5Ta– HIP escenario 2- muestra 1283B- x 100 Liberación de Iones: G) Ti 27 NB 8 MO Sin Proceso de HIP-muestra 1319- x100 ; H) Ti 27 NB 8 MO – HIP escenario 1- muestra 1215- x 100; I) Ti 27 NB 8 MO – HIP escenario 2- muestra 1264A x 100

El empleo de un tratamiento superficial como es el anodizado electroquímico, seguido de un tratamiento térmico, permite incrementar el espesor de capa de óxido formada en la superficie y cambiar la estructura cristalina de esta, pasando de amorfa a anatasa o rutilo en función de la temperatura empleada. El aumento del espesor reduce el porcentaje de iones liberados y el tratamiento térmico cambia la estructura cristalina mejora la biocompatibilidad de la superficie de las aleaciones de titanio, incrementando la resistencia a la corrosión y evitando que éstos se disuelvan fácilmente en los fluidos del cuerpo (Amigó et al., 2020).



## 7. Conclusiones y futuras líneas de investigación

### 7.1 Conclusiones

El presente trabajo confirma que el procesado isostático en caliente de aleaciones beta pulvimetalúrgicas Ti<sub>26</sub>Nb<sub>8</sub>Mo, Ti<sub>35</sub>Nb<sub>2</sub>Sn y Ti<sub>35</sub>Nb<sub>7</sub>Zr<sub>5</sub>Ta, es una técnica que puede emplearse para densificar y eliminar la porosidad de las aleaciones beta de titanio producidas mediante vía pulvimetalúrgica. La eliminación de la porosidad y homogeneización química/fases permite seguir desarrollando las aleaciones beta de titanio en procesos avanzados de fabricación (*cold drawing, hot forging and ECAP*) que permitan obtener aleaciones avanzadas para ser utilizadas en campos biomédicos donde su comportamiento en servicio juega un papel muy importante.

Los resultados del presente trabajo permiten seguir desarrollando la vía pulvimetalúrgica como alternativa para la fabricación de aleaciones avanzadas de titanio para aplicaciones biomédicas.

Los estudios realizados en este trabajo permiten evaluar, tal y como se indicaba en el apartado de objetivos, el efecto de la técnica de Prensado isostático en caliente sobre las tres aleaciones beta pulvimetalúrgicas de titanio Ti<sub>26</sub>Nb<sub>8</sub>Mo, Ti<sub>35</sub>Nb<sub>2</sub>Sn y Ti<sub>35</sub>Nb<sub>7</sub>Zr<sub>5</sub>Ta, y comprobar su efecto sobre las propiedades de estas. Por un lado, se ha visto la influencia que tenía sobre su densidad en función de la composición y el tratamiento aplicado. También se ha visto su efecto en la microestructura y homogeneidad de esta, así como el efecto sobre las propiedades mecánicas y químicas.

En primer lugar, se han formulado tres aleaciones diferentes de Titanio Beta con diferentes elementos aleantes. Las aleaciones para el estudio se han obtenido mediante el mezclado elemental de polvos, una compactación uniaxial en frío y finalmente un sinterizado en alto vacío. Después, estas han sido sometidas a dos escenarios diferentes de prensado isostático en caliente, obteniendo muestras de las tres aleaciones tanto en verde, sinterizadas y sometidas a prensado isostático en caliente en dos escenarios diferentes.

Tras la evaluación de la densidad de las muestras, se observa que para las tres aleaciones al proceso de HIP mejora considerablemente la densidad relativa de estas. Como se esperaba, en todas ellas la densidad relativa se incrementa hasta casi eliminar la porosidad de las muestras.

Al observar con microscopía óptica las diferentes aleaciones antes y después del proceso de prensado isostático en caliente se puede apreciar cambios significativos en la microestructura. En todos los casos la porosidad interior de las tres aleaciones se ha reducido considerablemente con el proceso de HIP. Además, la velocidad de enfriamiento durante el proceso de HIP tiene un efecto considerable sobre la cantidad de fase alfa en la aleación final,



obteniendo una menor cantidad de fase  $\alpha$  y una mayor homogeneidad de la microestructura en aquellas aleaciones sometidas a una mayor velocidad de enfriamiento.

De las pruebas de microscopía electrónica se puede obtener una mejor imagen de las fases que han resultado en el interior de las aleaciones después del proceso de HIP y con los diferentes enfriamientos. El tratamiento de HIP ha logrado una mayor difusión de los elementos  $\beta$ -estabilizantes, logrando así una mayor homogeneidad de las aleaciones. Elevadas velocidades de enfriamiento han permitido una mayor retención de fase  $\beta$ . Del estudio cristalográfico de las aleaciones (EBSD), se puede ver que no existe una orientación preferente de los diferentes granos de fase  $\beta$ .

Para el estudio de las propiedades mecánicas de las aleaciones, se ha sometido a estas a pruebas de flexión a tres puntos para sacar los valores de resistencia a flexión y de máxima deformación. Como se puede observar a partir de los resultados, no existe un cambio significativo en las propiedades mecánicas, e incluso se aprecia una ligera disminución de esta en alguna de las propiedades. Esto se debe a la precipitación de  $\alpha'$ , que es fragilizante, así como un incremento de la fase  $\beta$ , que presenta valores inferiores de propiedades mecánicas. Además, como se ha visto en el estudio de la microscopía electrónica, se ha producido un aumento del tamaño de grano.

Estas tres características (porosidad, precipitación de fase  $\alpha'$  y engrosamiento de grano) de las aleaciones resultantes tras el tratamiento de HIP, justifican por qué a pesar de haber reducido considerablemente la porosidad superficial e interna de las mismas, que debería resultar de una mejora de las propiedades mecánicas, estas se mantienen similares o incluso ligeramente inferiores según la aleación.

Para comprobar el efecto del prensado isostático en caliente sobre las propiedades electroquímicas de las diferentes aleaciones de titanio se han realizado diferentes procesos de caracterización: técnicas OCP, de EIS, curvas de polarización y ensayo de liberación de iones. Del estudio del OCP se ha podido observar que las aleaciones sometidas al tratamiento de HIP, y en particular las que están sometidas a un proceso de enfriamiento más rápido durante el HIP, presentan unos valores de OCP más electronegativo y requieren un menor tiempo para estabilizar su OCP.

Del ensayo de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica se han obtenido los diagramas de Nyquist y de Bode para cada una de las aleaciones sin HIP, y con tratamiento de HIP y diferentes velocidades de enfriamiento. De la representación en estos diagramas se ha podido comprobar que las aleaciones sometidas a tratamiento de HIP presentan valores más altos de impedancia que las muestras sinterizadas, además de presentar una forma de las curvas parecidas más a una semicircunferencia, siendo estas también más largas. Esto significa que tienen un mejor comportamiento a la corrosión que las piezas simplemente sinterizadas. Esto es debido por un lado al cierre de la porosidad tras el tratamiento de HIP, así como una mayor estabilización de la fase  $\beta$ . También se puede ver que, en el caso de unas velocidades mayores de enfriamiento, se logran también valores más altos de impedancia ya que existe una mayor retención de fase  $\beta$ , dotando a estas aleaciones de un carácter más capacitivo.



De los valores obtenidos del circuito equivalente y los parámetros de este, se concluye que tras el prensado isostático en caliente las capas de óxido formadas son compactas y regulares, y se puede concluir que este proceso mejora la resistencia a corrosión de las aleaciones beta de titanio en un medio de saliva artificial de Fusayama.

Mediante los ensayos de polarización, se obtuvieron las curvas potenciodinámicas de las diferentes aleaciones sinterizadas y en los diferentes procesos de HIP. Para las tres aleaciones se observa que, tras ser sometidas al tratamiento de HIP, la capa pasiva de estas abarca un potencial de corrosión mayor antes de disolverse, y por lo tanto se comprueba que el proceso de HIP mejora las capacidades de resistencia a corrosión de estas. Además, las aleaciones sometidas a un enfriamiento rápido tras el prensado isostático en caliente presentan todavía un mejor comportamiento a la corrosión debido a la mayor difusión de la fase  $\alpha$ .

Por último, se ha estudiado para todas las aleaciones la liberación de iones de los materiales que las forman, ya que la cuantificación de esta determinará su idoneidad para trabajar como implante, ya que está relacionada directamente con la infección y fracaso clínico de los implantes.

En las imágenes obtenidas tras los ensayos se puede observar que para ambos tratamientos de HIP, existe una reducción considerable de las cavidades que aparecen tras los ensayos y se concluye que han resistido mucho mejor a la corrosión, siendo particularmente notable la resistencia de las superficies sometidas al tratamiento de HIP con una mayor velocidad de enfriamiento, que han obtenido una mayor difusión de la fase  $\alpha$  de titanio.

## 7.2. Futuras líneas de investigación

Existe un creciente interés en el sector biomédico por las aleaciones específicas de titanio para su uso en prótesis. Tradicionalmente la investigación y la industria se ha desarrollado en el ámbito de la aplicación para el sector aeroespacial y del automóvil, en lugar de desarrollar procesos y materiales para el ámbito específico de las prótesis. El desarrollo de nuevas aleaciones beta de titanio para su uso en implantes se enmarca en un contexto interdisciplinar, en cual se debe de realizar esfuerzos en el ámbito de la ciencia de material, metalurgia, ingeniería, biomedicina y clínica.

Estos nuevos materiales avanzados deben de presentar las suficientes características, mecánica y física/química, para asegurar vida en servicio durante largos periodos de tiempo. Estas consideraciones se centran en la biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, elevadas propiedades mecánicas (fatiga, tenacidad, elongación y dureza) y elevada tasa de

osteointegración. Este último apartado del trabajo final de Máster plantea las futuras líneas de investigación que se deben de afrontar para desarrollar la próxima generación de aleaciones de titanio.

Las aleaciones de titanio debido a sus elevados puntos de fusión y reactividad con los gases atmosféricos, requiere de técnicas de conformado especializadas. Estos procesos de fundición o sinterizado, a partir de los polvos de partida, requiere de una atmósfera inerte o en vacío para prevenir las contaminaciones de oxígeno y/o nitrógeno del ambiente que merman las propiedades del material.

La adición de los elementos beta estabilizantes, que en realidad son elementos refractarios con un elevado punto de fusión, empeora el fenómeno de difusión y consolidación durante el proceso de sinterizado. En los procesos convencionales de colada, donde intervienen procesos como el VIM, VAR o EBM, son necesarias hasta diez refusiones para alcanzar homogeneidad microestructural.

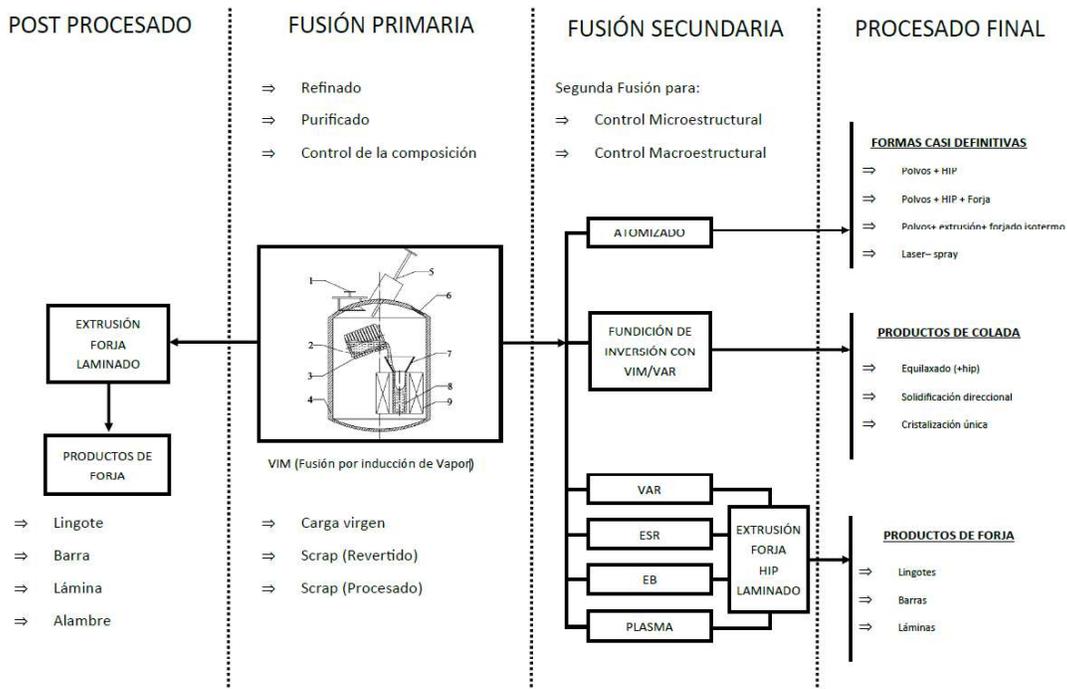


Figura 61. Rutas convencionales de fabricación para las aleaciones de titanio.



Tradicionalmente la fabricación de las aleaciones de titanio consiste en los procesos de colada, forja, tratamiento térmico y mecanizado. Estas técnicas tradicionales de fabricación presentan unas problemáticas asociadas cómo son: la segregación de fases, defectos de colada y contaminaciones intersticiales. Mediante el forjado de los lingotes de titanio se puede modificar la microestructura, reducir los defectos e incrementar las propiedades del material de partido calada, pero es complejo obtener de forma directa estructuras complejas de ahí la necesidad de una etapa posterior de mecanizado.

Con el objetivo de alcanzar la requerida homogeneidad química y de fases, las aleaciones beta de titanio fabricadas mediante fundición por arco o inducción en alto vacío necesitan de múltiples refusiones, estando en el rango de 6 a 10 refusiones. Ese número tan alto de refusiones tiene dos problemáticas asociadas, el engrosamiento de grano que obliga a que los procesos de deformación termomecánica por técnicas cómo la Forja o *Hot/Cold Rolling*. La otra desventaja es el incremento de contaminaciones provenientes de los crisoles y el aumento del contenido de oxígeno, que merman las propiedades mecánicas de la aleación.

El titanio y sus aleaciones presentan un precio que suele ser entre 20 veces superior a los aceros y entre 4 y 5 veces el de los aceros inoxidables (Fang et al., 2012). La diferencia de precio entre el titanio y el acero inoxidable se produce por el elevado coste de fabricación del titanio (Froes et al., 2004), debido principalmente al mayor consumo de energía necesario para reducir el titanio; así como las condiciones especiales para mecanizarlo que implica de procesados previos para eliminar zonas enriquecidas con oxígeno presentes en la superficie del material. Pero debido a su alto grado de biocompatibilidad que le proporcionan su bajo módulo elástico, baja citotoxicidad y elevada resistencia a la corrosión lo convierte en el material idóneo para la fabricación de implantes. Esta diferencia de precio prácticamente se duplica cuando se añaden elementos beta estabilizantes, cómo son el niobio y el tantalio. La diferencia de precio de diferentes materiales utilizados para la fabricación de prótesis se puede observar en la Figura 62.

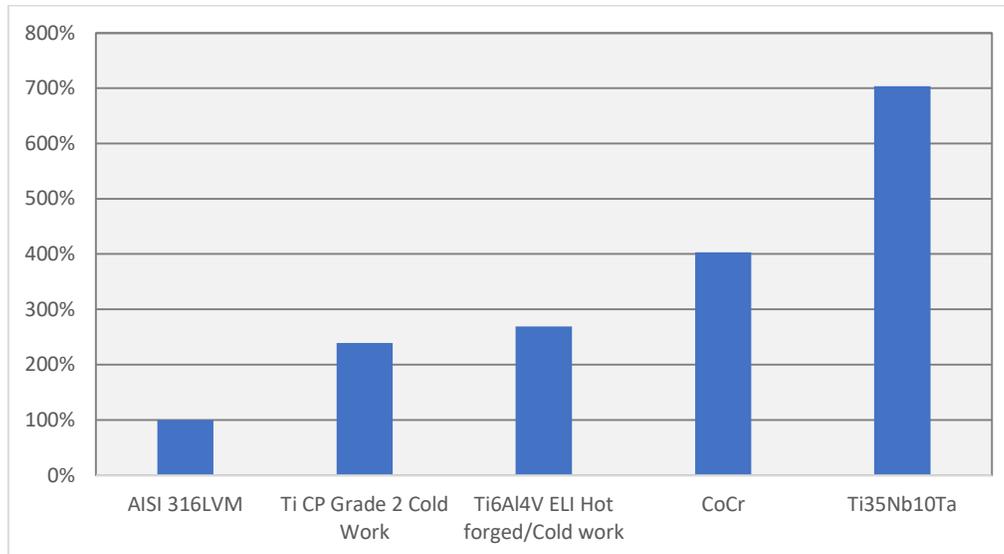


Figura 62. Coste de la materia prima en función del acero AISI 316LVM.

Para incrementar la accesibilidad de aleaciones de titanio avanzadas en el mercado de los biomateriales es necesario la reducción de los costes de producción. El coste actual de conformado de lingotes a partir de titanio esponja y fundición en alto vacío, así como los costes de mecanizado, limitan la introducción de las aleaciones beta de titanio en la industria biomédica. La tecnología de fabricación pulvimetalúrgica se está convirtiendo rápidamente en la ruta de producción más ventajosa en comparación con las técnicas convencionales.

Los procesos avanzados de fabricación como el aleado mecánico de polvo, la pulvimetalurgia, el prensado en isostático en caliente, deformación plástica presentan el potencial de reducir los costes de conformado y acabado de las aleaciones beta de titanio. Las piezas pulvimetalúrgicas son percibidas como materiales con menores propiedades mecánicas debido a la porosidad residual inherente del proceso de conformado. Mediante la introducción de procesos metalúrgicos (*HIP, Cold Drawing, Hot Forging, ECAP*) en la tecnología pulvimetalúrgica pueden obtenerse procesos *near-net-shape* que eliminen o reduzcan las refusiones necesarias para conseguir un homogeneidad química y de fases de las aleaciones  $\beta$ , reduzca la cantidad material por un incremento de propiedades mecánicas, y que al mismo tiempo proporcionen propiedades iguales o superiores a los materiales de colada y forja, siendo estas económicamente competitivas.

Se estima que los plazos de entrega para un proceso de producción tradicional de aleaciones titanio (VIM + VAR), estándar durante más de 50 años, requiere de 25 días para fabricar un lote de entre 3-7 toneladas. Mientras el empleo sistema de fusión múltiples por haz de electrones (EBM) es capaz de reducir los plazos de entrega a 15 días, aumentando la capacidad de producción hasta las 14 toneladas (Cui et al. 2011). Otra ventaja competitiva de las aleaciones pulvimetalúrgicas es que el tamaño del lote a procesar, cómo su ciclo de consolidación (temperatura y tiempo), es menor que el de las aleaciones de titanio obtenidas mediante técnicas de fundición, pudiendo reducir los plazos de entrega y los costes asociados.

El alto coste que representan los procesos tradicionales de fundición y colada es uno de los motivos para la investigación y el desarrollo de la pulvimetalurgia. En la Figura 63 se compara el proceso de colada y forja, con el camino que se debería de seguir para obtener aleaciones de titanio pulvimetalúrgicas. La metalurgia de polvos incluye la producción de polvos, la compactación y la conformación de polvos y la sinterización, así como los procesos posteriores a la sinterización para fabricar componentes listos para ser usados (Figura 63). Para poder emplear los procesos pulvimetalúrgicos para la fabricación de aleaciones avanzadas de titanio es necesario seguir investigando en las tecnologías de fabricación y en la ciencia de materiales que permitan obtener las propiedades necesarias para cumplir los requerimientos de la industria biomédica.

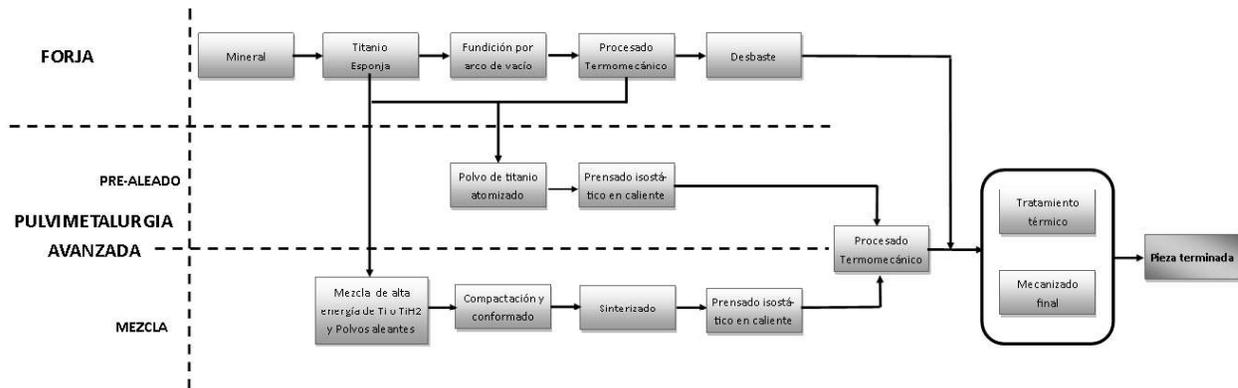


Figura 63. Comparación entre procesos de fundición y pulvimetalúrgicos.

Los procesos tradicionales de fabricación de colada, forja y laminado presentan la problemática asociada de la segregación de fases cuando se trabajan con aleaciones completamente beta, elevados costes por las altas temperaturas durante su fusión debido a la incorporación de un elevado porcentaje de elementos refractarios; así como plazos de entrega más largos provocados por el tamaño de lote a producir. Con el fin de superar las deficiencias de los métodos de producción convencionales, la pulvimetalurgia y sus procesos avanzados de producción en estado sólido han atraído un gran interés de la industria. Además, las futuras líneas de investigación para avanzar en la obtención de aleaciones tecnológicamente avanzadas en el sector biomédico de titanio deben de ir encaminadas en la aplicación de subprocesos de fabricación que puedan eliminar por completo la porosidad residual y dotar las aleaciones de un tamaño de grano submicrométrico con elevadas propiedades mecánicas; factores cruciales en la toma de decisiones para la industria biomédica.

La respuesta mecánica de las aleaciones de titanio depende de la microestructura del material y es a su vez depende del historial del procesado termodinámico para obtener la pieza final. Esto es lo mismo que decir, que la resistencia a fatiga del material depende en gran medida de los procesos conformado que ha sufrido la materia prima desde la colada inicial hasta los acabados superficiales realizados para obtener la pieza final. En entre estas dos etapas de fabricación existe un gran número de etapas o procesos intermedios (tratamientos térmicos,

químicos y mecánicos) que le confieren las propiedades y la funcionalidad de la pieza final (Figura 64).



Figura 64. Tratamientos termomecánicos en las aleaciones de titanio. Adaptado de “Titanium and Titanium Alloys Fundamentals and Applications”.

Mediante el procesado termomecánico de las aleaciones de titanio se puede controlar la microestructura (morfología y tamaño de grano), orientación cristalina y fases presentes, lo que permite optimizar sus propiedades mecánicas. Un ejemplo de ello fue reportado por Murphy et al. (2016) donde la aleación de titanio incrementó su resistencia a la rotura de 870 MPa a 1284 MPa, tras ser deformada en frío un 45% y recibir un tratamiento térmico (600°C) para aliviar tensiones.

El proceso de deformación plástica en frío ECAP (Equal Channel Angular Pressing) es una técnica que puede ser empleada para mejorar sustancialmente la resistencia mecánica de las aleaciones de titanio pulvimetalúrgicas, gracias a la formación de grano a escala submicrométrico o nanométrico (Langdon, 2008; Valiev et al., 2008; Li et al., 2014). Pero para poder procesar las aleaciones pulvimetalúrgicas con esta técnica de deformación plástica es necesario eliminar la porosidad residual (mediante HIP) y aumentar la ductilidad (con posteriores tratamientos térmicos).

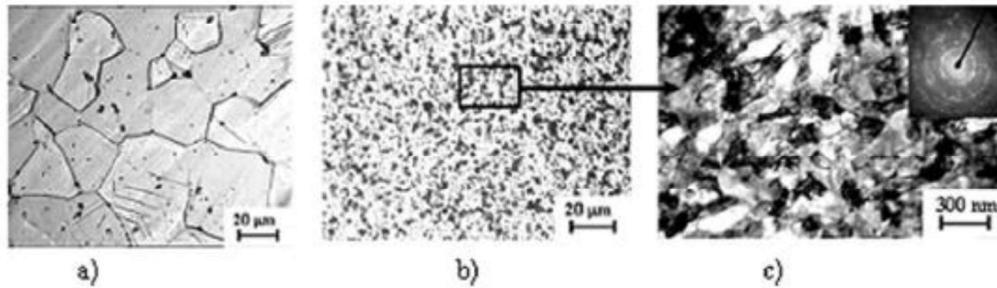


Figura 65. Microestructura del titanio Grado 4 CP. a) Grano grueso inicial b),c) después de ECAP + TMT (Fotografías ópticas y fotomicrografías de electrones). Valiev et al. (2008)

Valiev et al. (2008) demostró que mediante la técnica de ECAP es posible incrementar la resistencia a la tracción de las aleaciones de Ti CP Grado 4 de 700 a 1400 MPa, alcanzando valores a los de la aleación Ti6Al4V (940 MPa), mediante la reducción del tamaño de grano de 25 µm a 150 nm (Tabla 24). Esta reducción del tamaño de grano también incrementa la resistencia a fatiga de la aleación. Por lo tanto, el proceso de ECAP presenta dos ventajas principales. El primero de ellos es que es posible incrementar las propiedades mecánicas sin la necesidad de adición de elementos aleantes, que pueden presentar un efecto citotóxico. Este incremento de propiedades se produce por un refinamiento del tamaño de grano, en vez de solidificación por solución sólida o endurecimiento por precipitación. En segundo lugar, la mejora de las propiedades mecánicas permite la reducción del tamaño del implante, haciendo que la cirugía sea menos invasiva.

Tabla 24. Propiedades mecánicas del titanio grado 4 procesado de forma convencional.

State	Processing/treatment conditions	UTS, MPa	YS, MPa	Elongation, %	Reduction Area, %	Fatigue strength at 10 <sup>6</sup> cycles
1	Conventional Ti As received	700	530	25	52	340
2	nTi ECAP + TMT	1240	1200	12	42	620
3	annealed Ti-6Al-4V ELI	940	840	16	45	530

Con el desarrollo de la industria biomédica aparece la necesidad de desarrollar aleaciones de titanio con elevadas propiedades mecánicas, bajo módulo elástico y elevada



biocompatibilidad. Para fabricar aleaciones de titanio de alto rendimiento se hace necesario emplear procesos avanzados de fabricación que van desde la obtención de los polvos de partida hasta los procesos de consolidación finales. El presente estudio demuestra que aplicar una compactación isostática en caliente a las aleaciones beta pulvimetalúrgicas de titanio elimina la porosidad residual y facilita el camino para seguir aplicando procesos de deformación plástica.

Las futuras líneas de investigación deben ir encaminadas a mejorar las propiedades mecánicas pulvimetalúrgicas, a través de procesos de deformación termomecánicos, con el objetivo de reducir la cantidad de material necesario para fabricar el implante y en consecuencia reducir costes. Así mismo se tendrá que evaluar el impacto que estos nuevos procesos tienen en la resistencia electroquímica y en la biocompatibilidad de las aleaciones de titanio.

Tras la Bibliografía, se encuentra el documento 2 del presente trabajo que contiene el presupuesto del mismo.



## 8. Bibliografía

- Ahlfors, M., Hjärne, J., & Shipley, J. (2018). Cost effective Hot Isostatic Pressing . A cost calculation study for AM parts. *Quintus Technologies, September*, 1–6.
- Amigó-borrás, V., Lario-femenía, J., Amigó-mata, A., Vicente-escuder, Á., & De, U. P. (2020). *Titanium, Titanium Alloys and Composites*. 1(110). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819726-4.00044-2>
- Atapour, M., Pilchak, A. L., Frankel, G. S., & Williams, J. C. (2011). Corrosion behavior of  $\beta$  titanium alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C*, 31(5), 885–891. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.02.005>
- Atkinson, H. V., & Davies, S. (2000). Fundamental aspects of hot isostatic pressing: An overview. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 31(12), 2981–3000. <https://doi.org/10.1007/s11661-000-0078-2>
- Bjursten, L. M., Rasmusson, L., Oh, S., Smith, G. C., Brammer, K. S., & Jin, S. (2010). Titanium dioxide nanotubes enhance bone bonding in vivo. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, 92(3), 1218–1224. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.32463>
- Cui, C., Hu, B. M., Zhao, L., & Liu, S. (2011). Titanium alloy production technology, market prospects and industry development. *Materials and Design*, 32(3), 1684–1691. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.09.011>
- Davis, J.R. (2003) Handbook of Materials for Medical Devices, ISBN 0-87170-790-X,
- Dekhtyar, A. I., Bondarchuk, V. I., Nevdacha, V. V., & Kotko, A. V. (2020). The effect of microstructure on porosity healing mechanism of powder near- $\beta$  titanium alloys under hot isostatic pressing in  $\alpha + \beta$ -region: Ti-10V-2Fe-3Al. *Materials Characterization*, 165(April), 110393. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110393>
- Fang, Z. Z., & Sun, P. (2012). Pathways to optimize performance/cost ratio of powder metallurgy titanium - A perspective. *Key Engineering Materials*, 520, 15–23. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.520.15>
- Froes, F. H., Friedrich, H., Kiese, J., & Bergoint, D. (2004). Titanium in the family automobile: The cost challenge. *Cost - Affordable Titanium, Symposium, Dedicated to Professor Harvey Flower, February*, 159–166.
- Koyama, S., Sasaki, H., Yokoyama, M., Yamamoto, M., Sato, N., Reisberg, D., & Sasaki, K. (2011). Changes in Bone Metabolism Around Osseointegrated Implants Under Loading. *Implant Dentistry - The Most Promising Discipline of Dentistry, September*. <https://doi.org/10.5772/18319>
- Langdon, T. G. (2008). Processing of ultrafine-grained materials using severe plastic deformation: Potential for achieving exceptional properties. *Revista de Metalurgia (Madrid)*, 44(6), 556–564. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.0838>



- Lario-Femenía, J., Amigó-Mata, A., Vicente-Escuder, Á., Segovia-López, F., & Amigó-Borrás, V. (2016). Desarrollo de las aleaciones de titanio y tratamientos superficiales para incrementar la vida útil de los implantes. *Revista de Metalurgia*, 52(4), 084. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.084>
- Li, X., Zhou, Y., Ebel, T., Liu, L., Shen, X., & Yu, P. (2020). The influence of heat treatment processing on microstructure and mechanical properties of Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy by powder metallurgy. *Materialia*, 13(March), 100803. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100803>
- Li, Y., & Xu, J. (2017). Is niobium more corrosion-resistant than commercially pure titanium in fluoride-containing artificial saliva? *Electrochimica Acta*, 233, 151–166. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.015>
- Li, Y., Wong, C., Xiong, J., Hodgson, P., & Wen, C. (2010). Cytotoxicity of titanium and titanium alloying elements. *Journal of Dental Research*, 89(5), 493–497. <https://doi.org/10.1177/0022034510363675>
- Li, Z., Zheng, B., Wang, Y., Topping, T., Zhou, Y., Valiev, R. Z., Shan, A., & Lavernia, E. J. (2014). Ultrafine-grained Ti-Nb-Ta-Zr alloy produced by ECAP at room temperature. *Journal of Materials Science*, 49(19), 6656–6666. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8337-6>
- Ma, L. W., Chung, C. Y., Tong, Y. X., & Zheng, Y. F. (2011). Properties of porous TiNbZr shape memory alloy fabricated by mechanical alloying and hot isostatic pressing. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 20(4–5), 783–786. <https://doi.org/10.1007/s11665-011-9913-4>
- Manam, N. S., Harun, W. S. W., Shri, D. N. A., Ghani, S. A. C., Kurniawan, T., Ismail, M. H., & Ibrahim, M. H. I. (2017). Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 701, 698–715. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.196>
- Molaei, R., Fatemi, A., & Phan, N. (2018). Significance of hot isostatic pressing (HIP) on multiaxial deformation and fatigue behaviors of additive manufactured Ti-6Al-4V including build orientation and surface roughness effects. *International Journal of Fatigue*, 117(July), 352–370. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2018.07.035>
- Navarro Laboulais, J., Amigó Mata, A., Amigó Borrás, V., & Igual Muñoz, A. (2017). Electrochemical characterization and passivation behaviour of new beta-titanium alloys (Ti35Nb10Ta-xFe). *Electrochimica Acta*, 227, 410–418. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.125>
- Niinomi, M. (1998). Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Science and Engineering A*, 243(1–2), 231–236. [https://doi.org/10.1016/s0921-5093\(97\)00806-x](https://doi.org/10.1016/s0921-5093(97)00806-x)
- Samarov, V., Seliverstov, D., & Froes, F. H. (2015). Fabrication of near-net-shape cost-effective titanium components by use of prealloyed powders and hot isostatic pressing. In *Titanium Powder Metallurgy: Science, Technology and Applications*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800054-0.00018-6>
- Schiff, N., Grosgeat, B., Lissac, M., & Dalard, F. (2002). Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys. *Biomaterials*, 23(9), 1995–2002. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00328-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00328-3)



- Schindhelm, K., & Milthorpe, B. K. (1986). Overview of Biomaterials. *Australasian Physical and Engineering Sciences in Medicine*, 9(1), 29–32. <https://doi.org/10.1201/b15739-2>
  
- Tan, L., He, G., Liu, F., Li, Y., & Jiang, L. (2018). Effects of temperature and pressure of hot isostatic pressing on the grain structure of powder metallurgy superalloy. *Materials*, 11(2). <https://doi.org/10.3390/ma11020328>
  
- Valiev, R. Z., Semenova, I. P., Latysh, V. V., Rack, H., Lowe, T. C., Petruzelka, J., Dluhos, L., Hrusak, D., & Sochova, J. (2008). Nanostructured titanium for biomedical applications. *Advanced Engineering Materials*, 10(8), 8–11. <https://doi.org/10.1002/adem.200800026>
  
- Vasilescu, C., Drob, S. I., Neacsu, E. I., & Mirza Rosca, J. C. (2012). Surface analysis and corrosion resistance of a new titanium base alloy in simulated body fluids. *Corrosion Science*, 65, 431–440. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.08.042>
  
- Zhou, Y. L., Niinomi, M., Akahori, T., Fukui, H., & Toda, H. (2005). Corrosion resistance and biocompatibility of Ti-Ta alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering A*, 398(1–2), 28–36. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.03.032>



## **DOCUMENTO 2**

## **PRESUPUESTO**

**PRESUPUESTO**

<i>Código</i>	<i>Tipo</i>	<i>Concepto</i>	<i>Cantidad</i>	<i>Udnic</i>	<i>Precio (€)/unidad</i>	<i>Importe (€)</i>
<b>01</b>	<b>Capítulo</b>	<b>Fabricación de las aleaciones pulvimetalúrgicas</b>	<b>1</b>			<b>€ 6.206,10</b>
<b>01.01</b>	<b>Subcapítulo 1</b>	<b>Pesado, mezcla, compactación y sinterizado</b>	<b>1</b>			<b>€ 3.706,10</b>
M0-01	Mano de obra	Ing Industrial	25 h	€	20,00	€ 500,00
M0-02	Mano de obra	Director de proyecto	15 h	€	30,00	€ 450,00
M0-03	Mano de obra	Técnico de Laboratorio	20 h	€	13,00	€ 260,00
MT-01	Material	Aleación Ti-35Nb-7Zr-5Ta	5 kg	€	181,35	€ 906,75
MT-02	Material	Aleación Ti35Nb2Sn	5 kg	€	154,00	€ 770,00
MT-03	Material	Aleación Ti27Nb8Mo	5 kg	€	137,00	€ 685,00
EQ-01	Equipo	Túrbula para mezcla elemental Bioengineering	2 h	€	1,02	€ 2,04
EQ-02	Equipo	Balanza de precisión 0,001g KERN 770	0,2 h	€	0,20	€ 0,04
EQ-03	Equipo	Prensa hidráulica universal Instron	1 h	€	6,12	€ 6,12
EQ-04	Equipo	Horno tubular de alto vacío Carbolite HVT 15-75-450	15 h	€	8,41	€ 126,15
		<i>Total</i>				<i>€ 3.706,10</i>
<b>01.02</b>	<b>Subcapítulo 2</b>	<b>HIP En la Empresa Quintus</b>	<b>1</b>			<b>€ 2.500,00</b>
S-01	Sub contratacion	Prensado Isostático en Caliente en la empresa Quintus Technologies	1 uds	€	2.500,00	€ 2.500,00
		<i>Total</i>				<i>€ 2.500,00</i>
<b>02</b>	<b>Capítulo</b>	<b>Estudio de las aleaciones</b>	<b>1</b>			<b>€ 7.234,35</b>
<b>02.01</b>	<b>Subcapítulo 1</b>	<b>Caracterización estructural</b>	<b>1</b>			<b>€ 1.063,50</b>
M0-01	Mano de obra	Ing Industrial	25 h	€	20,00	€ 500,00
M0-02	Mano de obra	Director de proyecto	10 h	€	30,00	€ 300,00
M0-03	Mano de obra	Técnico de Laboratorio	20 h	€	13,00	€ 260,00
EQ-05	Equipo	Equipo SONELASTIC módulo elástico	2 h	€	1,00	€ 2,00
EQ-06	Equipo	Equipo ensayo Arquímedes	3 h	€	0,50	€ 1,50
		<i>Total</i>				<i>€ 1.063,50</i>
<b>02.01</b>	<b>Subcapítulo 2</b>	<b>Caracterización mecánica</b>	<b>1</b>			<b>€ 1.324,95</b>
M0-01	Mano de obra	Ing Industrial	30 h	€	20,00	€ 600,00
M0-02	Mano de obra	Director de proyecto	7 h	€	30,00	€ 210,00
M0-03	Mano de obra	Técnico de Laboratorio	28 h	€	13,00	€ 364,00
EQ-07	Equipo	Máquina universal de ensayo de flexión	3 h	€	46,80	€ 140,40
EQ-08	Equipo	Máquina metalográfica de corte Struers	5 h	€	2,11	€ 10,55
		<i>Total</i>				<i>€ 1.324,95</i>

## PRESUPUESTO

Código	Tipo	Concepto	Cantidad	Ud.	Precio (€)	Importe (€)
02.03	Subcapítulo 3	Caracterización microestructural	1			€ 1.651,43
M0-01	Mano de obra	Ing Industrial	40 h	€	20,00	€ 800,00
M0-02	Mano de obra	Director de proyecto	10 h	€	30,00	€ 300,00
M0-03	Mano de obra	Técnico de Laboratorio	40 h	€	13,00	€ 520,00
EQ-09	Equipo	Máquina metalográfica de corte Struers	5 h	€	2,11	€ 10,55
EQ-10	Equipo	Embutidora en caliente Labopress-3	5 h	€	1,67	€ 8,35
EQ-11	Equipo	Máquina de desbastar LaboPol-21	6 h	€	1,74	€ 10,44
EQ-12	Equipo	Máquina de pulido LaboPol-5	1 h	€	2,09	€ 2,09
<i>Total</i>						€ 1.651,43
02.04	Subcapítulo 4	Caracterización electroquímica	1			€ 3.194,47
M0-01	Mano de obra	Ing Industrial	40 h	€	20,00	€ 800,00
M0-02	Mano de obra	Director de proyecto	10 h	€	30,00	€ 300,00
M0-03	Mano de obra	Técnico de Laboratorio	35 h	€	13,00	€ 455,00
EQ-13	Equipo	Estufa Selecta	0,27	€	0,27	€ 0,07
EQ-14	Equipo	Potenciostato Metrohm AUTOLAB	2,61	€	2,61	€ 6,81
EQ-15	Equipo	Equipo ICP-OES	17,68	€	17,68	€ 312,58
S-02	Servicio	Análisis liberación de iones ITQ	12 uds	€	110,00	€ 1.320,00
<i>Total</i>						€ 3.194,47
<b>3 Capítulo</b>		<b>Análisis de los resultados y memoria</b>	<b>1</b>			<b>€ 4.600,00</b>
03.01	Subcapítulo 1	Análisis de resultados	1			€ 2.000,00
M0-01	Mano de obra	Ing Industrial	70 h	€	20,00	€ 1.400,00
M0-02	Mano de obra	Director de proyecto	20 h	€	30,00	€ 600,00
<i>Total</i>						€ 2.000,00
03.02	Subcapítulo 2	Redacción y revisión del documento	1			€ 2.600,00
M0-01	Mano de obra	Ing Industrial	100 h	€	20,00	€ 2.000,00
M0-02	Mano de obra	Director de proyecto	20 h	€	30,00	€ 600,00
<i>Total</i>						€ 2.600,00

## PRESUPUESTO

<b>Total Capítulo 1:</b>	<b>Fabricación de las aleaciones pulvimetalúrgicas</b>	<b>€ 6.206,10</b>
Subcapítulo 1	Pesado, mezcla, compactación y sinterizado	€ 3.706,10
Subcapítulo 2	HIP En la Empresa Quintus	€ 2.500,00
<b>Total Capítulo 2:</b>	<b>Estudio de las aleaciones</b>	<b>€ 7.234,35</b>
Subcapítulo 1	Caracterización estructural	€ 1.063,50
Subcapítulo 2	Caracterización mecánica	€ 1.324,95
Subcapítulo 3	Caracterización microestructural	€ 1.651,43
Subcapítulo 4	Caracterización electroquímica	€ 3.194,47
<b>Total Capítulo 3:</b>	<b>Análisis de los resultados y memoria</b>	<b>€ 4.600,00</b>
Subcapítulo 1	Análisis de resultados	€ 2.000,00
Subcapítulo 2	Redacción y revisión del documento	€ 2.600,00
<b>Presupuesto de ejecución material</b>		<b>€ 18.040,45</b>
Gastos generales 13%		€ 2.886,47
Beneficio 6%		€ 1.082,43
<b>Presupuesto de ejecución por contrata</b>		<b>€ 22.009,35</b>
I.V.A. 21%		€ 4.621,96
<b>Presupuesto base de licitación</b>		<b>€ 26.631,31</b>