



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCOLA TÈCNICA
SUPERIOR ENGINYERIA
INDUSTRIAL VALÈNCIA

TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

**ESTUDIO DE LA RESISTENCIA
A LA OXIDACIÓN A ELEVADAS
TEMPERATURAS DE LA
ALEACION BETA Ti-35Nb-6Mo**

AUTOR: Pérez Pastor, Emilio

TUTOR: Amigó Borrás, Vicente

Curso académico 2021-2022

AGRADECIMIENTOS

Lo primero, como siempre, a mis padres. Gracias por darme la oportunidad de estudiar que vosotros no tuvisteis, gracias por vuestro cariño, vuestro empeño y los valores que me habéis transmitido. A mi familia, por estar siempre a mi lado y apoyarme en todas las decisiones sin dudar de mí.

A mi tutor de TFG, Vicente, por haberme dado la oportunidad de realizar este trabajo con él, por estar siempre dispuesto a ayudarme y guiarme, por todo lo que me has enseñado. Gracias también a Montse y Eber, por hacer del laboratorio un lugar más agradable para el trabajo.

A mis amigos, todos ellos, y, en definitiva, a cualquier persona que se ha cruzado en mi camino y me ha ayudado e instruido.

RESUMEN

Palabras clave: Aleaciones de titanio, Ti-35Nb-6Mo, Oxidación, Tratamiento térmico, Exposición a altas temperaturas, Tiempo de oxidación, Ti beta

La resistencia de las aleaciones beta titanio frente a la oxidación a altas temperaturas ha sido estudiada y en el campo de la ingeniería de materiales se han desarrollado nuevas aleaciones de titanio beta cuyo estudio de resistencia a la oxidación es todavía reducido.

Por ello, se pretende en el presente proyecto diseñar un experimento sencillo que permita evaluar el comportamiento frente a la oxidación de la aleación Ti-35Nb-6Mo. Este comportamiento se evaluará mediante la exposición a altas temperaturas y distintos tiempos de exposición, con la intención de simular condiciones de trabajo en posibles aplicaciones.

Los ensayos se realizaron en un horno en el que se sometieron las muestras a 600, 700 y 800°C, pasado un determinado tiempo de oxidación las muestras se extrajeron del horno y se pesaron. Se evaluó el comportamiento de las curvas de oxidación a través de la ganancia de masa por unidad de superficie y, finalmente, se procedió a la caracterización superficial de las muestras a través del estudio de la rugosidad, ángulo de contacto y microscopía electrónica de barrido.

Los resultados muestran que la temperatura de exposición es el factor más determinante en la resistencia frente a la oxidación y que esta influye significativamente en el tamaño de los cristales y en el espesor de la capa de óxido que se forma. El aumento de la temperatura está relacionado directamente con la rugosidad de las muestras y esta a su vez con la mojabilidad.

RESUM

Paraules clau: Aliatges de titani, Ti-35Nb-6Mo, Oxidació, Tractament tèrmic, Exposició a altes temperatures, Temps d'oxidació, Ti beta

La resistència dels aliatges beta titani enfront de l'oxidació a altes temperatures ha sigut estudiada i en el camp de l'enginyeria de materials s'han desenvolupat nous aliatges de titani beta l'estudi de resistència de la qual a l'oxidació és encara reduït.

Per això, es pretén en el present projecte dissenyar un experiment senzill que permeta avaluar el comportament enfront de l'oxidació de l'aliatge Ti-35Nb-6Mo. Aquest comportament s'avaluarà mitjançant l'exposició a altes temperatures i diferents temps d'exposició, amb la intenció de simular condicions de treball en possibles aplicacions.

Els assajos es van realitzar en un forn en el qual es van sotmetre les mostres a 600, 700 i 800 °C, passat un determinat temps d'oxidació les mostres es van extraure del forn i es van pesar. Es va avaluar el comportament de les corbes d'oxidació a través del guany de massa per unitat de superfície i, finalment, es va procedir a la caracterització superficial de les mostres a través de l'estudi de la rugositat, angle de contacte i microscòpia electrònica.

Els resultats mostren que la temperatura d'exposició és el factor més determinant en la resistència enfront de l'oxidació i que aquesta influeix significativament en la grandària dels cristalls i en la grossària de la capa d'òxid que es forma. L'augment de la temperatura està relacionat directament amb la rugositat de les mostres i aquesta al seu torn amb la mojabilidad.

ABSTRACT

Key words: Titanium alloys, Ti-35Nb-6Mo, Oxidation, Heat treatment, High temperature exposure, Oxidation time, beta Ti

The resistance of beta titanium alloys to oxidation at high temperatures has been studied and new beta titanium alloys have been developed in the field of materials engineering whose oxidation resistance study is still limited.

For this reason, it is intended in this project to design a simple experiment that allows evaluating the oxidation behaviour of the Ti-35Nb-6Mo alloy. This behaviour will be evaluated by means of exposure to high temperatures and different exposure times, with the intention of simulating working conditions in possible future applications.

The tests are carried out in a furnace in which the samples were subjected to 600, 700 and 800°C. After a certain oxidation time, the samples were removed from the furnace and weighed. The behaviour of the oxidation curves was evaluated through the mass gain per unit area and, finally, the surface characterisation of the samples was carried out through the study of roughness, water contact angle and scanning electron microscopy.

The results show that the exposure temperature is the most determinant factor in the resistance to oxidation and that it significantly influences the size of the crystals and the thickness of the oxide layer that is formed. The increase in temperature is directly related to the roughness of the samples and this in turn to the wettability

I. MEMORIA

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. MOTIVACIÓN	1
1.2. OBJETIVOS	2
2. ESTADO DE LA TÉCNICA	3
2.1. PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DEL TITANIO.....	3
2.2. ESTRUCTURA CRISTALINA DEL TITANIO	4
2.3. CLASIFICACIÓN ALEACIONES DE TITANIO.....	6
2.3.1. Aleaciones α y casi α	6
2.3.2. Aleaciones α - β	7
2.3.3. Aleaciones β	7
2.4. APLICACIONES ALEACIONES β	8
2.5. APLICACIONES TI-Nb.....	9
2.6. APLICACIONES TI-Mo.....	10
2.7. OXIDACIÓN DEL TITANIO Y SUS ALEACIONES A ALTAS TEMPERATURAS.....	11
2.7.1. Principios de la oxidación en metales.....	11
2.7.2. Formación de capas de óxidos.....	12
2.8. ÓXIDOS DE TITANIO.....	13
2.8.1. Disolución sólida de oxígeno en Titanio.....	14
2.8.2. Monóxido de titanio (TiO).....	14
2.8.3. Sesquióxido de titanio (Ti ₂ O ₃) y series Ti _n O _{2n-1}	15
2.8.4. Dióxido de titanio (TiO ₂).....	15
3. PLANIFICACIÓN DEL TRABAJO	17
3.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA OXIDACIÓN.....	17
3.1.1. Corte.....	17
3.1.2. Desbastado, lavado y secado.....	18

3.1.3. Pesado y etiquetado.....	18
3.1.4. Dimensionado.....	18
3.2. INICIO DE LA OXIDACIÓN Y SEGUIMIENTO.....	18
3.2.1. Preparación de las muestras para oxidación.....	18
3.2.2. Encendido del horno.....	19
3.2.3. Extracción de las muestras, enfriado y pesado.....	19
3.3. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LAS MUESTRAS TRAS OXIDACIÓN	19
3.3.1. Análisis de las curvas de oxidación.....	19
3.3.2. Análisis por microscopía electrónica de barrido.....	19
3.3.3. Análisis por perfilometría óptica.....	20
3.3.4. Análisis por ángulo de contacto.....	20
4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	22
4.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA OXIDACIÓN.....	24
4.1.1. Corte.....	24
4.1.2. Desbastado, lavado y secado.....	26
4.1.3. Pesado y etiquetado.....	27
4.1.4. Dimensionado.....	27
4.2. INICIO DE LA OXIDACIÓN Y RETIRADA DE LAS MUESTRAS	28
4.2.1. Preparación de las muestras para oxidar.....	28
4.2.2. Encendido del horno.....	28
4.2.3. Extracción de las muestras, enfriado y pesado.....	29
4.3. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LAS MUESTRAS TRAS OXIDACIÓN	29
4.3.1. Análisis por perfilometría óptica.....	29
4.3.2. Análisis por ángulo de contacto.....	30
4.3.3. Análisis por microscopía electrónica de barrido.....	31
5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....	33

5.1. ESTUDIO DE LA RESISTENCIA FRENTE A LA OXIDACIÓN.....	33
5.1.1. Análisis curvas de oxidación.....	33
5.1.2. Análisis estadístico de las muestras.....	36
5.2. ANÁLISIS SUPERFICIAL TRAS OXIDACIÓN.....	41
5.2.1. Microscopía electrónica de barrido.....	41
5.2.2. Estudio perfilométrico.....	58
5.2.3. Estudio ángulo de contacto.....	65
6. CONCLUSIONES.....	69
7. FUTUROS TRABAJOS.....	70
8. BIBLIOGRAFÍA.....	71

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4.1. Características de la aleación Ti-35Nb-6Mo.....	22
Tabla 4.2. Muestras de la aleación antes de someterse a oxidación 600°C.....	25
Tabla 4.3. Muestras de la aleación antes de someterse a oxidación 700°C.....	25
Tabla 4.4. Muestras de la aleación antes de someterse a oxidación 800°C.....	26
Tabla 5.1. Valores del INC/S para todas las muestras.....	33
Tabla 5.2. Análisis estadístico de las muestras a 600°C.....	36
Tabla 5.3. Análisis estadístico de las muestras a 700°C.....	38
Tabla 5.4. Análisis estadístico de las muestras a 800°C.....	39
Tabla 5.5. Resultados obtenidos por FIB a 700°C.....	42
Tabla 5.6. Resultados obtenidos por FIB a 800°C.....	47
Tabla 5.7. Parámetros de rugosidad de las muestras de Ti35Nb6Mo a 600°C en función del tiempo (horas).....	59
Tabla 5.8. Parámetros de rugosidad de las muestras de Ti35Nb6Mo a 700°C en función del tiempo (horas).....	59
Tabla 5.9. Parámetros de rugosidad de las muestras de Ti35Nb6Mo a 700°C en función del tiempo (horas).....	59
Tabla 5.10. Resultados de rugosidad obtenidos para muestras antes de oxidación.....	63
Tabla 5.11. Media del Ángulo de contacto en función del tiempo y la temperatura para las muestras de la aleación Ti35Nb6Mo más desviación estándar de cada muestra.....	66
Tabla 5.12. Media del incremento del Ángulo de contacto en función del tiempo y la temperatura para las muestras de la aleación Ti35Nb6Mo.....	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Estructura cristalina del Titanio: (A) Titanio α : estructura hexagonal compacta; (B) Titanio β : estructura cúbica centrada en el cuerpo (Stanford y Bate, 2004).....	4
Figura 2.2. Esquema de los diagramas de fase según el elemento aleante.....	6
Figura 2.3. Diagrama de equilibrio Ti-Mo (Davis, 1992).....	10
Figura 2.4. Representación temporal de la formación de óxido según la ley.....	11
Figura 2.5. Diagramas de fases del sistema binario Ti-O (Wahlbeck y Gilles, 1966).....	13
Figura 2.6. Efecto de la Temperatura y tiempo en la difusividad del oxígeno en el Titanio.....	14
Figura 2.7. Estructura cristalina del Rutilo y la Anatasa.....	16
Figura 3.1. Planificación del trabajo.....	17
Figura 3.2. Hidrofobicidad/Hidrofilicidad de los materiales según el ángulo de contacto con una gota de agua.....	20
Figura 4.1. Difracción Rayos X muestra de Ti-35Nb-6Mo.....	23
Figura 4.2. Difracción Rayos X muestra de Ti-35Nb-6Mo.....	23
Figura 4.3. Imagen de la máquina de corte Struers Secotom-15.....	24
Figura 4.4. Imagen de la máquina de desbastado GP-1B Grinder Polisher.....	26
Figura 4.5. Imagen de la balanza analítica KERN ABJ-NM/ABS-N.....	27
Figura 4.6. Disposición de las muestras en la placa cerámica dentro del horno.....	28
Figura 4.7. Horno empleado para la oxidación.....	28
Figura 4.8. Equipo de medición de ángulo de contacto Drop Shape Analyzers ADVANCED KRUSS.....	31
Figura 4.9. Ejemplo de funcionamiento Focus Ion Beam.....	32
Figura 5.1. Incremento de masa vs tiempo de oxidación a 600°C.....	34
Figura 5.2. Incremento de masa vs tiempo de oxidación a 700°C.....	34
Figura 5.3. Incremento de masa vs tiempo de oxidación a 800°C.....	35
Figura 5.4. Incremento de masa vs tiempo de oxidación a 600, 700 y 800°C.....	35
Figura 5.5. Incremento de masa vs tiempo de oxidación a 600°C.....	37
Figura 5.6. Incremento de masa vs tiempo de oxidación a 600°C durante 48h.....	37

Figura 5.7. Incremento de masa vs tiempo de oxidación a 700°C eliminando el último tiempo, cinética logarítmica.....	38
Figura 5.8. Incremento de masa vs tiempo de oxidación a 800°C.....	39
Figura 5.9. Incremento de masa vs tiempo de oxidación a 600, 700 y 800°C a 8 horas de oxidación.....	40
Figura 5.10. Superficie de la aleación Ti-35Nb-6Mo a 5800 aumentos y detector BSE después de aplicar FIB. 30 minutos y 700°C.....	43
Figura 5.11. Superficie de la aleación Ti-35Nb-6Mo a 7000 aumentos y detector BSE después de aplicar FIB. 2 horas y 700°C.....	44
Figura 5.12. Superficie de la aleación Ti-35Nb-6Mo a 7000 aumentos y detector BSE después de aplicar FIB. 24 horas y 700°C.....	45
Figura 5.13. Superficie de la aleación Ti-35Nb-6Mo a 7000 aumentos y detector BSE después de aplicar FIB. 48 horas y 700°C.....	45
Figura 5.14. Aleación Ti-35Nb-6Mo tras 24 horas de oxidación a 700°C.....	46
Figura 5.15. Superficie de la aleación Ti-35Nb-6Mo a 7000 aumentos y detector BSE después de aplicar FIB. 1 horas y 800°C.....	48
Figura 5.16. Superficie de la aleación Ti-35Nb-6Mo a 7000 aumentos y detector BSE después de aplicar FIB. 2 horas y 800°C.....	48
Figura 5.17. Superficie de la aleación Ti-35Nb-6Mo a 7000 aumentos y detector BSE después de aplicar FIB. 4 horas y 800°C.....	49
Figura 5.18. Aleación Ti-35Nb-6Mo tras 8, 24, 48 y 72 horas de oxidación a 800°C respectivamente.....	50
Figura 5.19. Superficie de la aleación Ti-35Nb-6Mo a 2500 y 500 aumentos y detector BSE después de aplicar FIB. 24 horas y 600°C.....	51
Figura 5.20. Superficie de la aleación Ti-35Nb-6Mo a 2500 y 500 aumentos y detector BSE después de aplicar FIB. 72 horas y 600°C.....	51
Figura 5.21. Superficie de la aleación Ti-35Nb-6Mo a 2500 aumentos y detector BSE. 24 horas y 700°C.....	52
Figura 5.22. Superficie de la aleación Ti-35Nb-6Mo a 10000 aumentos y detector BSE. 72 horas y 700°C.....	52
Figura 5.23. Superficie de la aleación Ti-35Nb-6Mo a 10000 aumentos y detector BSE. 4 horas y 800°C.....	53

Figura 5.24. Superficie de la aleación Ti-35Nb-6Mo a 10000 aumentos y detector BSE. 72 horas y 800°C.....	53
Figura 5.25. Superficie de la aleación Ti-35Nb-6Mo a 10000 aumentos y detector BSE. 8 horas y 800°C.....	54
Figura 5.26. Superficie de la aleación Ti-35Nb-6Mo a 25000 aumentos y detector BSE. 8 horas y a A) 600°C; B) 700°C; C) 800°C y D) 800°C aumentado respectivamente.....	55
Figura 5.27. Superficie de la aleación Ti-35Nb-6Mo a 25000 aumentos y detector BSE. 48 horas y a A) 600°C; B) 700°C; C) 800°C.....	56
Figura 5.28. Imagen obtenida mediante PROFIL 3D.....	58
Figura 5.29. Evolución de Sa y Sq en función del tiempo de oxidación a 600°C.....	60
Figura 5.30. Evolución de Sa y Sq en función del tiempo de oxidación a 700°C.....	60
Figura 5.31. Evolución de Sa y Sq en función del tiempo de oxidación a 800°C.....	61
Figura 5.32. Evolución de Sa en función del tiempo de oxidación a 600, 700 y 800°C.....	61
Figura 5.33. Evolución de Sp en función del tiempo de oxidación a 600, 700 y 800°C.....	62
Figura 5.34. Evolución de Sa en función del tiempo de oxidación a 600, 700 y 800°C para las primeras 4 horas.....	63
Figura 5.35. Evolución de Sp en función del tiempo de oxidación a 600, 700 y 800°C para las primeras 4 horas.....	64
Figura 5.36. Imagen de gota de agua adhiriéndose a la superficie de la muestra de Ti-35Nb-6Mo tras someterse a oxidación.....	65
Figura 5.37. Evolución del ángulo de contacto en función del tiempo de oxidación y la temperatura. Representación de los datos presentado en TABLA 5.11.....	66
Figura 5.38. Evolución del incremento del ángulo de contacto en función de la temperatura y el tiempo de oxidación. Representación de los datos presentado en TABLA 5.12.....	68

1. INTRODUCCIÓN

1.1 MOTIVACIÓN

En las áreas tradicionales de la industria química se viene produciendo en las últimas décadas un crecimiento en el uso de titanio comercialmente puro y de sus aleaciones, debido a sus excelentes propiedades, especialmente por la combinación entre alta resistencia mecánica y baja densidad, junto con una alta flexibilidad y, sobre todo, una alta resistencia a la oxidación y corrosión en ambientes extremos y adversos

Sin embargo, pese a las características especiales que posee el titanio y sus aleaciones, y que lo diferencian del resto de materiales de la competencia, tiene un coste relativamente alto, por lo que para minimizar el problema de su coste inherente se deben aprovechar dichas propiedades de la forma óptima posible. Todo esto explica su presencia en equipos e instalaciones que se encuentran expuestos a altas temperaturas, como componentes del sector aeronáutico, generación de energía y extracción petrolífera.

Por esto, la búsqueda de nuevas aleaciones de titanio tiene como objetivo aumentar la resistencia a la oxidación, para así minimizar los daños materiales y, por lo tanto, disminuir los costes ocasionados por la oxidación. Una de las aleaciones más idóneas para estos entornos es el Ti-35Nb-6Mo, una aleación β actualmente en desarrollo, por lo que se pretende colaborar al desarrollo tecnológico en el campo de ingeniería de materiales de la mejor forma posible.

La motivación del presente proyecto es estudiar cómo la oxidación afecta en los cambios de masa de la aleación Ti-35Nb-6Mo tras someterse a diferentes temperaturas de exposición., relacionando los cambios de masa producidos con propiedades tales como la microestructura, rugosidad y mojabilidad caracterizadas mediante el uso de sus respectivos equipos el laboratorio.

1.2 OBJETIVOS

El principal objetivo de este proyecto es estudiar la resistencia frente a la oxidación de la aleación beta de titanio Ti-35Nb-6Mo mediante tratamiento térmico tras someterla a temperaturas altas de 600,700 y 800°C, para su posible aplicación posterior en la industria química, aeronáutica o cualquiera que fuere.

Para lograr dicho objetivo, se deberán seguir una serie de objetivos secundarios que permitan caracterizar dicha aleación tras someterse a altas temperaturas, dichos objetivos secundarios son los siguientes:

- Estudiar la resistencia frente a la oxidación de la aleación a 600,700 y 800°C con influencia del tiempo, mediante el análisis de los incrementos de masa producidos durante ese tiempo de exposición con el objetivo de desarrollar las curvas de oxidación que nos permitan determinar la cinética de oxidación.
- Analizar el efecto de la oxidación en las superficies de las muestras, mediante la medición de parámetros relacionados con la rugosidad y la medición del ángulo de contacto, así como llevar a cabo un análisis por microscopía electrónica de barrido, que permitan visualizar la microestructura y la formación de una capa de óxido estable, interesando especialmente el TiO_2
- Estudiar la relación existente entre la microestructura, rugosidad y mojabilidad para las muestras sometidas a oxidación a distintas temperaturas y tiempos.
- Determinar si los equipos y estudios realizados ofrecen información relevante en el estudio de la resistencia frente a la oxidación.

2. ESTADO DE LA TÉCNICA

2.1. EL TITANIO Y SUS PROPIEDADES

El titanio es un metal de transición con número atómico $Z=22$, su peso atómico es de 47.88g/mol y presenta una configuración electrónica que se corresponde con $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$. La capa d incompleta es la responsable de la reactividad del titanio, ya que ofrece la posibilidad de adoptar las valencias +2, +3 y +4. El titanio ocupa el noveno lugar entre los elementos más abundantes de la corteza terrestre y es el cuarto elemento más empleado por la industria global por detrás del Al, Fe y Mg. El titanio se encuentra muy diseminado en la Tierra en forma de dióxidos de titanio y diversas clases de titanatos en minerales como la ilmenita, la anosovita, el rutilo y la pseudobrookita. Las menas que contienen minerales de titanio están ampliamente distribuidas y son muchos los países que poseen depósitos explotables (Albert *et al.*, 1963).

Otros minerales que aparecen junto al rutilo son la anatasa y la brookita, ambas TiO_2 tetragonal y romboédrico, respectivamente, siendo el rutilo el más abundante de todos. Aunque todos estos minerales se encuentran muy dispersos, los depósitos de importancia comercial, es decir, con una gran concentración de titanio, son pocos y están limitados a ciertas localidades de Canadá, Estados Unidos, América del Sur, Noruega y sur de Australia.

Actualmente, el método que se sigue empleando para emplear titanio metálico a partir del mineral natural recibe el nombre de método Kroll. Este método consiste, resumidamente, en la cloración de las menas de ilmenita o rutilo para formar tetracloruro de titanio (TiCl_4) y, posteriormente, la reducción de éste mediante magnesio fundido en una atmósfera de argón para evitar la oxidación. Debido a las dificultades de extracción y transformación, el titanio metálico resulta caro comparado con otros metales de uso más extendido. Sin embargo, sus excelentes propiedades mecánicas lo convierten en uno de los metales más atractivos en un gran número de aplicaciones industriales, es por esto, por lo que el titanio es un mineral que debe ser ampliamente estudiado.

El titanio en estado metálico es un material alotrópico, es decir, puede existir en más de una forma cristalográfica. A temperatura ambiente presenta una estructura hexagonal compacta (fase α) cuya densidad es de 4.5 g/cm^3 . Sin embargo, a temperaturas superiores a $885 \text{ }^\circ\text{C}$ sufre una transformación reversible a la estructura cúbica centrada en el cuerpo (fase β) con una densidad de 4.4 g/cm^3 .

En estado puro, el titanio presenta una resistividad eléctrica en el rango $0.4 - 0.6 \mu\Omega\text{m}$, un valor bajo comparado con el de otros metales. En cuanto a sus propiedades térmicas, el calor específico a presión constante es de $0.528 \text{ J/g}^\circ\text{C}$, la conductividad térmica es de $17 \text{ W/m}^\circ\text{C}$, el calor latente de fusión es de 435.4 J/g , la temperatura de fusión, de 1670°C y, por último, la de ebullición, de 3260°C (Albert *et al.*, 1963). El titanio puro es un material rígido y dúctil, que presenta un gran módulo de elasticidad (108 GPa) y una elevada resistencia a la tracción (103 MPa), además de ser muy tenaz. Sin embargo, adolece de una baja resistencia al desgaste debido al bajo valor de la relación de los parámetros de red c/a (1.59) típico de las estructuras hcp. Por

este motivo, el titanio comercialmente puro (cp) consiste en titanio del 98.635-99.500% de pureza al que se le añaden impurezas intersticiales de C, H, O, N, Fe y otras que disminuyen su reactividad y, además, incrementan la relación c/a , mejorando así sus propiedades mecánicas.

2.2 ESTRUCTURA CRISTALINA DEL TITANIO

El titanio es el único metal ligero que presenta dimorfismo, ya que presenta una transformación alotrópica en estado puro a una temperatura de 885°C (1625 °F), esto significa, que para bajas temperaturas existe una estructura cristalina hexagonal compacta (hcp) identificada con la fase alfa, y para temperaturas superiores a 885°C, conocida como Beta transus, y comprendida por debajo del punto de fusión, existe una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (bcc).

Los átomos en la estructura bcc no están tan empaquetados como en la hcp. Esto es debido a que cuando se produce la transformación alfa-Beta el titanio puro se experimenta una expansión en el volumen, lo que conlleva en un descenso de la densidad a medida que aumentamos la T^a .

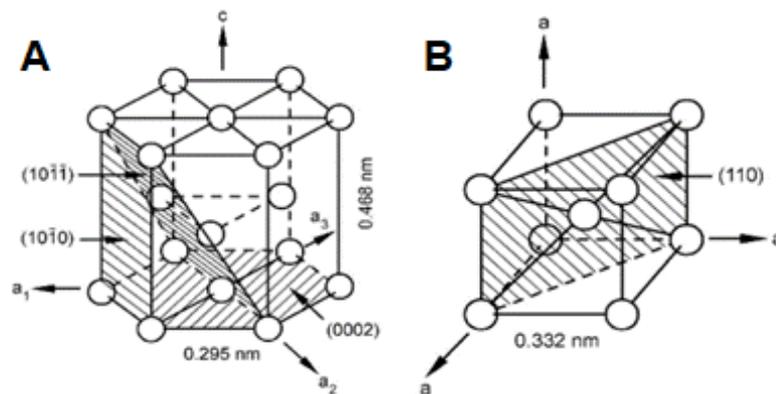


Figura 2.1. Estructura cristalina del Titanio: A) Titanio α : estructura hexagonal compacta; B) Titanio β : estructura cúbica centrada en el cuerpo (Lutjering y Williams, 2007).

- a) Estructura cristalina hexagonal compacta o HCP (Figura 3.3 a), identificada como alfa. En esta estructura las direcciones de máximo empaquetamiento son $\langle 1\ 1\ \underline{2}\ 0 \rangle$. El parámetro de red a representa la mínima distancia recorrida y tiene un valor de a (0.295 nm), mientras que c representa la altura, y tiene un valor de c (0.468 nm). El ratio c/a ideal para una estructura HCP es de 1.633, sin embargo, el ratio de la estructura hcp para el titanio es de 1.5873, levemente por debajo del ideal pero más cerca que por ejemplo el berilio, que tiene un ratio de 1.568, siendo el metal menos dúctil (Froes, 2015; Reed-Hill *et al.*, 1973).

- b) Estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo o BCC (Figura 3.3 b), identificada como Beta. Esta estructura es bastante más sencilla y empaquetada que la HCP. Presenta el plano (1 1 0) que es uno de los seis planos que conforman los planos de empaquetamiento máximo. Las direcciones de máximo empaquetamiento son las cuatro direcciones $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$. Su parámetro de red es a (0.332 nm)

Esta transformación alotrópica propicia la obtención de aleaciones con microestructuras del tipo α , $\alpha - \beta$ o β dependiendo del tipo de elementos aleantes que se añadan. Las propiedades físicas y mecánicas cambian en función del tipo de estructura que presenta la aleación, es por esto, que resulta de vital importancia conocer cómo afectan los elementos aleantes a nuestro sistema en función de las propiedades que queramos conseguir con nuestro material. Estos elementos son los encargados de modificar la temperatura de transformación alotrópica y se clasifican en los siguientes 3 grupos:

1. **Elementos α –estabilizadores:** Existen algunos elementos que al ser añadidos al titanio incrementan la temperatura a la cual la fase alfa (hcp) puede existir, estos elementos se disuelven preferentemente en la fase alfa y se conocen como α -estabilizadores. (Al, Ga, O, N, C, La, Ge).
2. **Elementos β –Estabilizadores:** A diferencia de los α -estabilizadores, estos elementos disminuyen la temperatura de transición β -transus y estabilizan la fase β a temperaturas menores. estos elementos se clasifican en 2 grupos:

2.1 β –Isomorphous: Son los elementos que al añadirse al Ti conforman un sistema binario integrado únicamente por estructuras cúbicas centradas en el cuerpo (BCC). Uno de los elementos más representativos es el Niobio, junto con el Molibdeno y el Vanadio. (Nb, Mo, V, Ta)

2.2 β –Eutectoides: tanto la fase alfa como la beta pueden coexistir para el rango de temperaturas donde se usan la mayoría de las aleaciones de titanio (hasta los 600°C), aunque esto siempre depende del contenido de aleante que tenga. A 600°C ambas fases coexisten para un intervalo de [2-7]wt Nb mientras que para 800°C se extiende a [4-28] %Nb. Además, existen algunos elementos que pueden formar sistemas beta eutectoides, como por ejemplo el Hierro, el Cromo y el manganeso. (Fe, Mn, Cr).

Los elementos con un punto de T^a de transformación eutéctico alto se transforman rápidamente, por lo que adoptan el nombre de rápidos eutécticos, un ejemplo de estos son: Si, Ni, Co, Ag, Au.

3. **Elementos Neutralizadores:** No afectan a la temperatura, como zirconio (Zr) o estaño (Sn) aunque en ocasiones en función de su concentración sí que pueden modificarla. Se emplean fundamentalmente para aumentar la resistencia a la tracción y disminuir la deformación plástica.

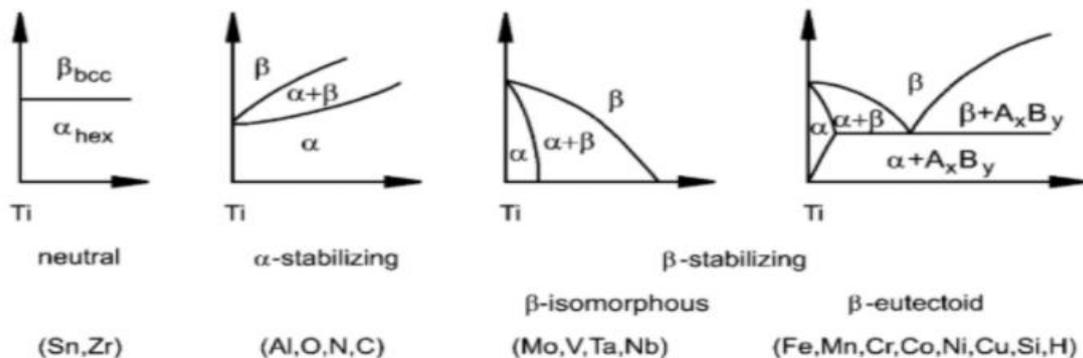


Figura 2.2 Esquema de los diagramas de fase según el elemento aleante (Leyens y Peters, 2003).

2.3 CLASIFICACIÓN ALEACIONES DE TITANIO

Las aleaciones de titanio se pueden clasificar en 3 grandes grupos en función de las fases presentes, distinguimos las aleaciones α y casi- α , las aleaciones $\alpha - \beta$ y las aleaciones β dentro de la cual está comprendida la aleación Ti35Nb6Mo que es la que ocupa especial interés en este trabajo. Además de estas aleaciones en las últimas décadas se están desarrollando las aleaciones avanzadas α , las cuales son aleaciones Ti-Al que presentan excelente resistencia a la oxidación y relativamente peso ligero.

2.3.1 Aleaciones α y casi- α

elementos neutros como el zirconio y el estaño. Estos elementos se añaden al titanio para mejorar sus propiedades. También se pueden encontrar pequeños contenidos de β -estabilizadores (1% Mo, o 1% V ej: Ti-8Al-1Mo-1V) que mejoran la resistencia. Además de estos estabilizadores muchas de estas aleaciones presentan contenidos de Silicio (eutectico activo) sobre el 0.1%, ya que mejoran creep strength.

Las aleaciones alfa y casi-alfa destacan por ser insensibles ante los tratamientos térmicos, por lo que encuentran aplicación en procesos que requieren alta T^a como la industria aeronáutica y

aeroespacial como componentes del motor. Estas aleaciones también presentan buena soldabilidad, fabricabilidad, buena-media fluencia y, especialmente a bajas temperaturas, buena resistencia a la fractura y lenta tasa de crecimiento de grietas por fatiga.

El elemento alfégeno más empleado comercialmente es el aluminio, concretamente en la síntesis de la aleación Ti6Al4V, ocupando entre el 45-60% de la producción global.

2.3.2 Aleaciones $\alpha - \beta$

Este grupo es el más extenso de las aleaciones del titanio, en este grupo pueden coexistir las fases HCP y BCC a temperatura ambiente. Estas aleaciones, en cierto punto, combinan las propiedades de las aleaciones alfa y beta.

La presencia de los elementos alfégenos como el Al confieren mayor resistencia a la tracción, destaca también la resistencia a los tratamientos térmicos, esta respuesta se logra alternando tanto la composición de las fases como las cantidades de alfa-beta. La presencia de elementos B-isomorfos ayuda a estabilizar las propiedades tras la exposición a altas temperaturas y estrés mecánico. En general, este tipo de aleaciones muestran buena soldabilidad y estabilidad térmica (contenido bajo en active-eutectoid), buenas características al ensayo de fatiga y dureza. También presentan mala soldabilidad y una tasa de crecimiento de grietas por fatiga baja. A diferencia de las aleaciones alfa, estas si presentan respuesta ante los tratamientos térmicos, por lo que se puede modificar sus propiedades mecánicas mediante tratamientos de envejecimiento y solubilización.

2.3.3 Aleaciones β

Las aleaciones de titanio beta son aquellas que presentan mayor contenido de elementos estabilizadores de la fase B, y por lo consiguiente, menor concentración de elementos alfégenos que las aleaciones alfa- beta. Son el grupo más reducido y pueden obtener una estructura metaestable (formada principalmente por titanio beta puro y elementos betágenos como el V, Mo, Cr, C u H) mediante enfriamiento en aire o temple dependiendo del espesor.

Las aleaciones beta pueden presentar una fase beta metaestable completamente retenida cuando se enfrían gracias a que poseen muy buena templabilidad, se usan también en aplicaciones donde se requiere una gran resistencia a la corrosión y se procesan de manera óptima mediante conformación por deformación plástica. Pueden endurecerse hasta grandes niveles de resistencia mecánica. Debido a su bajo módulo de la elasticidad, son de especial interés en el ámbito de la biomedicina ya que consiguen evitar el apantallamiento de tensiones de la prótesis, consolidando la integridad del tejido óseo.

Existen dos tipos de aleaciones beta en función del contenido de elementos betágenos que presenten. Así pues, aquellas que contengan un porcentaje comprendido entre un 10-15%

generarán una fase metaestable mientras que para porcentajes superiores a un 30% la fase beta se retiene de forma estable a T^a ambiente.

Las aleaciones metaestables presentan excelente conformabilidad a temperatura ambiente, aunque sus resistencias son relativamente bajas. Las aleaciones estables se asemejan a los metales refractarios gracias a su alta densidad y su baja ductilidad (Bogni, 2006).

Las aleaciones β tienen la capacidad de ser tratadas térmicamente hasta altos niveles de dureza, presentan una excelente fabricabilidad y resistencia a la tracción hasta los 370°C, también presentan buena soldabilidad y baja tasa de crecimiento de grietas por fatiga. Presenta escasa resistencia a la fluencia por encima de los 370°C y su ductilidad está beneficiada por la presencia de elementos beta-estabilizadores retenidos en la estructura BCC.

2.4 APLICACIONES DE LAS ALEACIONES β DEL TITANIO

Numerosas son las aplicaciones en las que se encuentran presentes las aleaciones beta de titanio, entre ellas, destacando especialmente en el sector de la biomedicina y en el sector aeronáutico.

En el sector aeronáutico, la primera aleación beta más importante fue usada por su buena estabilidad térmica, esta aleación, la Ti-13V-11Cr-3Al se emplea hoy en día para fabricar muelles. Otras aleaciones como la Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn se ha empleado para la producción de láminas o piezas de forma rectangular, gracias a su buena conformabilidad en frío. La aleación Ti-10V-2Fe-3Al se emplea en el tren de aterrizaje ya que elimina la formación de grietas por corrosión bajo tensión y permite la reducción del peso, esta última aleación, encuentra principalmente su nicho en la fabricación de helicópteros, gracias a la combinación entre baja rigidez y buena resistencia a la fatiga y fractura. Para exposiciones a alta temperatura, en el intervalo 480-565°C, se emplea la aleación Ti-15Mo-2.7Nb-3Al, más comúnmente conocida como BETA 21S.

En el sector biomédico, las aleaciones de titanio resultan muy atractivas para aplicaciones como implantes, ya sean tanto dentales como ortopédicos, gracias a la excelente combinación que otorgan: Resistencia a la corrosión, buena resistencia a la fatiga, bajo módulo elástico (siendo este el más parecido posible al hueso humano variando en torno a 10-30 GPa (Oh *et al.*, 2003) buena osteointegración, biocompatibilidad y baja densidad (Froes, 2006; Imán *et al.*, 2010). Una de las aleaciones con mayor biocompatibilidad y un módulo de elasticidad muy bajo de en torno a 55 GPa es la Ti-35Nb-7Zr-5Ta (Taddei *et al.*, 1996), obtenida por vía pulvimetalúrgica (al igual que la nuestra, compartiendo método de formación y proporción en peso de Niobio).

Las aleaciones β de titanio también han sido usadas en otros campos como por ejemplo el de la generación de energía, gracias principalmente a su gran resistencia a la corrosión resultan útiles en los álabes de las turbinas, para mejorar la eficiencia se desarrollaron aleaciones como la Ti-

15Mo-5Zr, la Ti-17 y la Ti-10V-2Fe-3Al para aumentar la longitud del álabe y de esta forma aumenta el trabajo generado por la expansión del vapor (Yamada, 1996).

Las aleaciones beta de titanio también encuentran aplicaciones marinas, entre las que destaca su uso en plataformas petrolíferas de alta mar, concretamente, como elementos de formación de las juntas de unión, tuberías ascendentes en pozos de petróleo y condensadores refrigerados por agua de mar. Todos estos usos, gracias a su resistencia a la corrosión/erosión y a su eficiencia de transferencia de calor, la cual se mejora al aumentar los índices de flujo y la turbulencia (Froes y Yu, 2003; Froes y Nisshimura, 2007). También forman parte de las válvulas y bombas hidráulicas y más elementos de embarcación, su bajo peso proporciona una mayor carga útil.

Existen más aplicaciones, las aleaciones β también pueden usarse en torres de destilación de gran capacidad. Gracias al efecto memoria de forma, tras sufrir una deformación plástica tienen la habilidad de volver a la posición original, por la que pueden usarse en dispositivos superplásticos. Dentro de este grupo destaca la aleación Ti-Ni empleada en el “Stent” cardiovascular autoexpansible (Verné, 2007). Otras aleaciones como la Nb-47Ti (Lütjering y Williams, 2003) exhiben a baja T^a el fenómeno de superconducción.

Por último, destacar que también encuentra uso en el sector alimentario, puesto que está presente en mezcladores y contenedores por su buena resistencia frente a ácidos orgánicos, además, se puede encontrar en material deportivo como palos de golf, bombonas de oxígeno de inmersión y bicicleta entre otros.

2.5 ALEACIONES TI-Nb

Como se ha comentado anteriormente, las aleaciones tipo β de titanio son las más versátiles dentro de todo el conjunto de aleaciones de titanio, destacando especialmente su uso en biomedicina, gracias a su combinación de biocompatibilidad, bajo módulo elástico, resistencia a la corrosión, baja densidad, buena resistencia a la fatiga y tenacidad, lo que las hace idóneas para implantes quirúrgicos, como prótesis artificiales para las articulaciones, “stents” cardiovasculares, válvulas cardiacas, implantes dentales, gafas y sillas de rueda.

Debido a estas aplicaciones, se empezó a especular con el uso del Niobio y otros metales como el Molibdeno y el tántalo, que presentan comportamiento no tóxico. La introducción del Nb sustituye al Ti-6Al-4V ya que cuando se trabaja con altos niveles de Niobio, además de ser estabilizador de la fase β , aumenta su resistencia a la fractura, resistencia a la corrosión y disminuye el módulo elástico, acercándolo más al del cuerpo humano (10-30 GPa) (He y Hagiwara, 2006), por lo que también aumenta la biocompatibilidad y la osteointegración, siendo un elemento crucial en el ámbito biomédico.

Estudios realizados con anterioridad demuestran que el Niobio se comporta como afinador de grano, siendo más influyente la mera presencia del niobio que el tamaño de grano. Se observa también que para un contenido del 35% en Nb si existe difusión completa al mismo tiempo que una estructura beta predominante, lo que no ocurre para el 40%, donde se aprecia una falta de difusión (Benavente-Martínez *et al.*, 2010).

2.6 ALEACIONES Ti-Mo

Las aleaciones Ti-Mo son uno de los grupos de aleaciones más importantes y conocidas dentro de las aleaciones beta de titanio. El molibdeno es un elemento β -estabilizante. Presenta cierto grado de toxicidad y es un elemento altamente betágeno ya que con poca cantidad logra disminuir la T^a de transición y estabilizar la estructura BCC. Tal y como se observa en la fórmula de Molchanova:

$$[\text{Mo}]_{\text{eq}} = [\text{Mo}] + 0.2[\text{Ta}] + 0.28[\text{Nb}] + 0.4[\text{W}] + 0.67[\text{V}] + 1.25[\text{Cr}] + 1.25[\text{Ni}] + 1.7[\text{Mn}] + 1.7[\text{Co}] + 2.5[\text{Fe}]$$

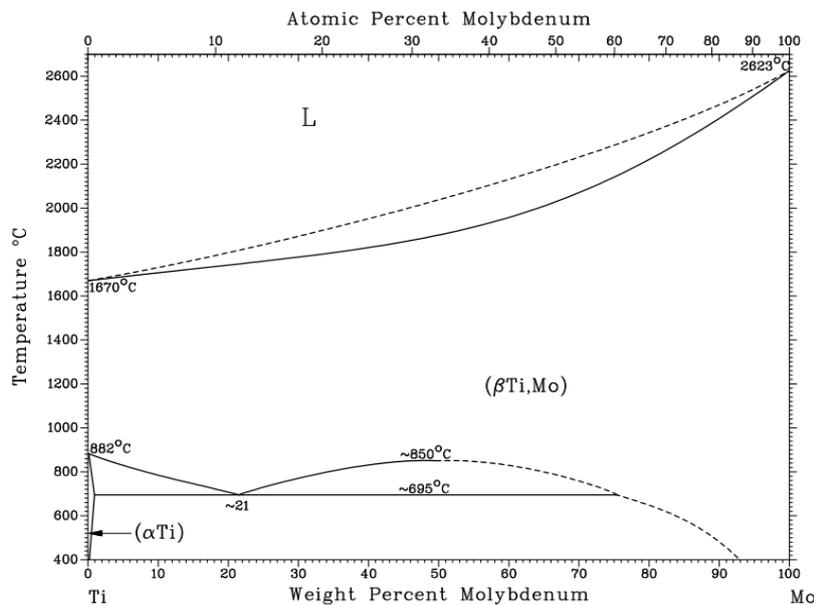


Figura 2.3 Diagrama de equilibrio Ti-Mo (Davis, 1992).

Tal y como puede observarse de la figura 2.3. estos sistemas presentan absoluta solubilidad de la fase sólida, ya que pueden formar una solución sólida beta sobre todo el intervalo, dejando la fase alfa para valores de %Mo muy bajos. De manera análoga al apartado anterior, evidencias demuestran una disminución de la microdureza a medida que se aumenta el contenido en Molibdeno y disminuye el tamaño de grano, afirmando, como en el caso anterior que la influencia en molibdeno es más importante que la del tamaño de grano (Benavente-Martínez *et al.*, 2010).

Otro estudio realizado sobre el contenido de Molibdeno y sus propiedades arrojó los siguientes resultados: Para todas las aleaciones estudiadas, la que poseía el módulo de Young más bajo era la Ti-6Mo (composición del borde α'/α''), además, se observó que para el 6% Mo el módulo de Young apenas cambiaba al ser sometido a deformación plástica (Takemoto, *et al.*, 2009).

2.7. OXIDACIÓN DEL TITANIO Y SUS ALEACIONES A ALTAS TEMPERATURAS

2.7.1 Principios de la oxidación en metales

Todos los materiales metálicos sufren una degradación con el paso del tiempo debido al contacto con oxígeno y/u otros ambientes oxidantes. La inestabilidad del metal puede no ser muy importante a temperatura ambiente debido a que tienen una baja tasa de reacción, sin embargo, a altas temperaturas el efecto de la oxidación aumenta significativamente, formando una capa de óxido. Por lo que hace que sea un tema muy importante cuando el metal tenga una aplicación a altas temperaturas. De esta forma es necesario conocer los mecanismos de oxidación del proceso, así como la velocidad de degradación para saber de qué parámetros depende (Callister, 1996).

La tasa de reacción y la cinética para metales se conoce que son dependientes de la temperatura, la presión de oxígeno, el tiempo de reacción, además son también influyentes aspectos como la preparación y post-tratamiento del metal. De forma general, la oxidación del titanio y sus aleaciones pueden seguir tres leyes de oxidación: logarítmica, parabólica y lineal, así como una combinación de las anteriores en función del tramo. En la Figura 4.3 se muestran las cinéticas de oxidación:

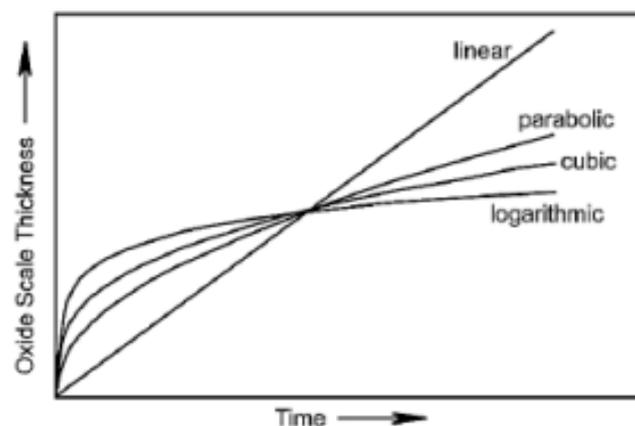


Figura 2.4. Representación temporal de la formación de óxido según la ley (Sefer, 2016).

Para poder observar que ley de oxidación sigue la aleación Ti-35Nb6Mo cuando se somete a elevada temperatura hay que recurrir al uso de la termogravimetría, que consiste en pesar la muestra antes y después del tratamiento térmico y ver el incremento de masa por superficie. La curva que se obtiene seguirá la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^n = k_n * t \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

En la ecuación 2.1 ΔW es el incremento de peso, A es el área de la superficie del metal, k_n es la constante de velocidad y t el tiempo de oxidación. N es el parámetro que nos indica si estamos en ley lineal (n=1), parabólica (n=2) y cúbica (n=3).

2.7.2 Formación de capas de óxido

Cuando un metal entra en contacto con el oxígeno la superficie del metal interactúa con el oxígeno a través de una serie de mecanismos de formación de la capa de óxido. El proceso de formación del óxido puede definirse generalmente mediante tres pasos:

El primer paso en la formación de un óxido es la absorción del oxígeno, esta adsorción puede darse por dos métodos. Por un lado, la Fisisorción, hace alusión a las fuerzas atractivas de Van der Waals en cualquier tipo de superficie expuesta al ambiente. Por otro lado, la Quimisorción necesita de la interacción fisicoquímica a través de la formación de enlaces entre la superficie del metal y el gas en cuestión. Esta interacción finaliza cuando el gas no puede entrar en contacto con la superficie activa debido a la formación de una capa única.

El segundo paso es la nucleación del óxido. Una vez las moléculas de oxígeno han sido absorbidas, empiezan a disociarse formando átomos, los cuales una vez se saturan en oxígeno, empiezan a nuclear en la superficie del metal.

El tercero es el crecimiento del óxido. Una vez los átomos de oxígeno han saturado, crecen encima de la superficie del metal de forma compacta y el transporte de masa que hay involucra tanto a electrones como a iones, permitiendo que los óxidos se comporten como semiconductores. Las imperfecciones en el metal, que se pueden encontrar en posiciones intersticiales o en vacantes iónicas, contribuyen a esta ganancia de masa. Dependiendo de la conductividad eléctrica, se diferencian dos tipos de óxidos: los tipo-N, que su crecimiento se produce hacia el interior del metal reduciéndolo de espesor, y los tipo-P, que su crecimiento se produce hacia el exterior haciendo que aumente el espesor del metal (Sefer, 2016).

2.8. ÓXIDOS DE TITANIO

Debido a su gran reactividad con el oxígeno el titanio es un elemento que se puede encontrar en varios estados de oxidación, hasta el punto de que puede formar óxidos al ser expuesto a cualquier especie que contenga oxígeno, incluso en condiciones de alto vacío. (Vaquila *et al.*, 1993; Vaquila *et al.*, 1996; Vaquila *et al.*, 1999). Gracias a la gran solubilidad del oxígeno en el titanio, este es capaz de dar lugar a la formación de óxidos con un rango en la relación O/Ti de 0 – 2. Estas propiedades específicas del titanio dan lugar a la formación de gran cantidad de especies, como puede observarse del diagrama de fases Ti-O que se muestra en la Figura 3.7, estos óxidos a su vez presentan todos diferentes propiedades físicas. En general, los óxidos de titanio, que gozan de una gran estabilidad termodinámica, presentan energías libres de formación muy negativas al formarse en una gran variedad de medios oxidantes, como el oxígeno, el agua o moléculas orgánicas que contengan oxígeno (Brunette *et al.*, 2001; Koike y Fujii, 2001). Por tanto, para la mayoría de oxidantes, el proceso de oxidación del titanio es muy exotérmico.

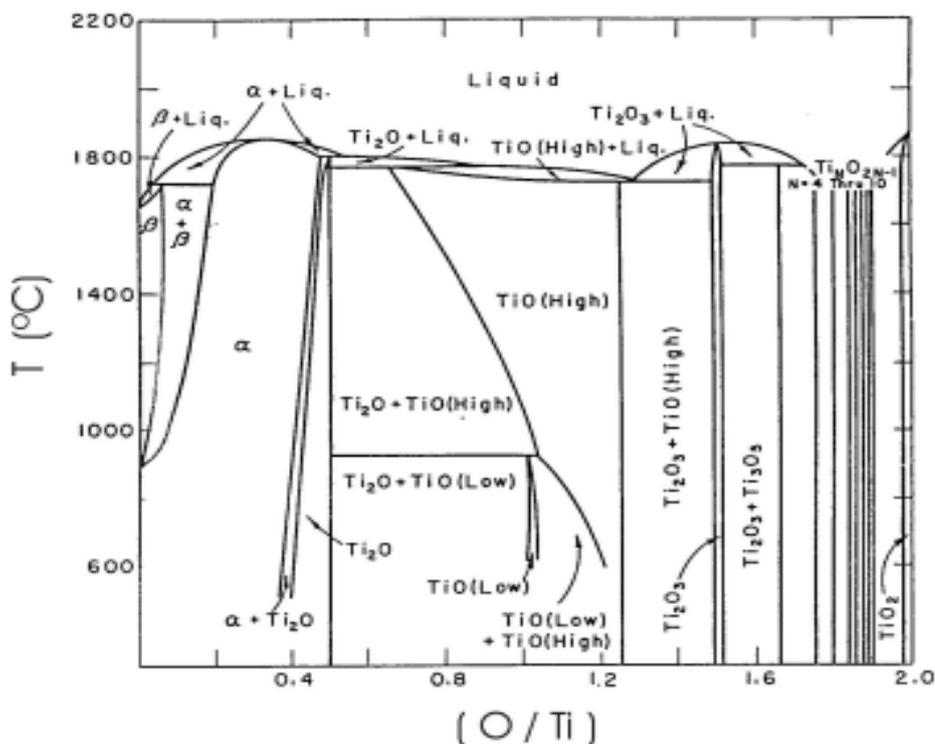


Figura. 2.5. Diagrama de fases del sistema binario Ti-O (Wahlbeck y Gilles, 1966).

Por otro lado, se muestra a continuación en la Figura 1.3 el comportamiento teórico de la difusividad con respecto a la temperatura y el tiempo para un sistema titanio y oxígeno. Se observa de esta figura el efecto marcado que tiene la temperatura sobre la difusividad, incrementándose notablemente a partir de los 700°C. Será interesante poder estudiar en este proyecto la cinética de oxidación y ver como afectan las temperaturas al incremento de masa por superficie oxidada, comprobándose experimentalmente si se reproducen los supuestos teóricos planteados.

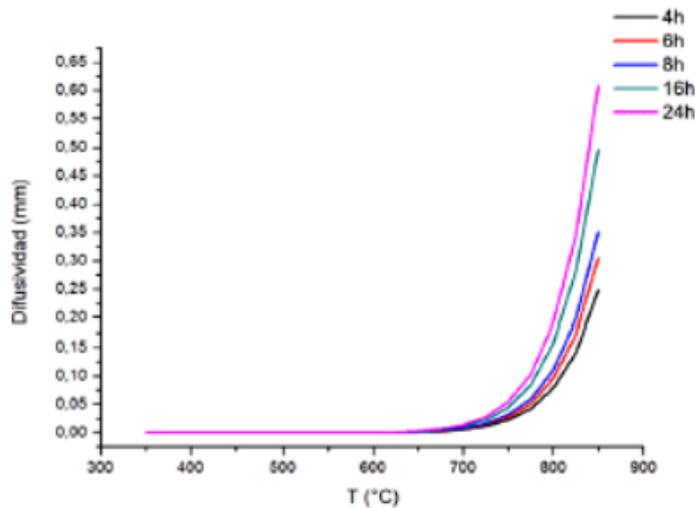


Figura 2.6. Efecto de la Temperatura y tiempo en la difusividad del oxígeno en el titanio. (Maimone *et al.*, 2015)

2.8.1. Disolución sólida de oxígeno en Titanio.

Durante la fase inicial de oxidación el titanio puede incorporar pequeñas cantidades de oxígeno en su estructura y formar una disolución sólida. Las impurezas de oxígeno se sitúan de forma aleatoria en los intersticios de la red hexagonal, siendo su concentración inferior al 40%. A este tipo de estructuras pertenecen el Ti_6O , el Ti_3O , el Ti_2O y el Ti_3O_2 . Esta incorporación del oxígeno intersticial produce el aumento del parámetro de red c (alrededor de un 4%). Este aumento de c conlleva una distorsión de la red cristalina del titanio, lo que ofrece una mayor resistencia ante la propagación de dislocaciones de los planos atómicos y, por tanto, dan lugar a un aumento de la dureza y la fragilidad del titanio (Martienssen, 1998; Wiedemann *et al.*, 1987; Bloyce *et al.*, 1990).

2.8.2 Monóxido de titanio (TiO)

El monóxido de titanio corresponde a todas las formas TiO_x con $0.7 < x < 1.3$. Esta especie presenta varias formas alotrópicas, una monoclinica (fase α), otra cúbica (fase β), otra cúbica centrada en las caras (fase γ) y otras dos no estequiométricas ($Ti_{1-\epsilon}O$), una tetragonal (fase α) y otra ortorrómbica (fase β) (Fredriksson y Carlsson, 1995a; Fredriksson y Carlsson, 1995b). Su densidad es de 4.9 g/cm^3 y se forma a partir de los $800 - 900^\circ\text{C}$, siendo, respectivamente, su temperatura de fusión y de vaporización de 1737°C y 3660°C , algo mayores que las del titanio (Othmer, 1997). Su color es dorado y su naturaleza eléctrica es conductora, ya que tiene una resistividad eléctrica de $1.7 - 4.0 \mu\Omega\text{m}$ (Bartkowski *et al.*, 1997; Banakh *et al.*, 2002; Bally *et al.*, 1998).

2.8.3. Sesquióxido de titanio (Ti_2O_3) y series $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$

El Ti_2O_3 presenta dos formas alotrópicas, una hexagonal compacta (fase α) y otra romboédrica (fase β). El $\alpha\text{-Ti}_2\text{O}_3$, cuyos parámetros de red son $a = 5.15 \text{ \AA}$ y $c = 13.61 \text{ \AA}$, presenta un color púrpura, su densidad es de 4.49 g/cm^3 y su temperatura de fusión es de 2127°C (Othmer, 1997).

Las series $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ abarcan el rango $n = 3 - 10$, comprenden una gran variedad de especies. Esta serie se puede dividir en dos grupos; por un lado, cuando $n=3$ se obtiene Ti_3O_5 que se puede encontrar en tres formas cristalinas diferentes (α , β , γ) y por otro lado están las series Magnéli ($n=4-10$) que se corresponden con una serie homóloga de óxidos, desde el Ti_4O_7 hasta el $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$, de estructura triclínica (Afir *et al.*, 1999; Predel, 1998).

2.8.4. Dióxido de titanio (TiO_2)

El TiO_2 , debido al amplio espectro de aplicaciones tecnológicas en el que es empleado, es el óxido de titanio por excelencia. Este óxido, también alotrópico, se encuentra de forma natural en tres fases cristalinas: la brookita (romboédrica), la anatasa y el rutilo (ambas tetragonales). La brookita y la anatasa son fases metaestables, mientras que el rutilo es un material termodinámicamente muy estable. Es también conocido que, entre los 750°C y los 1000°C , la anatasa sufre una transición de fase irreversible a rutilo (Shannon y Pask, 1965; Ha *et al.*, 2000; Won *et al.*, 2001; Ma *et al.*, 1998).

El rutilo es de gran importancia en el proceso de osteointegración de los implantes médicos de titanio (Bloyce *et al.*, 1990). De modo natural, al exponer el titanio al oxígeno, se forma una capa continua de rutilo nativo de pocos nanómetros de espesor que lo recubre completamente (MacCafferty y Wightman, 1999). Este óxido es muy estable, adherente, biocompatible y presenta buenas propiedades mecánicas. Además, ofrece una enorme resistencia a la acción de sustancias corrosivas e impide la difusión de átomos metálicos (perjudiciales) desde el implante hacia el organismo que lo contiene. Además, presenta excelentes propiedades eléctricas, perteneciendo al grupo de conductores tipo n.

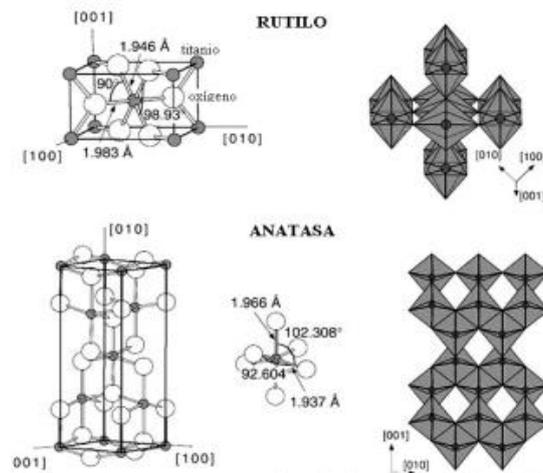


Figura 2.7. Estructura cristalina del Rutilo y la Anatasa. (Beltran *et al.*, 2006; Maimone *et al.*, 2015).

Como se puede comprobar, ambas fases del TiO_2 son tetraédricas, es sabido que a partir de los 600°C comienza la transformación anatasa-rutilo. Esta transformación reconstructiva obedece a un proceso de nucleación y recrecimiento, lo cual implica una ruptura y reforma de los enlaces lo que causa la disminución del volumen en un 8%, es por esto que la densidad del rutilo es mayor que la de la anatasa, siendo estas de $4,25$ y $3,89 \text{ g/cm}^3$ respectivamente. A esta temperatura intervienen ambos mecanismos, la difusión de oxígeno en la subred de titanio a través de la superficie libre y en los límites de grano, con lo que se incrementa el volumen del TiO_2 y la transformación anatasa-rutilo que genera la contracción antes mencionada (Hanaor y Sorrell, 2011).

Con todos los datos bibliográficos recogidos durante el estado de la técnica es el momento de iniciar la planificación del trabajo. Durante el estado de la técnica se han expuesto los conocimientos teóricos que pueden ayudarnos a la hora de entender cómo funcionan los mecanismos de oxidación en aleaciones de titanio, así como arrojar información sobre las aleaciones de titanio, interesando especialmente las aleaciones beta.

Todos estos datos teóricos tienen la misión de facilitar en la interpretación de los resultados obtenidos durante el desarrollo del proyecto, ayudando a desarrollar los objetivos establecidos.

3. PLANIFICACIÓN DEL TRABAJO

En este proyecto se estudia la resistencia frente a la oxidación de la aleación Beta de titanio Ti-35Nb-6Mo. Este estudio se basa en el análisis de las muestras de esta aleación después de sufrir un tiempo de exposición a una determinada temperatura. El comportamiento de la aleación al someterse a elevadas temperaturas determinará su posible aplicación en la industria química, energética o de la medicina principalmente.

A continuación, se muestra a modo de esquema el conjunto de etapas que se realizaron para el desarrollo de este proyecto, explicándose con mayor detenimiento en el apartado de materiales y métodos.

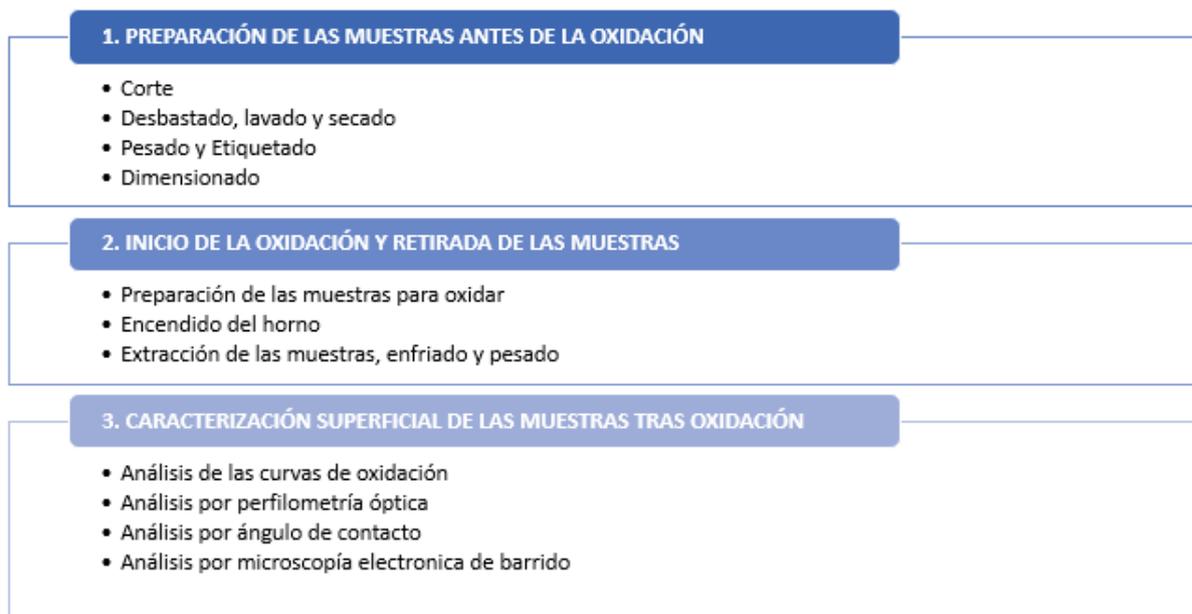


Figura 3.1. Planificación del trabajo

3.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS ANTES DE LA OXIDACIÓN

3.1.1 Corte

Para el desarrollo de este proyecto se parte de unas aleaciones de Ti-35Nb-6Mo sinterizadas por vía pulvimetalúrgica de aproximadamente 4 cm de longitud. El trabajo inicial consiste en cortar con una máquina de alta precisión estas aleaciones en trozos más pequeños.

Dado que El objetivo de este proyecto es el estudio del comportamiento frente a la oxidación de esta aleación se deben tener muestras oxidadas a diferentes tiempos y además a diferentes temperaturas de exposición. Con todos estos datos, se podrá evaluar cómo influye el tiempo de oxidación para una misma temperatura y compararlo con el comportamiento a otras temperaturas.

3.1.2. Desbastado, lavado y secado

Tras la obtención de una muestra después del corte se deben seguir estos pasos tal y como se indican en el título. El desbastado juega un papel fundamental puesto se encarga de dejar la superficie lo más lisa posible antes de someter a oxidación y así no afectar a los resultados, especialmente en el estudio perfilométrico. Tras desbastar, todas las muestras serán lavadas y secadas.

3.1.3. Pesado y Etiquetado

El pesado de las muestras es de vital importancia, es por esto por lo que todas las muestras serán pesadas con precisión ya que en resultados se presenta la curva que relaciona el incremento de masa/ Área superficial en función de la oxidación para cada una de las 3 temperaturas.

Esta diferencia de masas resulta crucial ya que representa en la ganancia másica como consecuencia de la exposición a altas temperaturas. Este incremento másico se corresponderá con la cantidad de óxidos formados y parte de oxígeno difundido, interesando especialmente la formación de una capa de óxido estable, como es el TiO_2 .

Tras pesar cada muestra se creará una etiqueta que se pegará a una funda de plástico (una funda por cada muestra) que contendrá la muestra, detallando la masa inicial, el tiempo de oxidación al que será sometida y la temperatura.

3.1.4. Dimensionado

Se entiende como dimensionado a la toma de medidas de las muestras (parámetros de anchura, grosor y longitud). Se tomarán medidas tras realizar el primer corte, con el objetivo de descartar o no esa muestra.

La última parte de la caracterización de las muestras antes de oxidación se corresponde también con el dimensionado. Con estas medidas se calculará el área superficial.

3.2. INICIO DE LA OXIDACIÓN Y RETIRADA DE LAS MUESTRAS

3.2.1 Preparación de las muestras para oxidar

Este apartado hace referencia a la disposición de las muestras en el interior del horno, lo que se explicará más detalladamente en materiales y métodos.

Las muestras deben tener una posición conocida ya que al extraerlas no tenemos información de su origen, más que saber con anterioridad donde se han colocado. Véase la Figura 4 del apartado Métodos. Es de vital importancia no perder la referencia en esta etapa.

3.2.2 Encendido del horno

Una vez introducidas las muestras en el horno se enciende a la temperatura correspondiente, debe ser un horno capaz de mantener una temperatura alrededor de un valor fijo para un tiempo de exposición largo o al menos 72 horas. Es importante introducir las muestras justo en el momento preciso en el que se alcanza y estabiliza la temperatura deseada.

3.2.3. Extracción de las muestras, enfriado y pesado

Cuando una muestra ha alcanzado el tiempo de oxidación para el que ha sido programada se debe retirar del horno cuidadosamente. Dado que estará muy caliente es necesario depositar la muestra sobre un lugar seguro y que pueda enfriarse.

Tras el enfriado se introducirá en su funda de plástico, se llevará al laboratorio y se pesará en la misma balanza que la inicial. Una vez llegado a este punto ya se pueden elaborar las curvas de oxidación de la aleación, las cuales reflejan el comportamiento frente a la oxidación.

3.3. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LAS MUESTRAS TRAS OXIDACIÓN

3.3.1. Análisis de las curvas de oxidación

Tras extraer las muestras del horno y pesarlas se inicia el proceso de obtención de resultados. Los primeros resultados que se recogen muestran el incremento de masa por superficie de la muestra en función del tiempo de oxidación. Estas tres gráficas serán las curvas características de oxidación de la aleación a 600,700 y 800°C

Este apartado, aunque fácil de calcular, muestra gran cantidad de información. Dado que no todas las muestras son iguales, se acompaña el apartado con un análisis estadístico de las muestras para interpretar puntos en las gráficas. A partir del incremento de masa, conociendo densidad del TiO_2 y la superficie se puede llegar a hacer una estimación del grosor de la capa estable de óxido de titanio que se forma, que luego será comparada con microscopía electrónica y visualmente al conservar las muestras después de ser oxidadas

3.3.2. Análisis por microscopía electrónica de barrido

El análisis por microscopía electrónica de barrido juega un papel crucial en este proyecto, gracias a SEM se obtendrán imágenes de la superficie de las todas las muestras oxidadas. Estas imágenes serán de resoluciones diferentes en función del detector que se esté empleando en ese momento (explicación detallada en materiales y métodos). También, para algunas muestras se obtendrá información del porcentaje atómico y para otras se aplicará FIB.

El conjunto de técnicas utilizadas están todas integradas en el microscopio electrónico. Estas técnicas arrojan información, cómo la observación de diferentes fases en la superficie del material, caracterización de los óxidos y el grado de homogeneidad del material. Estos resultados serán la base para poder explicar los resultados obtenidos por las técnicas siguientes.

3.3.3. Análisis por perfilometría óptica

El objetivo principal de perfilometría óptica es caracterizar la superficie de las muestras oxidadas mediante el empleo de una técnica no destructiva y sin contacto, de forma que se estudia la topografía del material gracias a la medición de ciertos parámetros asociados a la Rugosidad del área.

Algunos de estos parámetros son la rugosidad promedio o rugosidad RMS (cuadrática), altura máxima de pico, etc.

3.3.4. Análisis por ángulo de contacto

El objetivo del análisis de ángulo de contacto es la medición del ángulo que forma una gota de agua con el material cuando la gota se deposita sobre la superficie del material. Este ángulo se define como el ángulo existente entre la superficie sólida de la muestra y la tangente a la superficie líquida de la gota en el punto de contacto. Con los datos que se obtienen del ángulo de contacto se puede medir el grado de hidrofobicidad/hidrofilicidad de las muestras, como se muestra en la siguiente imagen:

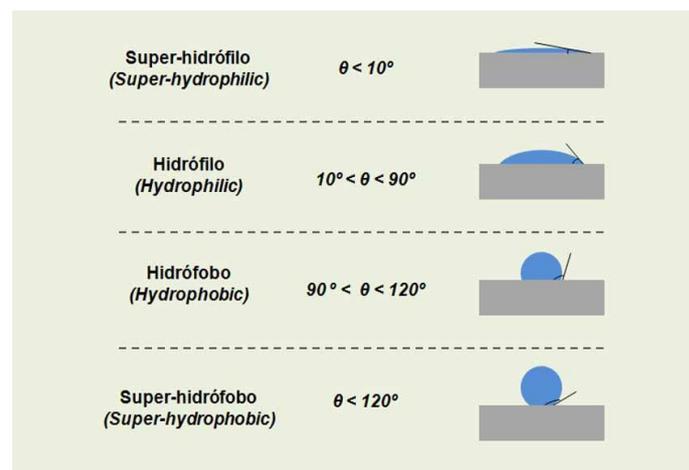


Figura 3.2: Hidrofobicidad/Hidrofilicidad de los materiales según el ángulo de contacto con una gota de agua (Atria Innovation, 2016).

Para un desarrollo riguroso del análisis de ángulo de contacto se deberán relacionar los resultados obtenidos en otras caracterizaciones (SEM, Rugosidad) con estos. Se sabe que la rugosidad es un factor fundamental que influye en la mojabilidad, y a su vez, a través de microscopia podemos relacionar la formación y tamaño de los óxidos con la rugosidad. Este proyecto requiere de una colaboración entre todos los resultados, ya que estos están conectados.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

En materiales y métodos se expondrán los materiales y métodos empleados para llevar a cabo la planificación del trabajo y obtener los objetivos principales del proyecto. Todos los materiales y equipos empleados pertenecen a la Universidad Politécnica de Valencia, lugar donde se realizó el estudio.

Dado que estamos en el apartado materiales y métodos es evidente mencionar la aleación Ti-35Nb-6Mo en cuestión, que es la aleación en torno a la cual gira todo el proyecto. Esta aleación está compuesta por un 35% en peso de niobio, un 6% en peso de molibdeno y un 59% restante en peso de titanio. La aleación Ti35Nb6Mo fue sinterizada por vía pulvimetalúrgica y compactada a 600 GPa en el Instituto Tecnológico de Materiales de la Universidad Politécnica de Valencia. A continuación, se muestran más características de esta aleación en la Tabla 4.1:

TABLA 4.1: Características de la aleación Ti-35Nb-6Mo

Aleación	Sinterización	Densidad relativa (%)	Porosidad abierta (%)	Porosidad cerrada (%)	Contracción Vol (%)	E (Gpa)
Ti35Nb6Mo	1250°C 3h	93,8 ± 0,3	1,1 ± 0,3	5,0 ± 0,1	14,3 ± 1,5	71 ± 1
Ti35Nb6Mo	1350°C 3h	95,5 ± 0,4	0,6 ± 0,1	3,9 ± 0,5	16,8 ± 1,5	74 ± 1

En la TABLA 4.1 se muestran algunas propiedades intrínsecas del proceso pulvimetalúrgico y el módulo de Young de las aleaciones. La densidad relativa y la porosidad se ha determinado mediante el método de Arquímedes y el módulo de Young se ha calculado por ultrasonido.

En cuanto a la microestructura inicial, a través del programa Maud se determinó la composición en peso del titanio beta y alfa presente en una muestra a la que se le realizó DRX. Resultando el %w Ti β del 92.25% y el %w Ti α de 7.749%. A continuación, se muestran las Figuras que se obtuvieron de la aleación antes del desarrollo del proyecto:

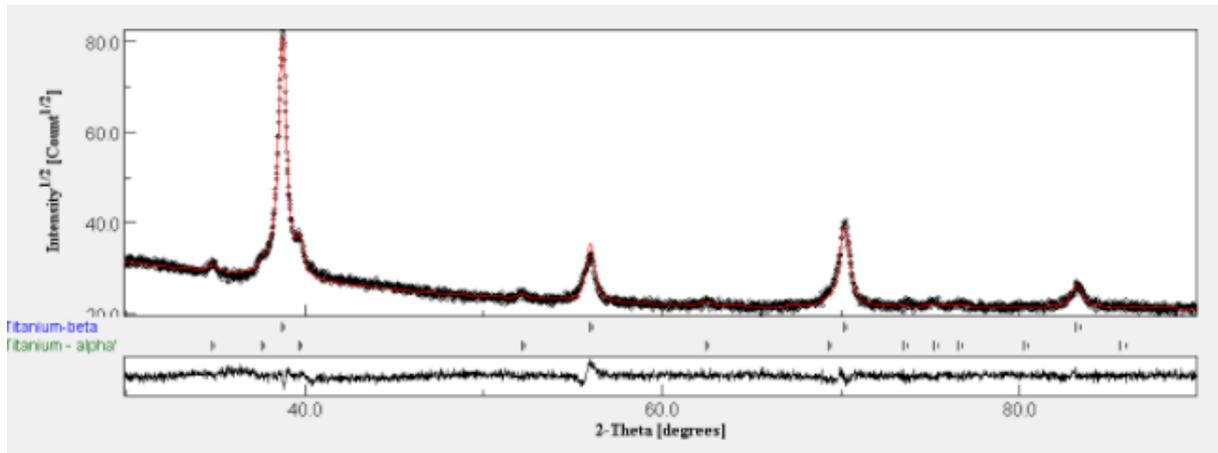


Figura 4.1. Difracción Rayos X muestra de Ti-35Nb-6Mo

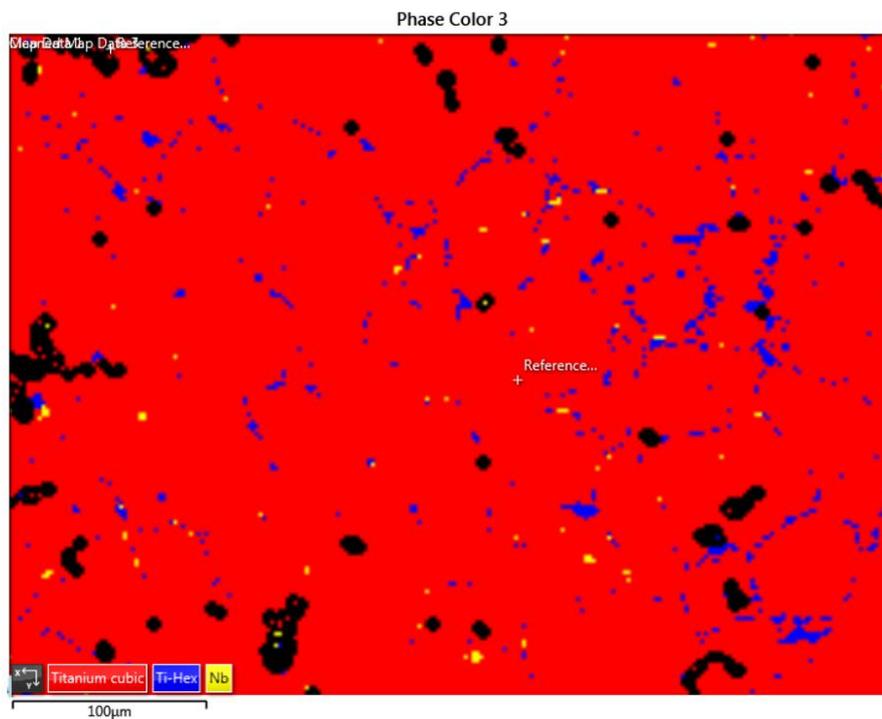


Figura 4.2. Difracción Rayos X muestra de Ti-35Nb-6Mo

De la figura 4.2 se observa que la mayoría de la microestructura pertenece a la forma cúbica del titanio, es decir, a la estructura beta, mientras que las zonas azules son alfa. Los colores negros indican poros o zonas huecas del material.

Dado que el proyecto consiste en someter la aleación a altas temperaturas el Niobio y el Molibdeno juegan un papel fundamental ya que se trata de elementos refractarios que soportan muy bien el calor, para explicar el porqué de estas composiciones, 35%w Nb y 6%wMo podemos acudir a los apartados 2.6 y 2.7 del estado de la técnica.

En los estudios expuestos en los apartados 2.6 se observó que la aleación de Ti-35Nb era la que mayor difusión ofrecía, y, además, exhibía una estructura beta predominante, por lo que esta composición nos interesa particularmente en el desarrollo de un proyecto de oxidación de una aleación β de titanio.

Por otro lado, en el apartado 3.7 se expone que el Molibdeno es un elemento altamente betágenos y tóxico, también se obtiene que para un 6%w Mo el módulo de Young alcanza su valor más bajo.

4.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS ANTES DE LA OXIDACIÓN

4.1.1 Corte

Para cortar las muestras se empleó una Cortadora de alta precisión Struers Secotom-15. El material que se empleó fue la aleación Ti-35Nb-6Mo. Esta máquina de corte de gran precisión permitía seleccionar la velocidad de corte y posición relativa de los ejes, con el objetivo de maximizar la precisión a la hora de realizar el corte.

El corte se efectuó a una velocidad aproximada de 0.015 mm/s y empleando un disco recubierto de diamante que permitía afinar el corte y dejar la superficie lo más lisa posible. Dado que el largo de la muestra era de aproximadamente 1cm se empleó 10 minutos por cada corte. La Struers Secotom-15 contaba con su propio sistema de refrigeración, por lo que cada x tiempo había que cerciorarse de que el refrigerante no se hubiese gastado. A continuación, se muestra una imagen de la máquina en cuestión:



Figura 4.3. Imagen de la máquina de corte Struers Secotom-15.

En este trabajo se deben obtener 24 muestras, 8 para 600,700 y 800°C, respectivamente. Es importante que las muestras tengan todas características similares (longitud, anchura, masa y espesor) dado que el grado de oxidación depende en parte de estos factores por lo que se pretende que estos parámetros no supongan un problema

Es importante destacar que la oxidación se produce en toda la superficie del material. Sin embargo, en este estudio se cuantificará el incremento de masa en función del área superficial de exposición (mm²) por lo que interesa que el área lateral sea mucho menor que el área superficial, esto se traduce en cortar las muestras de tal forma que el espesor sea insignificante en relación con la longitud y la anchura.

todas aquellas muestras cortadas que no cumplan con los requisitos deben ser eliminadas. Adicionalmente, el primer corte que se hace siempre es para nivelar, por lo que este también se descarta. Se tomará un valor de anchura, longitud y grosor de aproximadamente 6,11.15 y 1mm respectivamente. En las siguientes tablas se muestran las medidas de las muestras tras ser cortadas:

TABLA 4.2. Muestras de la aleación antes de someterse a oxidación 600°C.

600°C				
tiempo(h)	Masa inicial (gm)	Ancho (mm)	Largo (mm)	espesor (mm)
0.5	0.2943	5.82	11.5	0.68
1	0.2803	6.13	11.29	0.64
2	0.3299	5.88	11.58	0.87
4	0.4038	6.18	11.21	0.98
8	0.3756	6.19	11.2	0.93
24	0.3914	5.88	11.49	1.02
48	0.4706	5.78	11.47	1.23
72	0.3349	5.8	11.51	0.8

TABLA 4.3. Muestras de la aleación antes de someterse a oxidación 700°C.

700°C				
tiempo(h)	Masa inicial (gm)	Ancho (mm)	Largo (mm)	espesor (mm)
0.5	0.2712	6.18	11.16	0.84
1	0.3736	6.34	11.34	1.04
2	0.3603	6.25	11.42	0.94
4	0.3501	6.21	11.32	0.95
8	0.3703	6.21	11.25	1.1
24	0.3419	6.15	11.27	0.89
48	0.3434	6.18	11.34	0.88
72	0.4187	6.16	11.23	1.04

TABLA 4.4. Muestras de la aleación antes de someterse a oxidación 800°C

800°C				
tiempo(h)	Masa inicial (gm)	Ancho (mm)	Largo (mm)	espesor(mm)
0.5	0.359	5.65	11.49	1.1
1	0.3192	5.73	11.5	0.77
2	0.438	6.11	11.27	1.08
4	0.3865	6.18	11.28	0.93
8	0.4119	6.19	11.33	1
24	0.4369	5.71	11.47	1.06
48	0.4323	5.68	11.44	0.83
72	0.4345	5.67	11.54	1

4.1.2. Desbastado, lavado y secado.

Tras el corte de la aleación se procede al desbastado de las muestras recién cortadas. Para efectuar el proceso de desbastado se empleó la máquina GP-1B Grinder Polisher, se colocó un papel de lija de aproximadamente 200 micras y manualmente (con las manos) se lijaba la muestra mientras paralelamente se activaba el chorro de agua que presenta la máquina. El proceso de desbastado se llevaba a cabo durante el tiempo necesario hasta dejar la muestra completamente lisa. A continuación, se muestra una imagen de la maquina en cuestión:



Figura 4.4. Imagen de la máquina de desbastado GP-1B Grinder Polisher

Tras realizar el desbastado se lavaba la muestra empleando agua destilada, este lavado tenía como objetivo eliminar las impurezas que pueden quedar en la superficie como consecuencia del desbastado. Tras el lavado se secaba empleando un secador de pelo común y finalmente empleando papel limpio.

4.1.3. Pesado y Etiquetado

Para pesar las muestras se ha empleado una balanza de laboratorio, concretamente la KERN ABJ-NM/ABS-N. La muestra se pesó directamente sin emplear reloj de vidrio. Además, todas las muestras antes y después de oxidación se pesaron en este mismo modelo del laboratorio, para evitar el error asociado a la medición, tomándose varias medidas de una misma muestra para conseguir el mayor grado de precisión en el pesado. La balanza puede apreciarse en la Figura 4.3

Tras el proceso de pesado se efectuaba el etiquetado de las muestras. A cada muestra se le asocia una funda de plástico con una etiqueta en la que se detalla la masa inicial (antes de oxidación), tiempo al que va a ser sometido a oxidación y temperatura de oxidación. De esta forma, con el etiquetado, se consigue tener las muestras perfectamente caracterizadas y sin riesgo de que se mezclen causando resultados erróneos por factores humanos. La etiqueta se imprimió en el ordenador del departamento y las fundas de plástico se obtuvieron de éste también.



Figura 4.5. Imagen de la balanza analítica KERN ABJ-NM/ABS-N.

4.1.4. Dimensionado

Para realizar el dimensionado de las muestras se utilizó un pie de rey, concretamente el modelo Calibre Digital RS PRO de 150mm de 0,001 mm de resolución. Para asegurar que las medidas son lo más exactas posibles se utiliza este elemento de alta precisión y se toman varias medidas del ancho, largo y grueso de las muestras. Estas medidas deben realizarse con vigor pues gran parte de los resultados van referidos a la sección de la muestra, que debe ser lo más exacta posible.

Cabe destacar que para tomar un valor de longitud, grosor y ancho se realiza una media entre todas las mediciones.

4.2. INICIO DE LA OXIDACIÓN Y RETIRADA DE LAS MUESTRAS

4.2.1 Preparación de las muestras para oxidar

La preparación de las muestras juega un papel fundamental para que el desarrollo de la oxidación se haga de forma correcta. Las muestras se colocan sobre una placa cerámica de profundidad aproximada de 5mm, sobre esta placa se añadieron bolitas de alúmina, que son esferas pequeñas de óxido de aluminio Al_2O_3 que aguantan muy bien el calor, pues tienen un punto de fusión de $2073^{\circ}C$. Sobre la alúmina se colocaron las 8 muestras de forma que las más accesibles a la extracción eran las de menor tiempo de oxidación, tal y como se muestra en la Figura 4.4:



Figura 4.6. Disposición de las muestras en la placa cerámica dentro del horno

Se colocaron las 8 muestras en 4 filas con 2 muestras por fila y bien separadas entre sí para que la extracción de una no interfiera con el resto.

4.2.2 Encendido del horno

Para llevar a cabo el proceso de oxidación es necesario el empleo de un horno que mantenga la temperatura constante durante al menos 72 horas. Se emplearon hornos como los que se muestran en la Figura 4.5:



Figura 4.7. Horno empleado para la oxidación.

Se encendió el horno y se programó para mantener la temperatura constante, 600°C, 700°C u 800°C dependiendo del tratamiento térmico que se lleve a cabo en ese momento. Cuando la Tª alcanzaba el objetivo se dejaba unos minutos hasta que se estabilizara, después se introduce la placa cerámica con las muestras en su interior y se cierra.

4.2.3. Extracción de las muestras, enfriado y pesado

Las muestras se extrajeron del horno para cada tiempo de oxidación, es decir, a la media hora del inicio, 1,2,4,8,24,48 y 72 horas. Para la extracción de las muestras es necesario el uso de guantes, tenazas y gafas protectoras. Tras abrir el horno y con el guante puesto se extrae la cerámica del horno con las tenazas y se apoya sobre otro material cerámico, seguidamente con unas pinzas se extrae la muestra que toca y se reintroduce la placa cerámica que contiene las muestras de Ti-35Nb-6Mo en el horno de nuevo usando las tenazas.

Tras enfriarse la muestra se introduce en su funda de plástico (la misma que en el apartado 3.1.3) y se lleva al laboratorio donde finalmente se volverá a pesar y se anotará el incremento de masa.

4.3. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LAS MUESTRAS TRAS OXIDACIÓN

4.3.1. Análisis por perfilometría óptica

Para realizar el análisis por perfilometría óptica se emplea el Perfilómetro Profilm 3D. Las muestras se posan sobre el posamuestras individualmente y se sitúan justo debajo de la fuente de iluminación donde se hace el análisis topográfico de la rugosidad.

Una vez colocada la muestra se inicia el software de profilm 3D, el primer paso consiste en enfocar bien la lente para obtener una imagen nítida de la muestra que se va a analizar, seguidamente, se ajusta el “TOP y el Bottom” donde se indica altura y profundidad respecto al origen. La diferencia entre el Top y el bottom es la distancia vertical que se escaneará, que suele ser de unos nanómetros. Seguidamente ya podemos poner en marcha el equipo

Para cada muestra se realizarán 3 medidas, esto es, una vez completada la primera medida y recogidos los datos, se cambiará su posición para que la fuente enfoque en otro punto diferente de la superficie, con el objetivo de calcular una media entre todos los resultados para que sea más representativa. Algunos de los parámetros de PROFILM 3D son:

- Sa (Rugosidad media aritmética): El parámetro Sa es el más utilizado para describir la superficie de un material, es fácilmente medible y ofrece una descripción general muy valiosa. Se define como la Rugosidad promedio, es decir, la desviación media absoluta de la línea media de rugosidad.

- Sq (Rugosidad cuadrática media): Este parámetro se define como la desviación estándar de la superficie de alturas de una superficie y se conoce también como Rugosidad RMS (Root mean square).
- Sp (Altura máxima de los picos): Altura del pico más grande respecto a la línea media dentro del área de evaluación.

Con todos los datos obtenidos por perfilometría óptica se procese al análisis de los datos con el objetivo de estudiar la evolución de la rugosidad en función del tiempo de oxidación y temperatura de exposición. Además, también se pretende verificar si el empleo de esta técnica arroja datos reveladores sobre la resistencia frente a la oxidación de la aleación Ti35Nb6Mo, siendo así, una técnica recomendable para trabajos futuros que traten temas similares al estudiado en este trabajo.

Cabe destacar que PROFILM cuenta con varias herramientas que calculan los valores de rugosidad, tras ver que todas ellas daban valores prácticamente idénticos se decide usar “ASME B46.1 2D” e “ISO 4287 Amplitude”, antes de obtener los resultados primero se niveló la superficie para dar más fiabilidad a los resultados.

4.3.2. Análisis por ángulo de contacto

Para el análisis del ángulo de contacto se utiliza el equipo de medición Drop Shape Analyzers ADVANCE KRUSS (Figura 3.5). El primer paso para realizar el estudio es iniciar el programa “Advance” y se escoge el método de medida “Gota sessile”, el siguiente paso consiste en ajustar correctamente la aguja que suministra la gota de agua, para ello primero se rellena de agua destilada y luego se calibra para ver si los sensores detectan bien el ángulo de contacto que se forma, de igual forma se debe colocar la muestra en el soporte y nivelarlo correctamente para que el haz pueda pasar a través de la gota de agua.

Una vez calibrados los parámetros ya se puede depositar la gota sobre la superficie de la muestra. Es de vital importancia que la gota se coloque cuidadosamente y lo más precisa posible. Por este motivo es recomendable que la persona encargada de colocar la gota sea siempre la misma y que además lo haga repetidas veces para cada muestra. Con esta técnica se realizan aproximadamente 30 medidas de ángulo de contacto por muestra, aproximadamente 900 en total.

Al igual que con perfilometría óptica, los valores de ángulo de contacto obtenidos se emplean para observar si existe alguna relación entre el tiempo y temperatura de oxidación con la mojabilidad. Así pues, ser capaces de relacionar como se comportaría la mojabilidad en una muestra sometida a oxidación, posiblemente, influida por la formación de una capa de óxido estable.



Figura 4.8. Equipo de medición de ángulo de contacto Drop Shape Analyzers ADVANCED KRUSS

Al igual que en perfilometría óptica, se pretende verificar si la medición del ángulo de contacto constituye una técnica eficiente para el estudio de oxidación de la aleación en cuestión

4.3.3. Análisis por microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido juega un papel fundamental, ya que gracias a esta se puede observar a simple vista la formación de óxidos, así como la evolución de las superficies en función del tiempo de oxidación y temperatura de exposición. SEM se le aplicará a todas las muestras como se comentó en la planificación del trabajo. Para ello, se utiliza el Microscopio electrónico de emisión de campo ZEISS modelo AURIAGA Compact.

El microscopio electrónico no solo sirve para observar la superficie de muestras, pues cuenta con gran cantidad de detectores, cada uno de ellos con utilidades diferentes, de los cuales en este estudio se han empleado los siguientes:

- Detector de electrones secundarios (SE, Secondary Electrons): Este detector recoge la información aportada por los electrones secundarios tras incidir el haz sobre la superficie de la muestra. El resultado es una imagen de alta resolución en blanco y negro.
- Detector de electrones retrodispersados (BSE, backScattered Electrons): Este detector recoge la información de los electrones retrodispersados. Ofrece una resolución menor que el SE, pero ofrece mayor sensibilidad a las variaciones del número atómico de los elementos presentes en la superficie.

La técnica SE se ha empleado para obtener imágenes, sin ningún dato numérico, simplemente variando el número de aumentos, de forma que se tienen imágenes muy detalladas de la superficie.

La técnica BSE se ha empleado en casi todas las muestras y varias veces, pues gracias a esta somos capaces de conocer el % atómico de una región concreta a la que le realizamos el espectro, obteniendo información del % de elementos en función de la región estudiada, lo que resulta muy útil

En este trabajo también se aplicó la técnica FIB (Focused Ion beam) que está integrada con las columnas de electrones del microscopio electrónico de barrido. FIB consiste en el bombardeo de iones de galio sobre la superficie de la muestra, de modo que es capaz de fresar la superficie, constituyendo una técnica destructiva. Esta depresión en la superficie puede ser analizada con por los detectores BSE y ofrecen información del % atómico en función de la profundidad del corte. En la Figura 4.6 se muestra el mecanismo de funcionamiento en esta técnica:

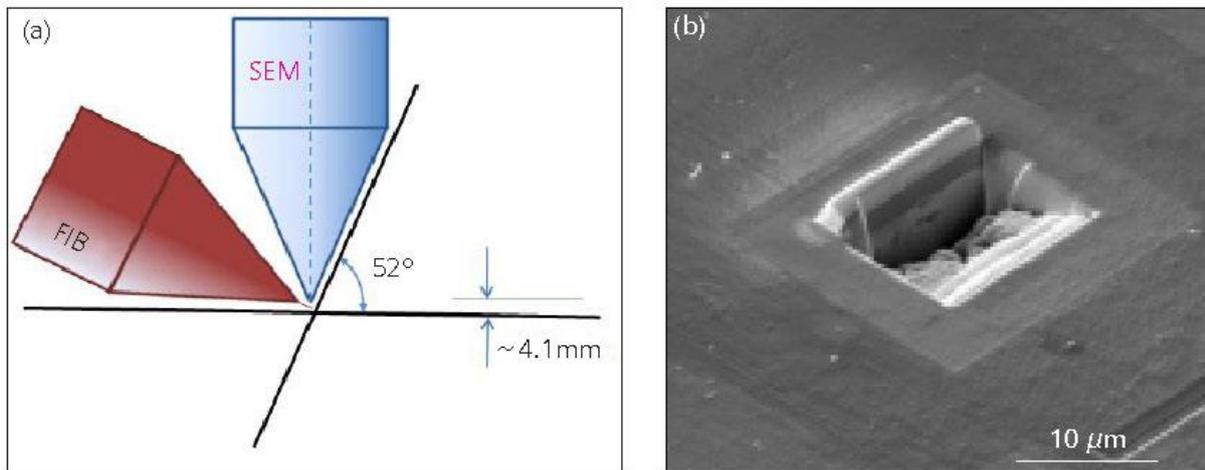


Figura 4.9. Ejemplo de funcionamiento Focus Ion Beam

5. ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

5.1 ESTUDIO DE LA RESISTENCIA FRENTE A LA OXIDACIÓN

En esta parte del proyecto se muestran las gráficas que representan el incremento de masa por superficie oxidada en función del tiempo de oxidación y la temperatura de exposición.

Gracias al desarrollo de estas curvas se puede conocer la respuesta del material ante la exposición a altas temperaturas, lo que puede ser vital para el desarrollo de trabajos futuros y estudiar en qué tipo de aplicaciones sería más eficaz la aleación de titanio. Los datos sobre el espesor y masa inicial de las muestras se pueden encontrar en métodos, ver TABLAS 4.2, 4.3 y 4.4.

A continuación, se muestra en la TABLA 5.1. los resultados obtenidos:

TABLA 5.1. Valores del INC/S para todas las muestras

	600°C	700°C	800°C
Tiempo (hr)	INC/ S (gm/cm2)	INC/ S (gm/cm2)	INC/ S (gm/cm2)
0.5	0.149	0.375	1.925
1	0.086	0.611	2.306
2	0.323	1.260	3.267
4	0.447	2.404	4.360
8	0.723	3.964	5.773
24	2.146	5.251	10.749
48	4.585	5.679	19.021
72	3.759	9.511	25.553

Con los datos obtenidos se procede a la representación gráfica, las Figuras 5.1,5.2 y 5.3 representan los valores de la ganancia de masa por unidad de superficie en función del tiempo y temperatura.

5.1.1. Análisis de las curvas de oxidación

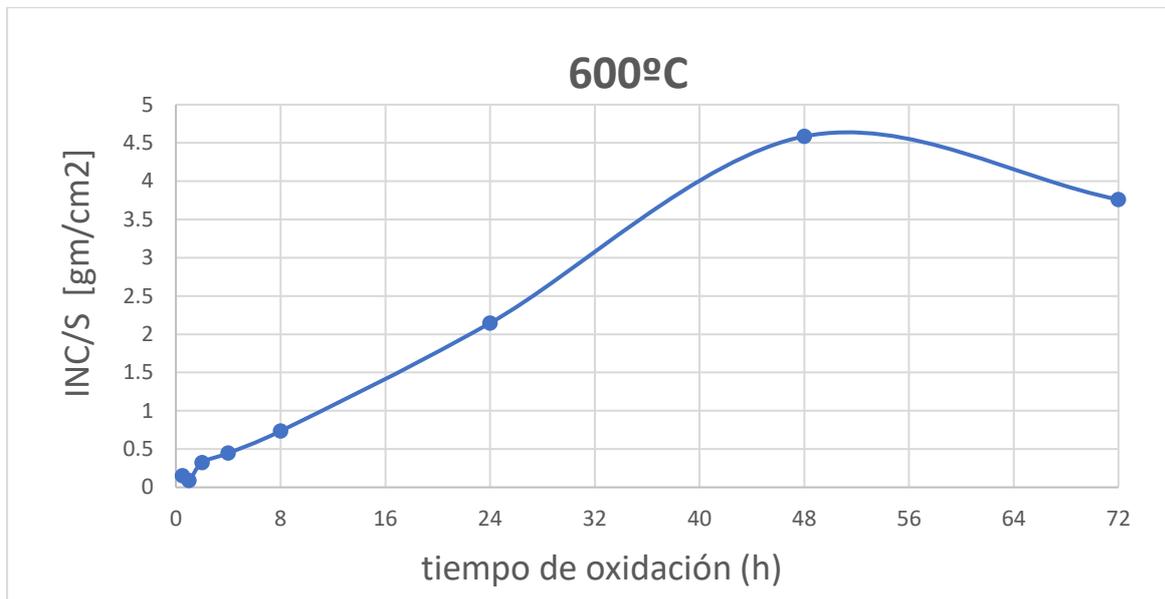


Figura 5.1 Incremento de masa vs tiempo de oxidación a 600°C

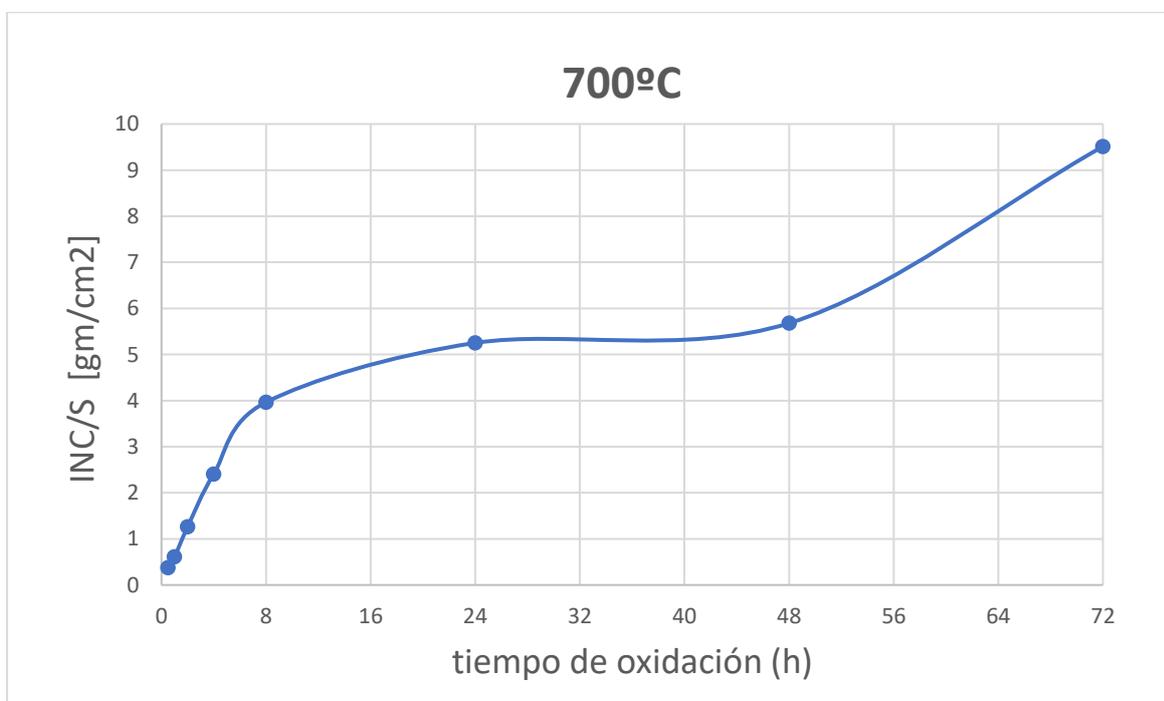


Figura 5.2 Incremento de masa vs tiempo de oxidación a 700°C

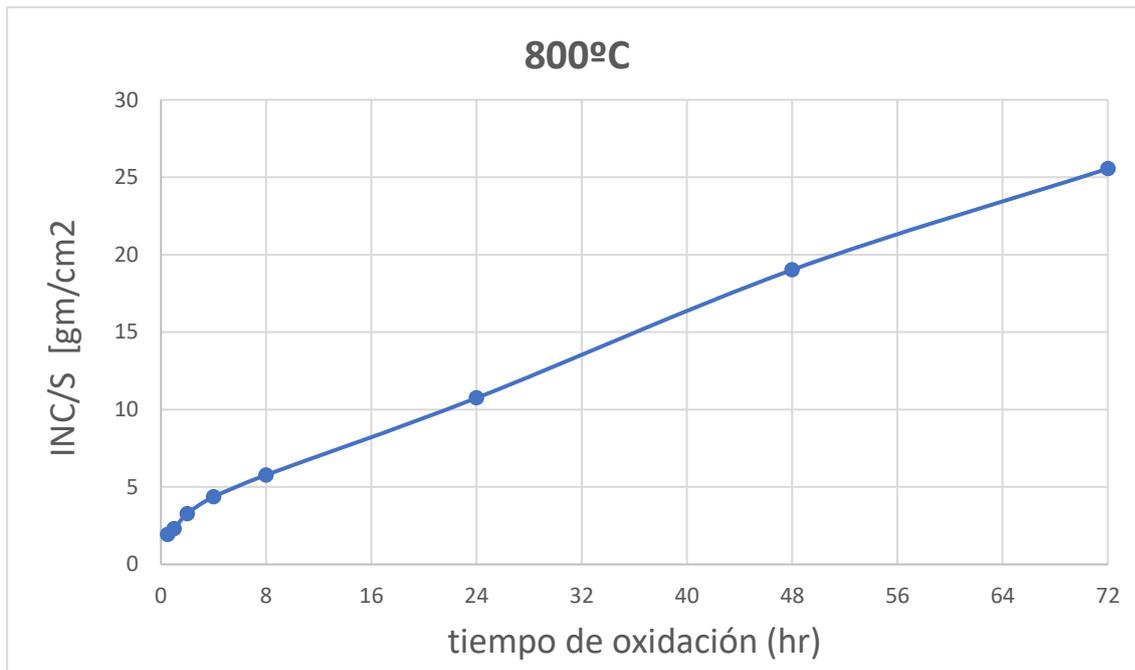


Figura 5.3 Incremento de masa vs tiempo de oxidación a 800°C.

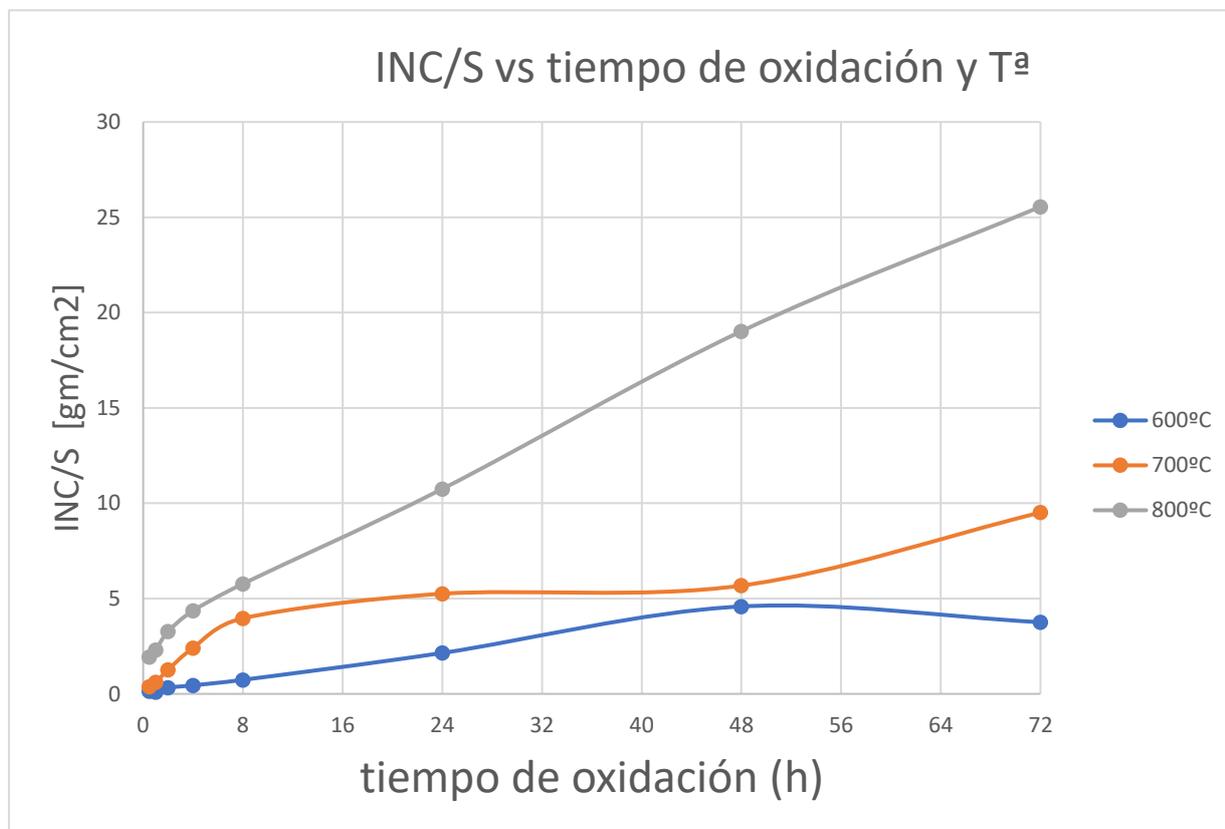


Figura 5.4 Incremento de masa vs tiempo de oxidación a 600,700 y 800°C

Tras observar las Figuras adjuntas, se puede apreciar como la temperatura es un parámetro muy influyente a la hora de determinar la ganancia de masa por superficie oxidada, así pues, la curva de 800°C es mayor que la de 700°C, que a su vez es mayor que la de 600°C.

Para 800°C se observa una tendencia lineal entre la ganancia de masa y el tiempo, siendo R^2 : 0.9952, tal y como se muestra posteriormente en el análisis estadístico de las muestras en la Figura 5.8. Lo mismo ocurre para 600°C, donde si se elimina el punto correspondiente a las 72 horas el R^2 es de: 0.9975, observable de igual manera en el apartado siguiente en la Figura 5.6. Para el caso de 700°C el comportamiento es distinto, mostrándose una cinética parabólica, con un incremento gradual hasta las 8 horas y posterior estabilización.

En el incremento de masa de una muestra, el factor más importante es el área de exposición, así pues, muestras de mayor masa y superficie tendrá un INC/S ligeramente mayor, es por esto por lo que se pretende que la masa de todas las muestras sean lo más parecidas posible, sin embargo, tras realizar el corte quedaron muestras de distintos tamaños, lo que se traduce en diferentes áreas superficiales y laterales. Este motivo ha derivado en un análisis estadístico de las muestras para intentar detectar puntos críticos.

5.1.2 Análisis estadístico de las muestras

- Análisis estadístico a 600°C:

TABLA 5.2. Análisis estadístico de las muestras a 600°C.

600°C						
	Masa (gm)	Área (mm ²)	Vol (mm ³)	(Área-med) ²	(Vol-med) ²	(Masa-med) ²
0.5	0.2943	66.93	56.22	1.002	81.916	0.0043
1	0.2803	69.20	71.97	1.629	44.944	0.0063
2	0.3299	68.09	64.00	0.0253	1.605	0.0009
4	0.4038	69.27	65.81	1.8132	0.293	0.0019
8	0.3756	69.32	76.26	1.951	120.75	0.0002
24	0.3914	67.56	60.12	0.136	26.445	0.00097
48	0.4706	66.29	58.34	2.671	48.038	0.0122
72	0.3349	66.75	69.42	1.376	17.275	0.00063
Media	0.3601	67.931	65.271			
			SUMATORIO	10.606	341.27	0.0275

A la vista del análisis estadístico, es posible que el punto conflictivo para trazar la cinética del ensayo a 600°C sea la muestra de las 48hr (señalada en rojo), la cual difiere notoriamente de su media. Al tener más superficie directamente tendrá mayor capacidad para formar óxidos. Para que el estudio fuese riguroso, todas las muestras tendrían que medir y pesar lo mismo para todos los ensayos, pero esto es experimental y todas las muestras son distintas unas de otras. Si se elimina la muestra de 48 hr la correlación potencial tiene un valor de R^2 :0.982, no es suficiente

para determinar que el comportamiento frente a la oxidación a 600°C sea potencial, tal y como se muestran en la siguiente figura:

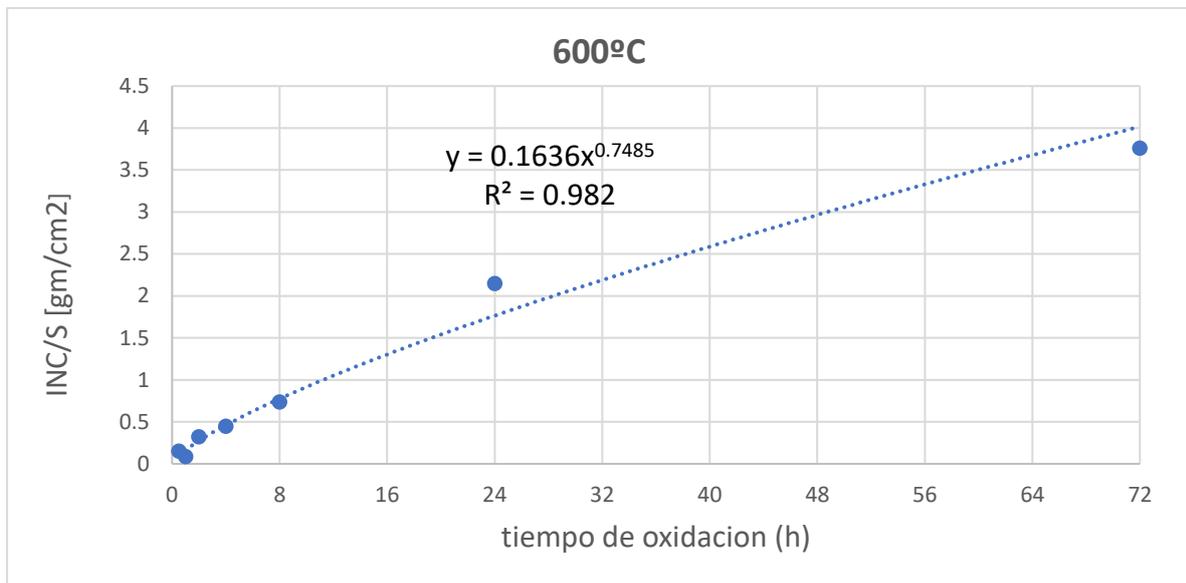


Figura 5.5 Incremento de masa vs tiempo de oxidación a 600°C

La cinética de oxidación a 600°C puede también analizarse hasta las 48 horas, es decir, eliminando el último punto. Al realizar esta modificación se observa que la cinética de oxidación es lineal para las primeras 48 horas con un valor de $R^2:0.9975$. En la Figura 5.6 podemos contemplar lo mencionado:

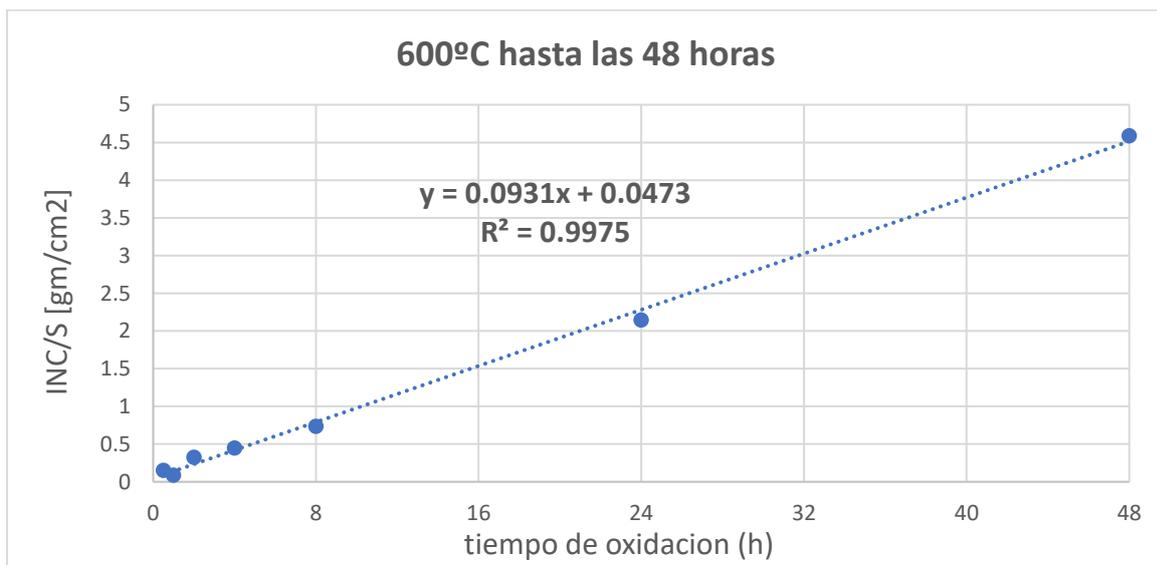


Figura 5.6. Incremento de masa vs tiempo de oxidación a 600°C durante 48 horas.

-Análisis estadístico a 700°C:

De forma análoga al apartado anterior, de la Figura 5.2 observamos que el punto 72hr para 700°C no sigue una cinética concreta. Se muestran los datos en la TABLA 5.3:

TABLA 5.3. Análisis estadístico de las muestras a 700°C

700°C						
	Masa (gm)	Área (mm ²)	Vol (mm ³)	(Área-med) ²	(Vol-med) ²	(Masa-med) ²
0.5	0.2712	68.9688	57.934	1.327	88.501	0.00680
1	0.3736	71.8956	74.771	3.149	55.207	0.00040
2	0.3603	71.375	67.093	1.573	0.062	0.00004
4	0.3501	70.2972	66.782	0.031	0.312	0.00001
8	0.3703	69.8625	76.849	0.067	90.391	0.00028
24	0.3419	69.3105	61.686	0.657	31.979	0.00014
48	0.3434	70.0812	61.671	0.002	32.147	0.00011
72	0.4187	69.1768	71.944	0.891	21.184	0.00423
Media	0.3536875	70.12095	67.341			
			SUMATORIO	7.6972	319.783	0.01200

El último punto presenta una masa de 0.4187 gramos, que es un 18.4% más que la media. No obstante, la muestra que más difiere de la media es la muestra de 0.5hr, la cual arroja un peso de 0.2712gm, un 23.3% menor que la media. Al ser esta la primera muestra, es la que menos incremento experimenta, por lo que los resultados no difieren tanto. Si se elimina el último punto el R^2 alcanza un valor de 0.9714 exhibiendo una cinética parcialmente logarítmica durante las primeras 48 horas.

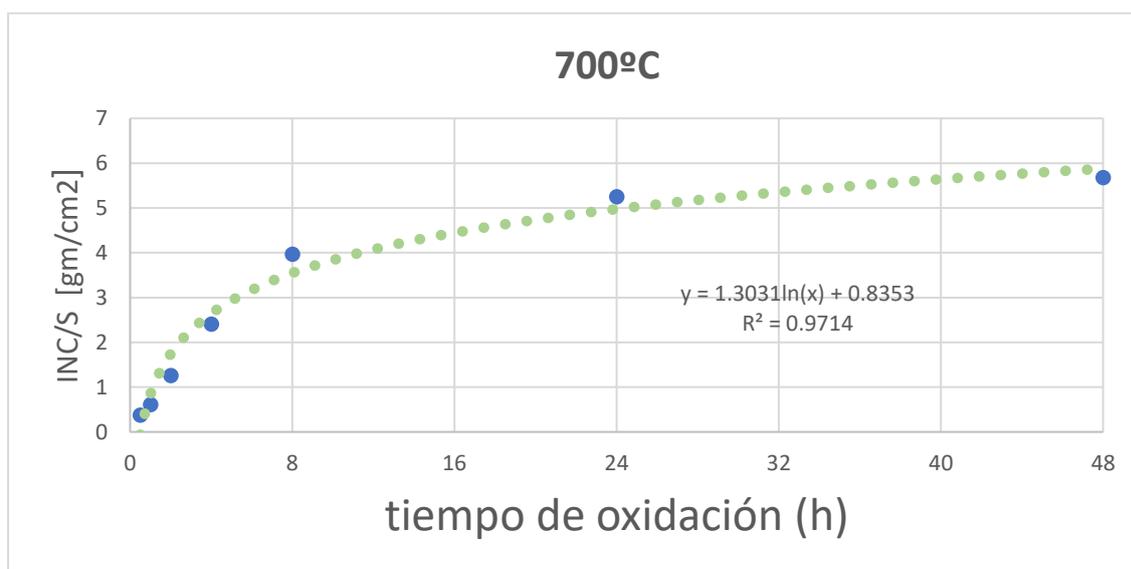


Figura 5.7. Incremento de masa vs tiempo de oxidación a 700°C eliminando el último tiempo, cinética logarítmica.

-Análisis estadístico a 800°C:

En la Tabla 5.4. se muestra el análisis estadístico para la muestra en 800°C. En este caso la correlación ya es de 0.995 por lo que no es necesario eliminar ningún punto para observar una cinética concreta:

TABLA 5.4. Análisis estadístico de las muestras a 800°C

800°C						
	Masa (gm)	Área (mm ²)	Vol (mm ³)	(Área-med) ²	(Vol-med) ²	(Masa-med) ²
0.5	0.359	64.9185	71.41	4.037	40.662	0.0019
1	0.3192	65.895	50.74	1.066	204.333	0.0069
2	0.438	68.8597	74.37	3.733	87.139	0.0013
4	0.3865	69.7104	64.83	7.744	0.041	0.0002
8	0.4119	70.1327	70.13	10.273	26.000	9.24002E-05
24	0.4369	65.4937	69.42	2.056	19.269	0.0012
48	0.4323	64.9792	53.93	3.796	123.230	0.0009
72	0.4345	65.4318	65.43	2.237	0.159	0.0010
Media	0.4022875	66.927625	65.03		0.000	0
			SUMATORIO	34.942	500.834	0.01353

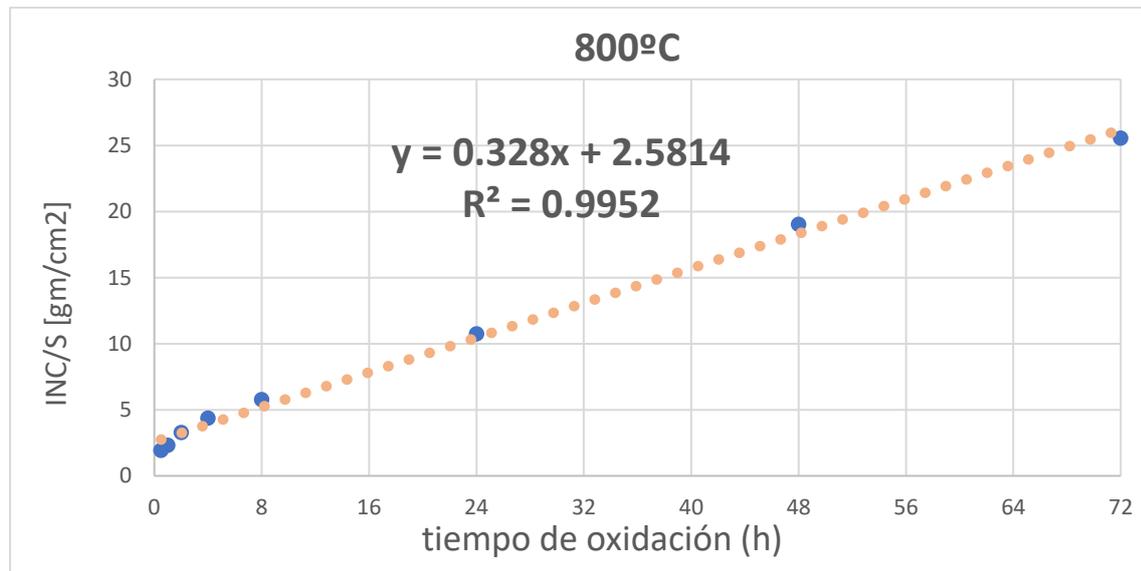


Figura 5.8. Incremento de masa vs tiempo de oxidación a 800°C

A 800°C como se ha comentado anteriormente, la cinética es lineal para el periodo total de oxidación, que abarca desde la entrada al horno hasta el final del periodo de oxidación, correspondiente a las 72 horas. A continuación, en la siguiente figura, se muestra para las tres temperaturas el incremento de masa por superficie para las primeras 8 horas de oxidación.

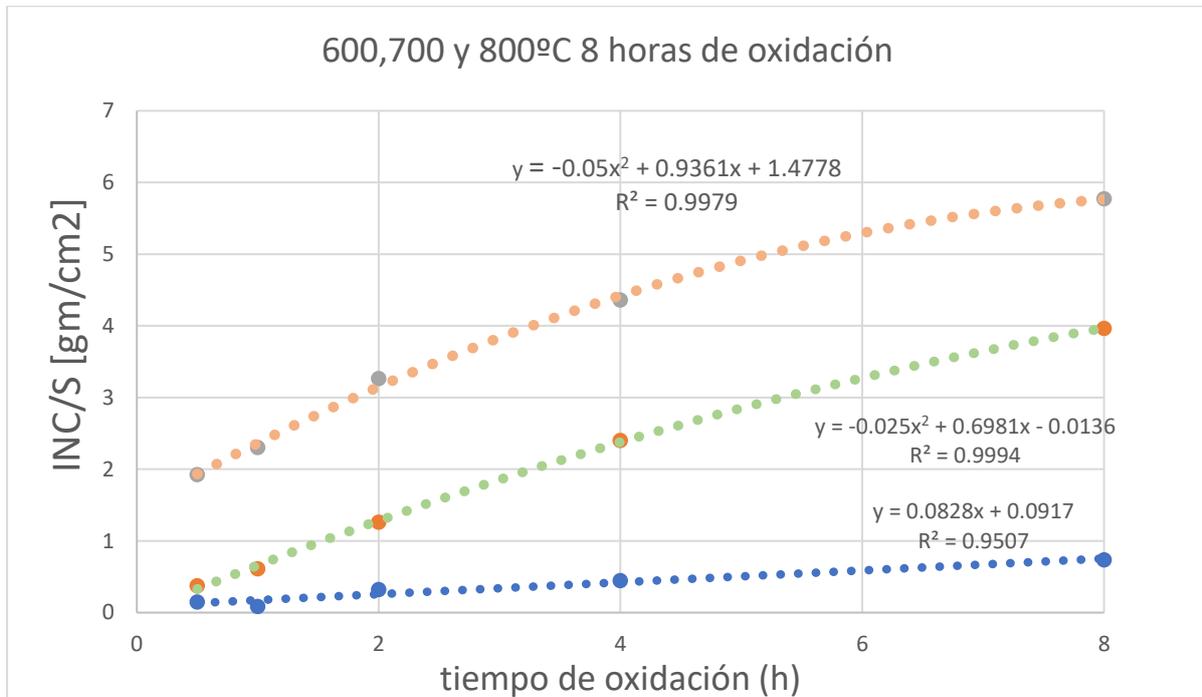


Figura 5.9. Incremento de masa vs tiempo de oxidación a 600, 700 y 800°C a 8 horas de oxidación.

De la Figura 5.9 se puede observar como la cinética de oxidación para tiempos menores, en este caso, 8 horas, difiere notablemente de la cinética observada para tiempos largos de exposición (48 horas). Estos datos nos llevan a concluir que no existe una única cinética en función de la temperatura de exposición, sino que existen tramos que pueden adaptarse mejor a una cinética que a otra.

La diferencia del modelo cinético en función del tiempo de exposición se puede apreciar si comparamos la cinética a 800°C para 48 horas y 8 horas de oxidación. La cinética a 800°C para 48 horas exhibe un comportamiento fundamentalmente lineal, sin embargo, al analizar las primeras 8 horas el modelo se ajusta mejor a un comportamiento polinómico.

De forma parecida a los 800°C, la cinética a los 700°C muestra un comportamiento similar, actuando de forma logarítmica durante las 48 horas y de forma polinómica durante las primeras 8 horas. Para 600°C, a las 72 horas el modelo potencial es el que mejor se ajusta, a las 48 horas el modelo lineal y para 8 horas tanto un comportamiento lineal como polinómico con R²:0.95 en ambos casos.

5.2. ANÁLISIS SUPERFICIAL TRAS OXIDACIÓN

5.2.1 Microscopía electrónica de Barrido

En este apartado se mostrarán los resultados obtenidos tras someter las muestras a oxidación, empleando el microscopio electrónico como herramienta. Se recogerán resultados que podrán resultar útiles para realizar el estudio de los apartados posteriores, es decir, el estudio perfilométrico y el estudio de ángulo de contacto.

Dentro del microscopio electrónico, como se ha comentado en el apartado Materiales y Métodos, podemos recoger información en forma de imágenes gracias a los detectores BSE y SE. Además de estas imágenes, fácilmente diferenciables por su resolución, se aplicó la técnica FIB (Focus Ion Beam) gracias a la cual se pudo fresar la superficie oxidada y analizar la composición en diferentes puntos de profundidad.

Dado que uno de los objetivos principales de este proyecto es poder explicar los cambios de masa que se aprecian en las curvas que muestran la cinética de oxidación, se debe tener en cuenta, la mayor o menor presencia de formación de óxidos en la superficie, pues son estos los que determinan el espesor de la capa de oxidación, siendo especialmente interesante la formación de una capa estable de TiO_2 . El conocimiento de los óxidos nos permitirá dar sentido a los resultados obtenidos en los estudios de rugosidad y mojabilidad.

Las imágenes obtenidas mediante los detectores BSE mostrarán tablas con sus respectivos espectros, los cuales nos permiten conocer la composición de los elementos en el área analizada, lo cual es útil para estudiar la formación de óxidos y comprobar la formación de una capa de óxidos alrededor de la aleación. La técnica FIB también es analizable por los detectores BSE.

Primero se mostrarán los resultados FIB, posteriormente, las imágenes BSE de la superficie, y por último se comparará el tamaño de los óxidos formados con las imágenes SE.

- FIB 700°C

Antes de mostrar los resultados, matizar que la técnica FIB solo se realizó a muestras expuestas a 700 y 800°C y para algunos tiempos de oxidación. Esta decisión corresponde a la importante cantidad de dinero y tiempo que toma aplicar esta técnica, por lo que se decidió coger temperaturas más agresivas en términos de oxidación, ya que para 800°C la información que se puede obtener es mayor que para 600°C.

A continuación, se muestra una tabla donde se recogen los resultados obtenidos en todos los espectros:

TABLA 5.5. Resultados obtenidos por FIB a 700°C.

700°C			% ATÓMICO			
Nº Spectrum	TIEMPO DE OXIDACIÓN	EN PESO	Ti	Nb	O	Mo
3	0.5	85Ti 12Nb 3Mo	87.2	6.3	2.3	1.2
4		57Ti 35Nb 8Mo	59.7	18.9	2.9	3.9
5		61Ti 31Nb 2O 6Mo	63.3	16.6	5.8	3
6	2	74Ti 20Nb 2O 3Mo	74.9	10.8	5.6	1.7
7		56Ti 36Nb 2O 6Mo	60.4	20.1	3.8	3.3
8		41Ti 33Nb 22O 5Mo	27.8	11.4	43.8	1.6
9	4	65Ti 19Nb 13O 3Mo	53	8	30.8	1.2
10		54Ti 30Nb 10O 5Mo	47.5	13.8	26.6	2
11		55Ti 12Nb 31O 1Mo	31.4	3.6	53.4	0.3
12		55Ti 30Nb 13O 3Mo	44.2	12.3	30.8	1.3
13	24	50Ti 21Nb 28O 1Mo	30.3	6.5	50.8	0.5
14		46Ti 38Nb 14O 2Mo	37.8	16.2	34.6	1.1
15		59Ti 26Nb 11O 4Mo	49.8	11.4	29.5	1.5
16		74Ti 11Nb 13O 2Mo	58.7	4.5	30.9	0.6
17		56Ti 32Nb 5O 8Mo	60.3	17.6	14.8	4.4
18		78Ti 16Nb 2O 4Mo	80.3	8.6	6.3	1.9
19	48	65Ti 22Nb 10O 3Mo	56.3	10.1	26.2	1.3
20		55Ti 17Nb 27O 2Mo	33.8	5.2	48.6	0.5
21		56Ti 29Nb 12O 3Mo	47.4	12.7	31.2	1.1

En la TABLA 5.5 se aprecian distintas filas, distinguiendo entre el Nº de Spectrum, el tiempo de oxidación de la muestra, los % atómicos obtenidos de cada Spectrum y finalmente la composición de las muestras en % en peso.

El motivo por el que se pasa a % en peso puede parecer irrelevante, puesto que de leer los % atómicos se puede creer que se está leyendo directamente el óxido que se forma. A modo de ejemplo, en el Spectrum 10 el %At. O es de 26.6, aproximadamente la mitad del %At. Ti que es de 47.5, lo que nos puede conducir a creer que se ha formado Ti_2O . Al pasar a % peso se obtiene una composición de 55Ti 30Nb 10O 5Mo, muy similar a la del metal base; Ti35Nb6Mo.

Para analizar la formación de óxidos se debe aplicar el sentido común. En este ejemplo, para el spectrum 10, no podemos afirmar con seguridad la formación de un óxido concreto, puede que simplemente se trate de una apreciable difusión del oxígeno.

A continuación, se muestran las imágenes obtenidas por técnica FIB a 700°C:

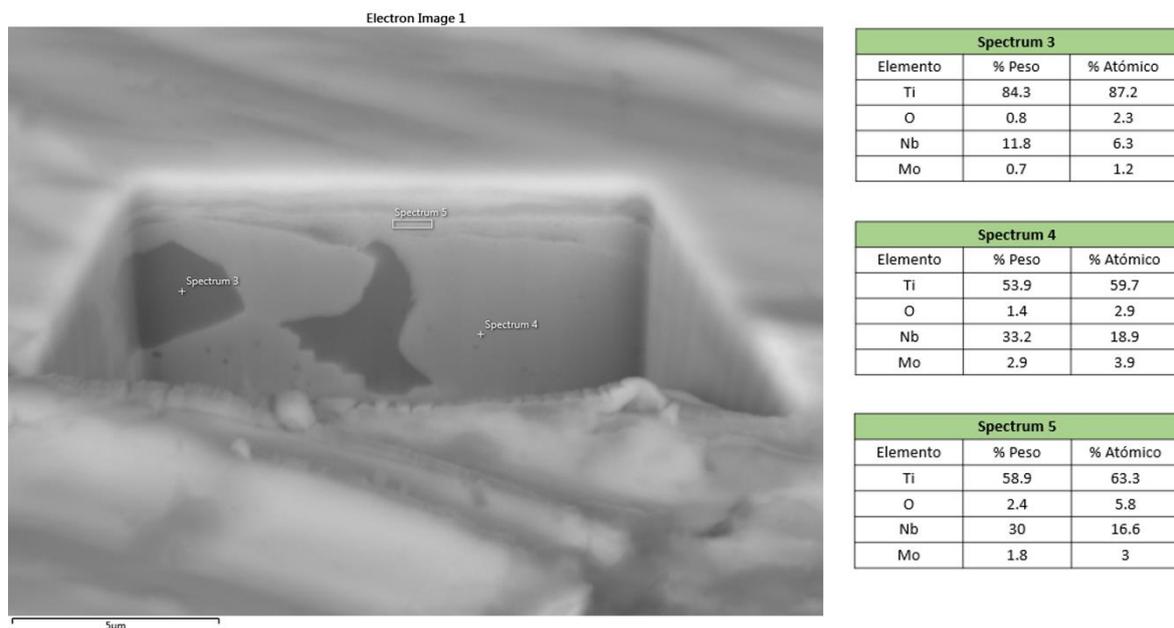


Figura 5.10. Superficie de la aleación Ti-35Nb-6Mo a 5800 aumentos y detector BSE después de aplicar FIB. 30 minutos y 700°C

Las muestras correspondientes a la primera media hora de oxidación a 700°C se corresponden a los espectros 3,4 y 5, adjuntos junto a la imagen obtenida mediante BSE tras aplicar técnica FIB, tal y como se muestra en la Figura 5.10.

De estos espectros salta a la vista la disparidad en los porcentajes de los componentes, variando el titanio desde un 56.7% hasta un 85% atómico, observándose en el espectro 3 una fase mas oscura. Desde el punto de vista de la oxidación, la formación de óxidos tiene lugar principalmente en la superficie del material, puesto que es aquí donde entran en contacto el titanio y elementos de la aleación con el oxígeno, siendo el titanio, por su alto grado de reactividad, mucho más afín a la formación de óxidos.

El punto más superficial, espectro 5, muestra un %O del 5.8, por lo que para esta temperatura y tiempo de oxidación todavía no se puede hablar de la formación de un oxido estable como es EL TiO_2 en sus fases rutilo o anatasa, o, en menor medida, Ti_2O_3 , también llamado el sesquióxido de titanio.

Por otro lado, el espectro 4 no muestra tampoco información relevante en cuanto a formación de óxidos, en este punto, los porcentajes en peso 54Ti 33Nb 3Mo 1.4O son prácticamente idénticos a los de la aleación antes de someterse a oxidación.

También se han tomado muestras de Ti-35Nb-6Mo a 7000 aumentos para 2,4,24 y 48 horas de oxidación, las que se mostrarán en las figuras siguientes:

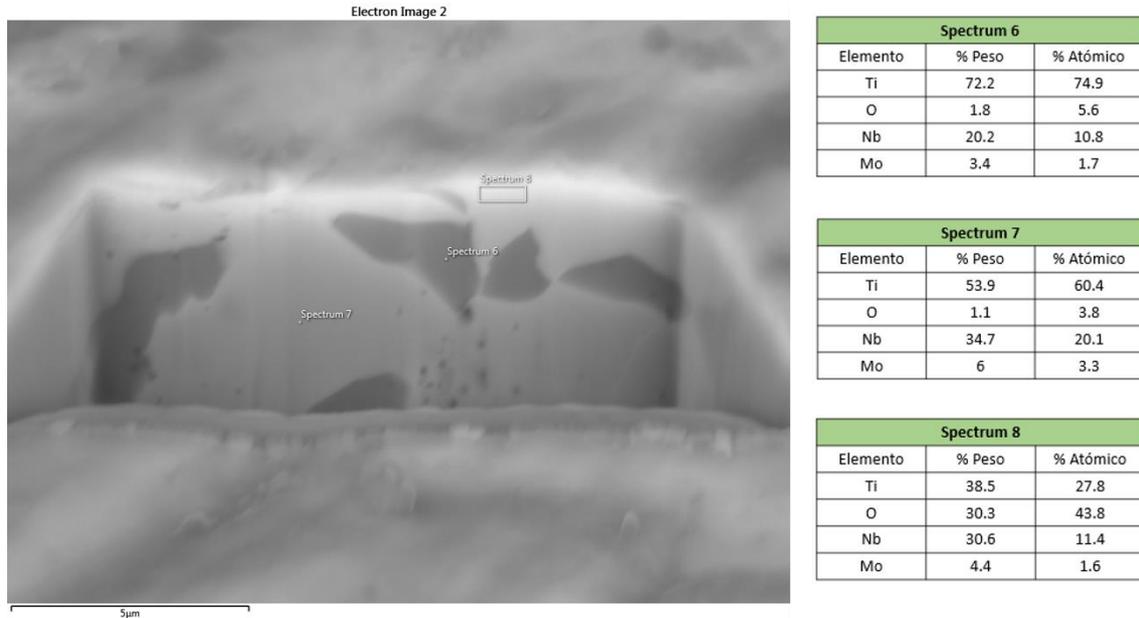


Figura 5.11. Superficie de la aleación Ti-35Nb-6Mo a 7000 aumentos y detector BSE después de aplicar FIB. 2 horas y 700°C

El espectro 6 muestra una fase oscura con predominancia del titanio, siendo este del 74.9%, esta fase negra se corresponde con la fase α . Aunque se realice el estudio sobre una aleación beta esto no quiere decir que aparezcan zonas predominantes de fase α , tal y como se puede comprobar.

En cuanto a la oxidación, en el espectro 8 podemos especular sobre la aparición del primer óxido de titanio. Al observarse un 27.8% de Ti y 43.8% de Oxígeno podríamos estar ante la formación del sesquióxido de titanio en la parte más superficial de la muestra. El Ti_2O_3 . Presenta una relación de tal forma que el titanio representa el 40% de la molécula y el oxígeno el 60% restante (% atómicos). La lectura del espectro 8 arroja un 27.8% Ti y 43.8% de Oxígeno, la relación Ti/O es 0.63 (27.8/43.8) muy parecida a la del Ti_2O_3 , que es 0.66 (2/3), por lo que podríamos estar ante la formación de Ti_2O_3 o bien de una mezcla entre Ti_2O_3 y TiO_2 .

Apreciable del espectro 7, el oxígeno todavía no ha podido difundir a gran profundidad. Para esta temperatura y tiempo de oxidación todavía no se espera una difusión elevada.

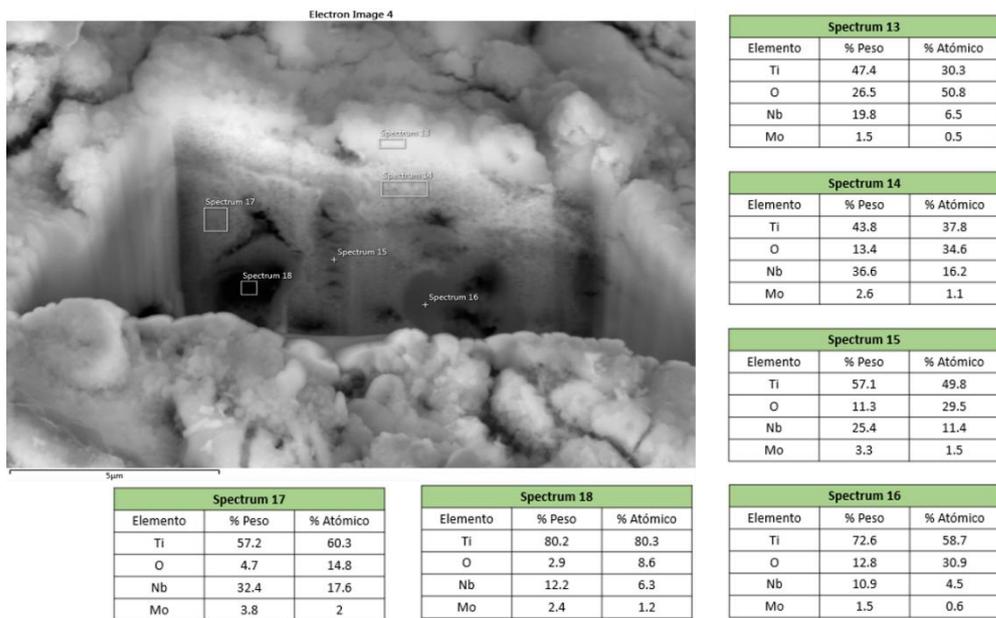


Figura 5.12. Superficie de la aleación Ti-35Nb-6Mo a 7000 aumentos y detector BSE después de aplicar FIB. 24 horas y 700°C

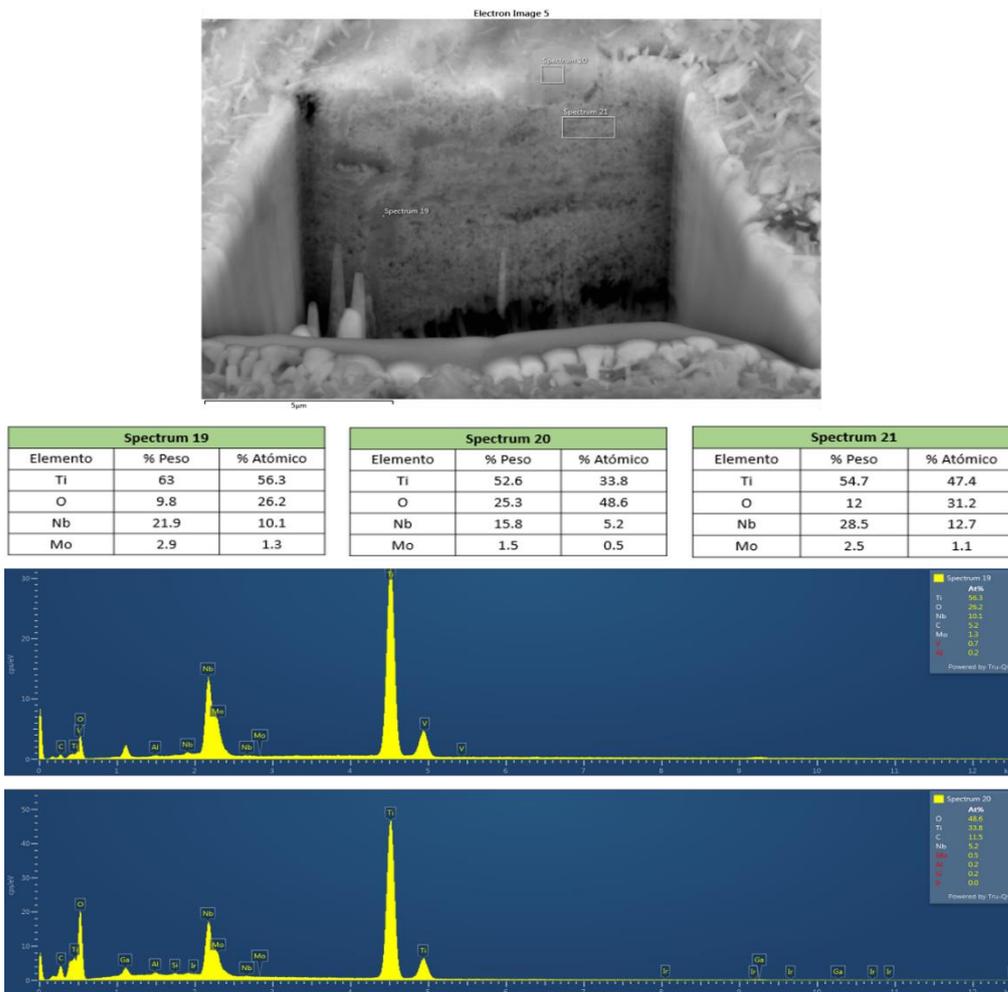


Figura 5.13. Superficie de la aleación Ti-35Nb-6Mo a 7000 aumentos y detector BSE después de aplicar FIB. 48 horas y 700°C.

De la Figura 5.12. son varias las cosas a comentar. Los espectros 13 y 14 son los más superficiales, el 13 muestra una relación Ti/O de 0.6 por lo que podríamos estar ante la formación de Ti_2O_3 o bien de una mezcla entre Ti_2O_3 y TiO_2 . tal y como se ha comentado en el apartado anterior. Por el contrario, en el espectro 14 la relación es de 1.1 lo que mayormente nos indica la presencia del óxido TiO , responsable del color dorado del recubrimiento. No obstante, los estudios aportados en la bibliografía señalan que la formación de TiO es la más compleja y sucede en torno a los 800-900°C.

El espectro 15, observable en una zona porosa y más profunda que el espectro 17, muestra un mayor contenido en oxígeno que el 17 pese a estar más profundo. Esta zona porosa puede deberse a la aparición de grietas durante la oxidación de las muestras a 700°C. Por otro lado, experimentalmente se observó en las esquinas de las muestras 24,48 y 72 horas para 700°C la formación de una estructura arenosa que puede deberse a la formación del MoO_3 .



Figura 5.14. Aleación Ti-35Nb-6Mo tras 24 horas de oxidación a 700°C

De la Figura 5.13 se aprecia como el porcentaje en oxígeno disminuye conforme aumenta la profundidad de la medida, comprobando en el espectro 20 una relación Ti/O de 0.69, similar también al sesquióxido de titanio. La formación de grietas puede estar condicionada por la dilatación térmica o bien la presencia del MoO_3 , que es un óxido que presenta un punto de fusión cercano a los 800°C pudiendo provocar la pérdida de masa del material y ese aspecto de esponjamiento.

- **FIB 800°C**

A continuación, se muestra una tabla donde se recogen los resultados obtenidos en todos los espectrums:

TABLA 5.6. Resultados obtenidos por FIB a 800°C

800°C			% ATÓMICO			
Nº Spectrum	TIEMPO DE OXIDACIÓN	EN PESO	Ti	Nb	O	Mo
1	1hr	57Ti 15Nb 25O 2Mo	36.2	4.9	48.5	0.7
2		52Ti 38Nb 3O 7Mo	55.8	21.2	7.9	4
3		68Ti 24Nb 3O 5Mo	70.9	13	7.8	2.4
4		77Ti 18Nb 2O 3 Mo	77.3	9.2	5.9	1.8
5		55Ti 37Nb 1O 6Mo	58.2	20.4	4.2	3.3
6		53Ti 37Nb 1O 8Mo	56.4	20.6	3.8	4.4
7	2hr	55Ti 29Nb 13O 2Mo	46.7	12.6	32.9	0.8
8		64Ti 22Nb 11O 2Mo	55.2	9.8	28.6	0.9
9		58Ti 29Nb 10O 4Mo	51.2	13.1	27.3	1.6
10		71Ti 16Nb 11O 2Mo	60.4	6.8	28.4	0.7
11		37Ti 34Nb 29O	23	11	54.5	
12	4hr	29Ti 44Nb 27O	18.1	14.5	51.3	
13		63Ti 20Nb 15O 1Mo	50.7	8.2	35.5	0.5
14		54Ti 35Nb 8O 3Mo	51.9	17.5	23.4	1.3

Para el estudio de resistencia frente a la oxidación a 800°C mediante los detectores BSE tras haber aplicado la técnica FIB se han escogido los tiempos de oxidación de 1,2 y 4 horas, estas muestras se representarán en las Figuras 5.15, 5.16 y 5.17 respectivamente.

Se realizará este apartado de forma análoga al apartado anterior, teniendo en cuenta el objetivo principal del proyecto se continuará con el estudio de los óxidos formados.

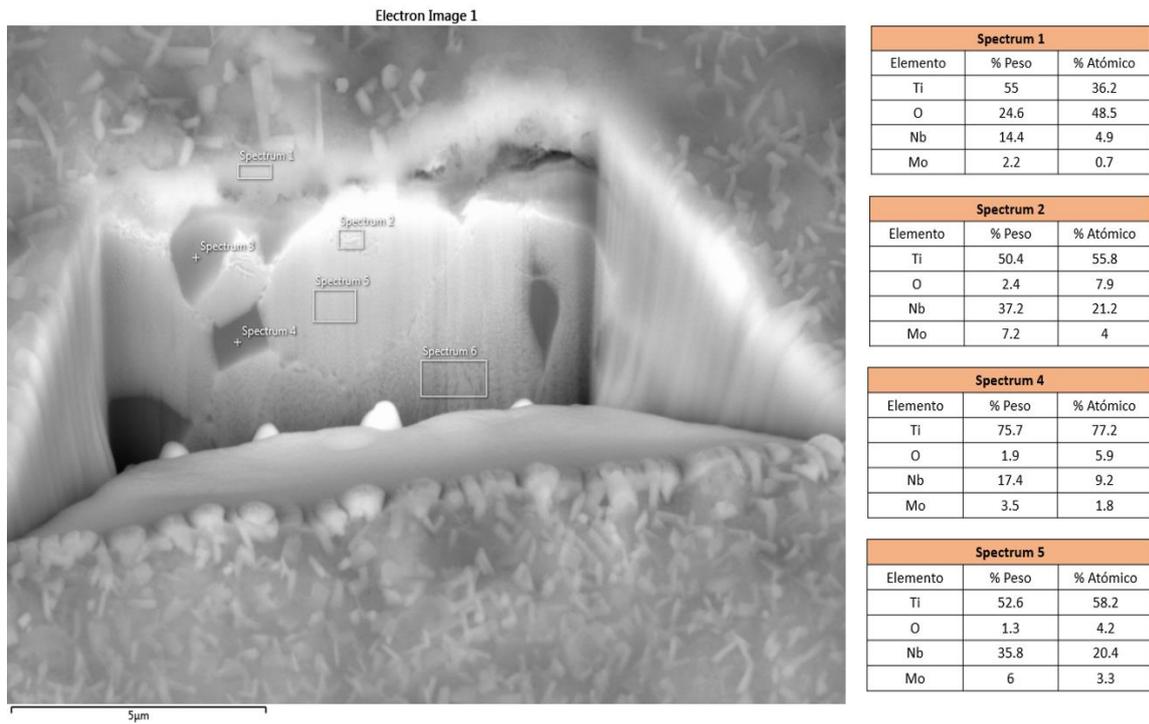


Figura 5.15. Superficie de la aleación Ti-35Nb-6Mo a 7000 aumentos y detector BSE después de aplicar FIB. 1 hora y 800°C.

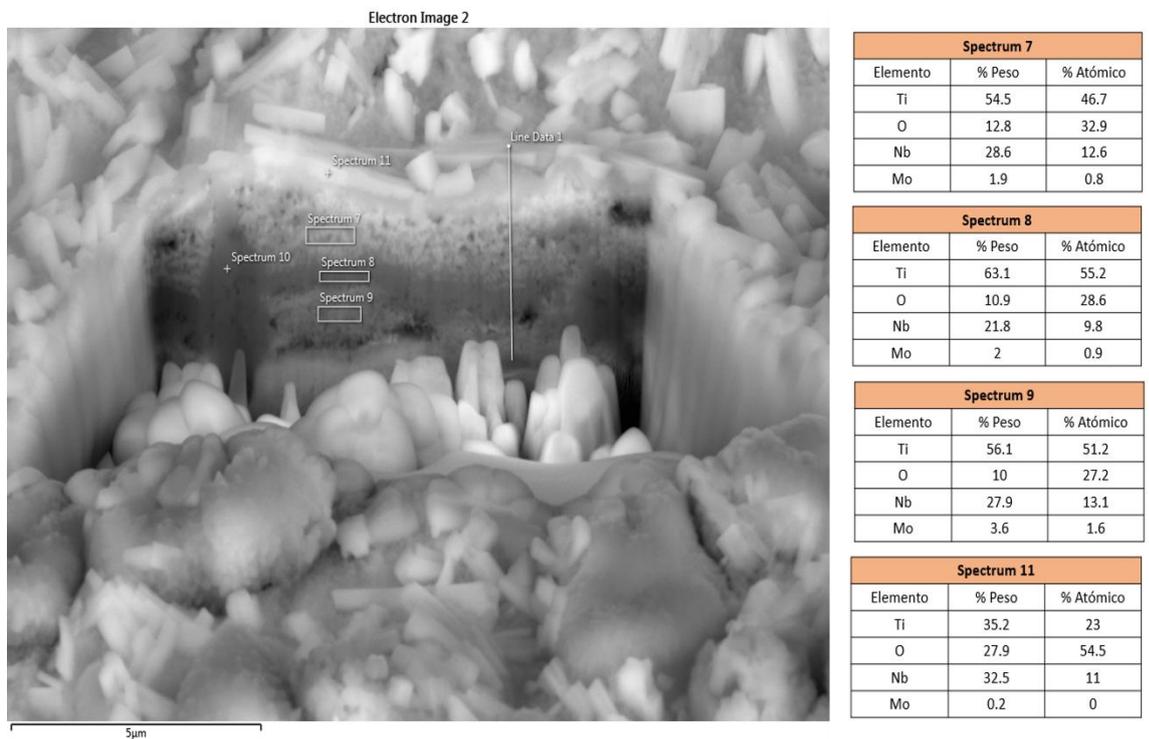


Figura 5.16. Superficie de la aleación Ti-35Nb-6Mo a 7000 aumentos y detector BSE después de aplicar FIB. 2 horas y 800°C.

Antes de comenzar con el análisis de los óxidos salta a la vista la diferencia estructural de la superficie entre los 800°C y los 700°C, esta diferencia es observable en las Figuras 5.16 y 5.12. Para 800°C comienza a apreciarse estructuras cristalinas que difieren significativamente de lo visto a 700°C, donde dominaba la anatasa, que tiene una forma más rugosa en forma de “nube”.

En la Figura 5.15 el espectro 1, el más superficial, muestra una relación Ti/O de 0.74 lo que puede sugerir una mezcla entre Ti_2O_3 y TiO . Por el contrario, en la Figura 5.16 el espectro 11 muestra una relación Ti/O de 0.42, por lo que hay más del doble de oxígeno que de titanio aproximadamente, estos datos nos conducen a pensar en la formación del TiO_2 .

Se pueden comparar, para distintas temperaturas de exposición y mismo tiempo de oxidación, como afecta la temperatura a la superficie del material tras sufrir oxidación. Comparando la figura 5.11, donde apenas se observa visualmente formación de óxidos, con la 5.16, donde visualmente se aprecia gran actividad de formación de óxidos en la superficie, nos damos cuenta de que la temperatura es un factor determinante en la aparición de óxidos y el tipo de óxidos que se forman.

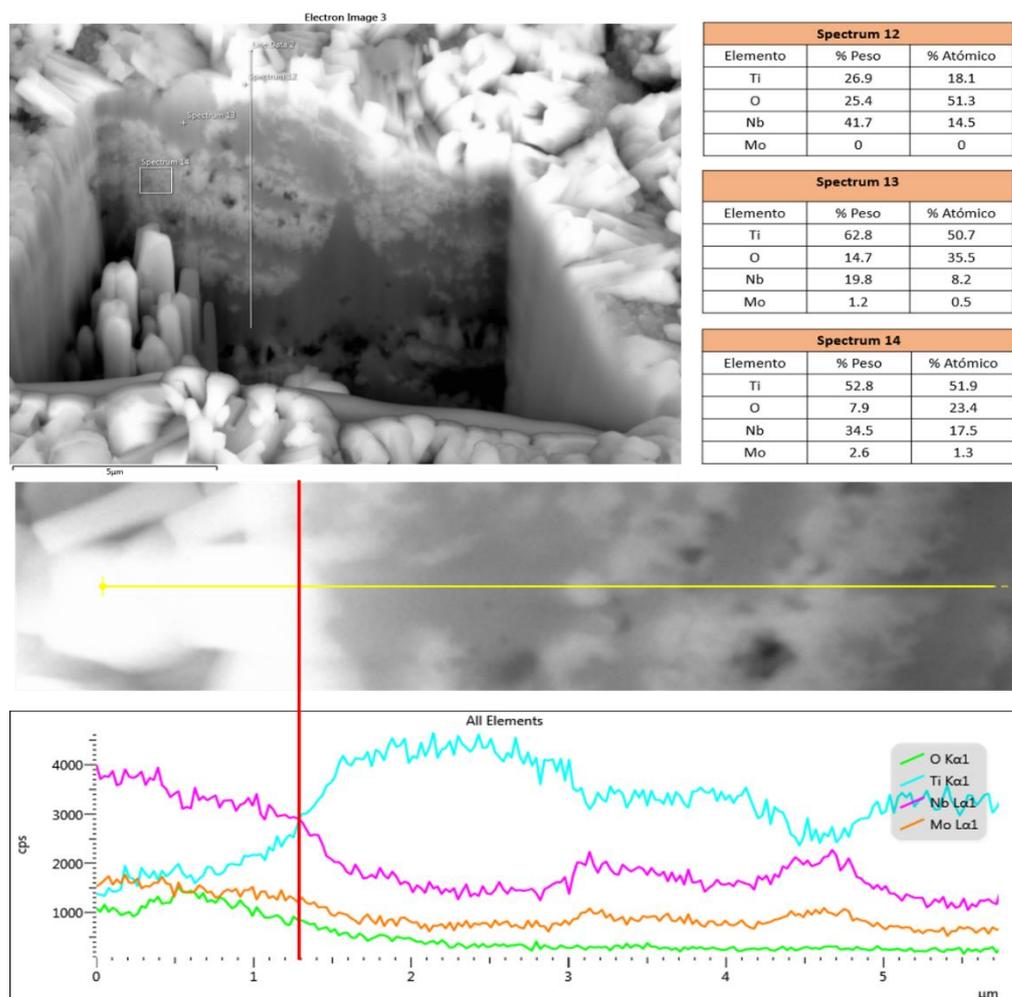


Figura 5.17. Superficie de la aleación Ti-35Nb-6Mo a 7000 aumentos y detector BSE después de aplicar FIB. 4 horas y 800°C.

El espectro 12 (que comienza en la línea roja de la imagen inferior) muestra una relación O/Ti de 2.8, lo que nos indica que la superficie está formada principalmente por TiO_2 y una gran cantidad de oxígeno presente en la superficie, bien ocupando una posición vacante dentro de la estructura metálica de la aleación o bien ocupando posiciones intersticiales, otra posibilidad es la aparición de óxidos de niobio y óxidos de molibdeno.

Para responder a este último planteamiento, nos apoyamos en un estudio realizado por el Instituto Tecnológico de Materiales de la UPV (*A. Vicente, A. Schlaht, A. Amigó, V. Amigó*) donde sometieron a 900°C durante 3 horas y 20 minutos una aleación Ti-Nb de un 6%w de niobio. Los óxidos formados se determinaron por espectroscopía Raman, obteniéndose picos elevados correspondientes a rutilo y dos picos bastante más pequeños correspondientes a la anatasa. Sin embargo, en los análisis DRX no se encontraron picos correspondientes a óxidos de Nb, Mo o Ta, todos ellos elementos refractarios, de los cuales tanto molibdeno como niobio están presentes en nuestra aleación.

El estudio anterior, junto al conocimiento de la reactividad del titanio y los demás elementos refractarios, nos lleva a la conclusión de que el espesor de la capa de oxidación está fundamentalmente formado por óxidos de titanio.



Figura 5.18. Aleación Ti-35Nb-6Mo tras 8,24,48 y 72 horas de oxidación a 800°C respectivamente.

- BSE SUPERFICIAL PARA 600°C

Estas imágenes, a diferencia de las obtenidas mediante FIB (donde se inclina la muestra 54° respecto la normal del suelo) se ven completamente desde arriba, por lo que los espectros darán como resultado la capa más superficial del óxido formado. Tanto estas como las obtenidas por FIB se han conseguido mediante los detectores BSE.

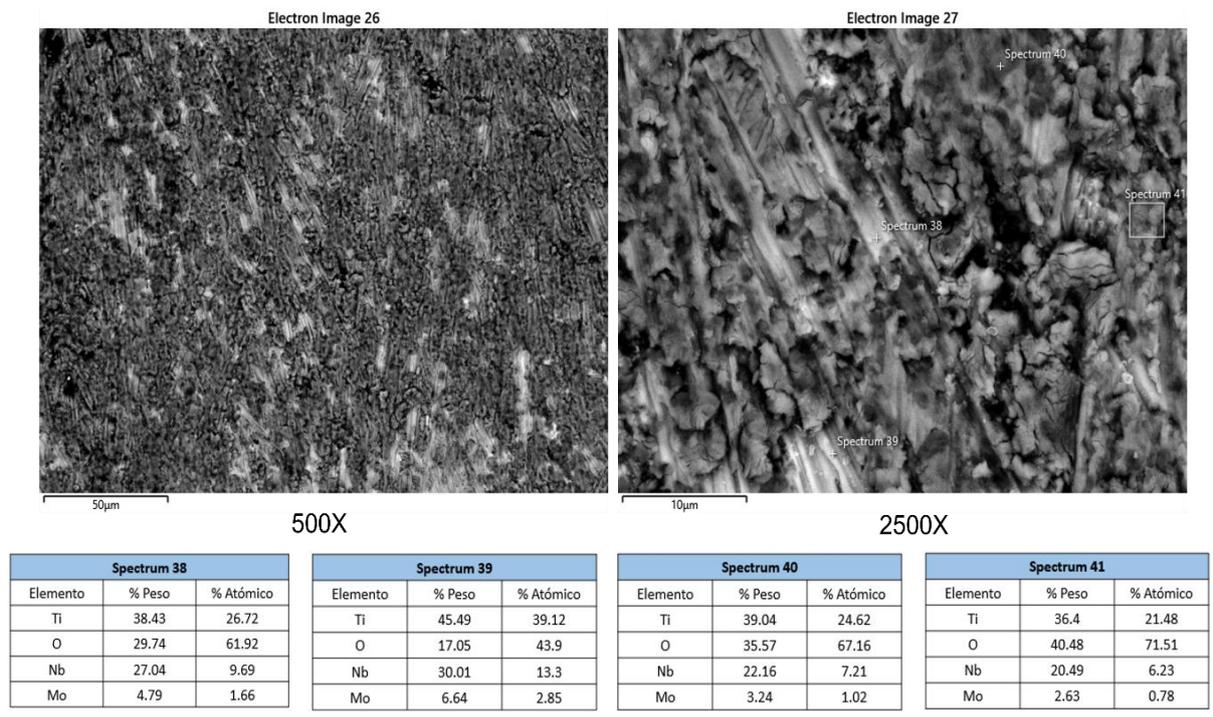


Figura 5.19. Superficie de la aleación Ti-35Nb-6Mo a 2500 y 500 aumentos y detector BSE. 24 horas y 600°C

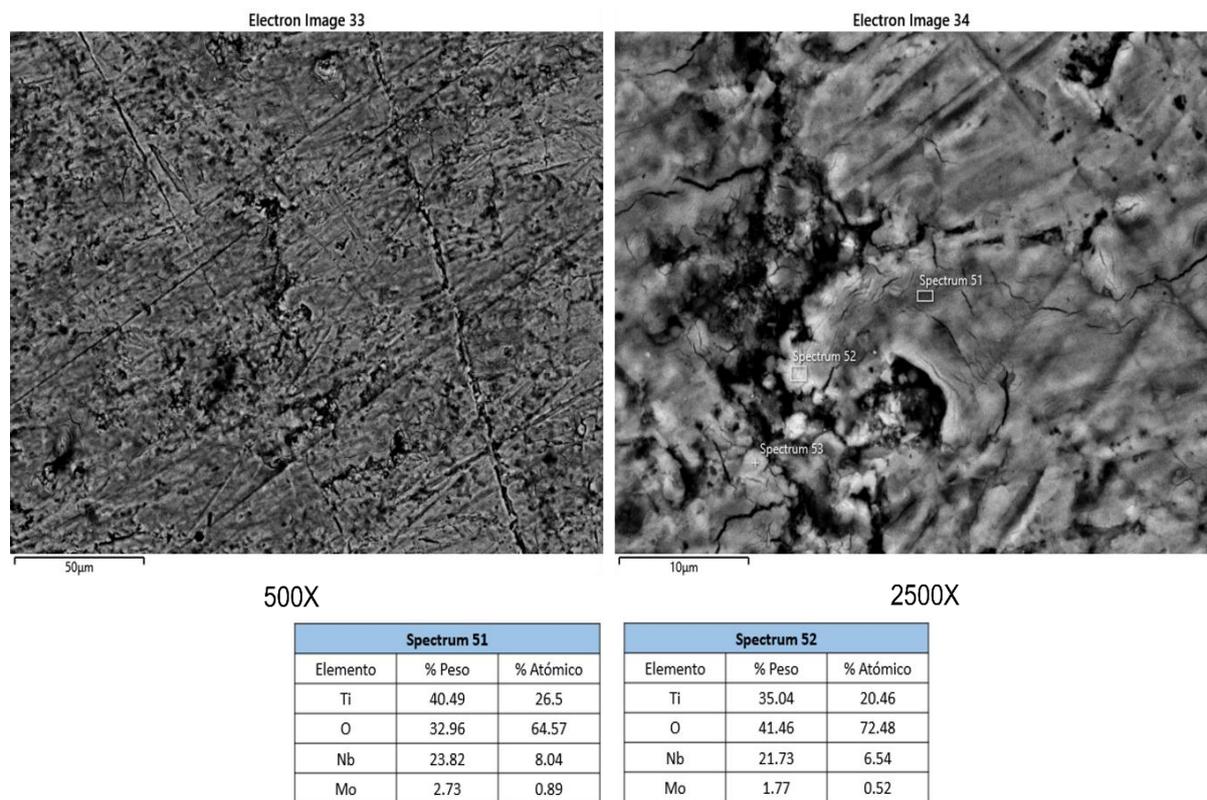


Figura 5.20. Superficie de la aleación Ti-35Nb-6Mo a 2500 y 500 aumentos y detector BSE. 72 horas y 600°C

En todos los espectros se observa una relación O/Ti de más del doble, tanto para 24 horas como para 72 horas de oxidación, a excepción del espectro 19 para 24 horas de oxidación, donde la relación es de 1.07, por lo que para 600°C y 24 horas es posible que existan zonas donde conviva el Ti₂O₃ y el TiO₂, siendo el TiO₂ el óxido predominante, no obstante, visualmente no se observa la formación de cristales.

- BSE SUPERFICIAL PARA 700°C

Las imágenes obtenidas para 700°C son las siguientes:

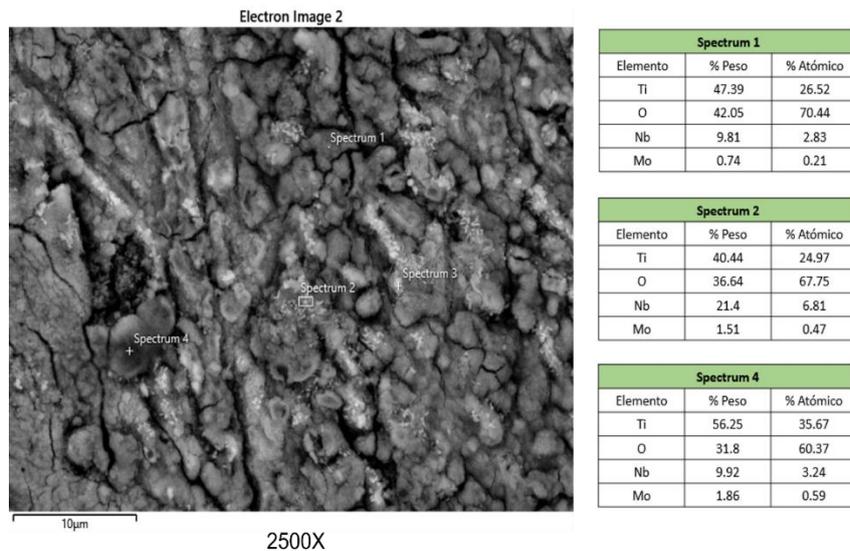


Figura 5.21. Superficie de la aleación Ti-35Nb-6Mo a 2500 aumentos y detector BSE. 24 horas y 700°C.

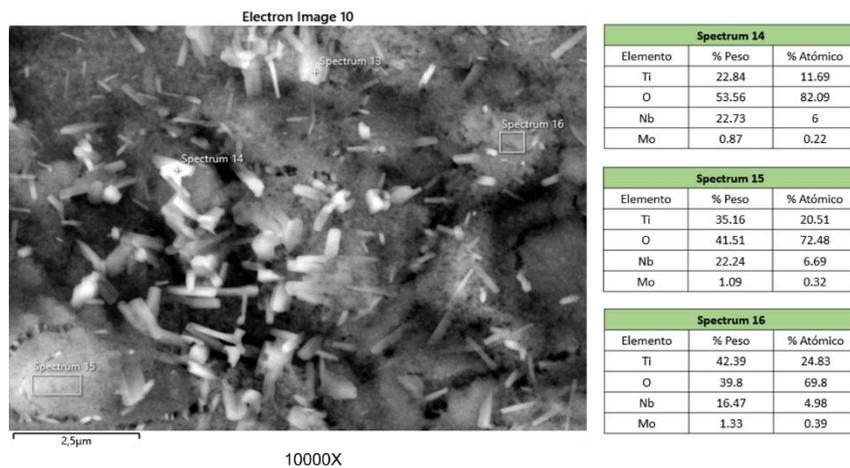


Figura 5.22 Superficie de la aleación Ti-35Nb-6Mo a 10000 aumentos y detector BSE. 72 horas y 700°C

La Figura 5.21 es comparable con la Figura 5.19, ambas para 24 horas de oxidación, pero para 600 y 700°C respectivamente. Las dos superficies muestran una composición similar, siendo la

relación O/Ti de 1.7 en el espectro 4, por lo que esta muestra podría estar formada por una mezcla de Ti_2O_3 y el TiO_2 e incluso se podría tener, aunque en menor medida TiO .

Observando la Figura 22 vemos como a las 72 horas los cristales formados tienen un tamaño bastante pequeño, aun así, las lecturas espectrales nos arrojan todas relaciones O/Ti mayores a 2.

- BSE SUPERFICIAL PARA 800°C

Las imágenes obtenidas para 800°C son las siguientes:

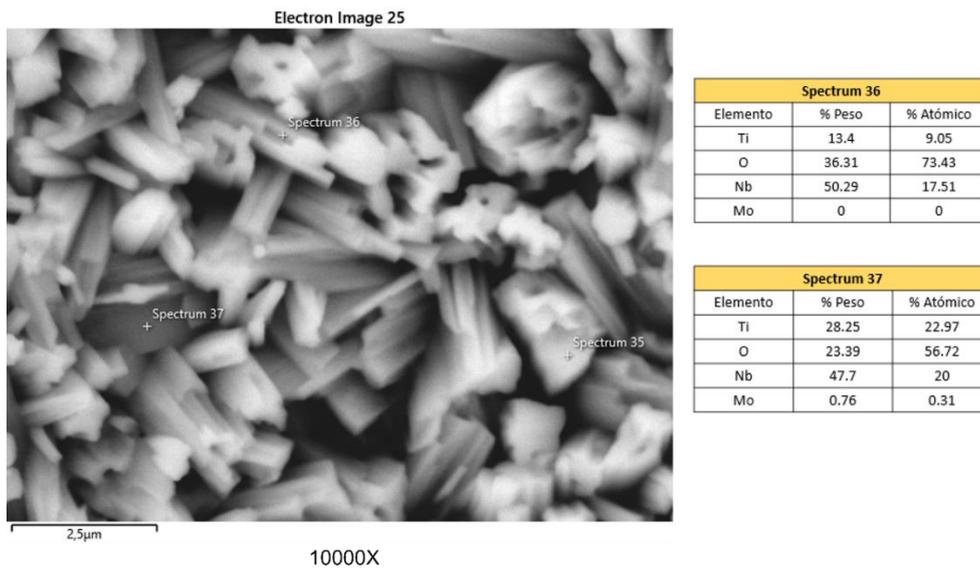


Figura 5.23 Superficie de la aleación Ti-35Nb-6Mo a 10000 aumentos y detector BSE. 4 horas y 800°C.

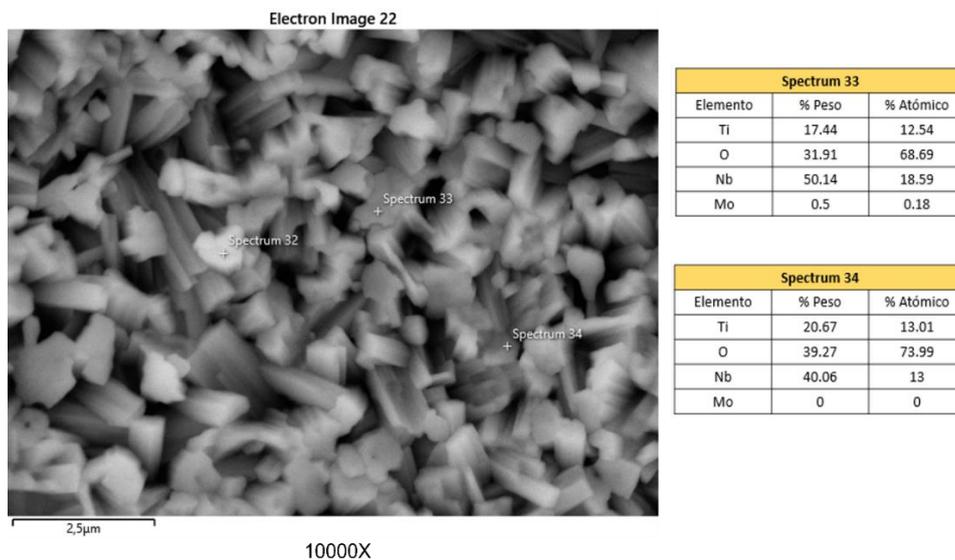


Figura 5.24. Superficie de la aleación Ti-35Nb-6Mo a 10000 aumentos y detector BSE. 72 horas y 800°C.

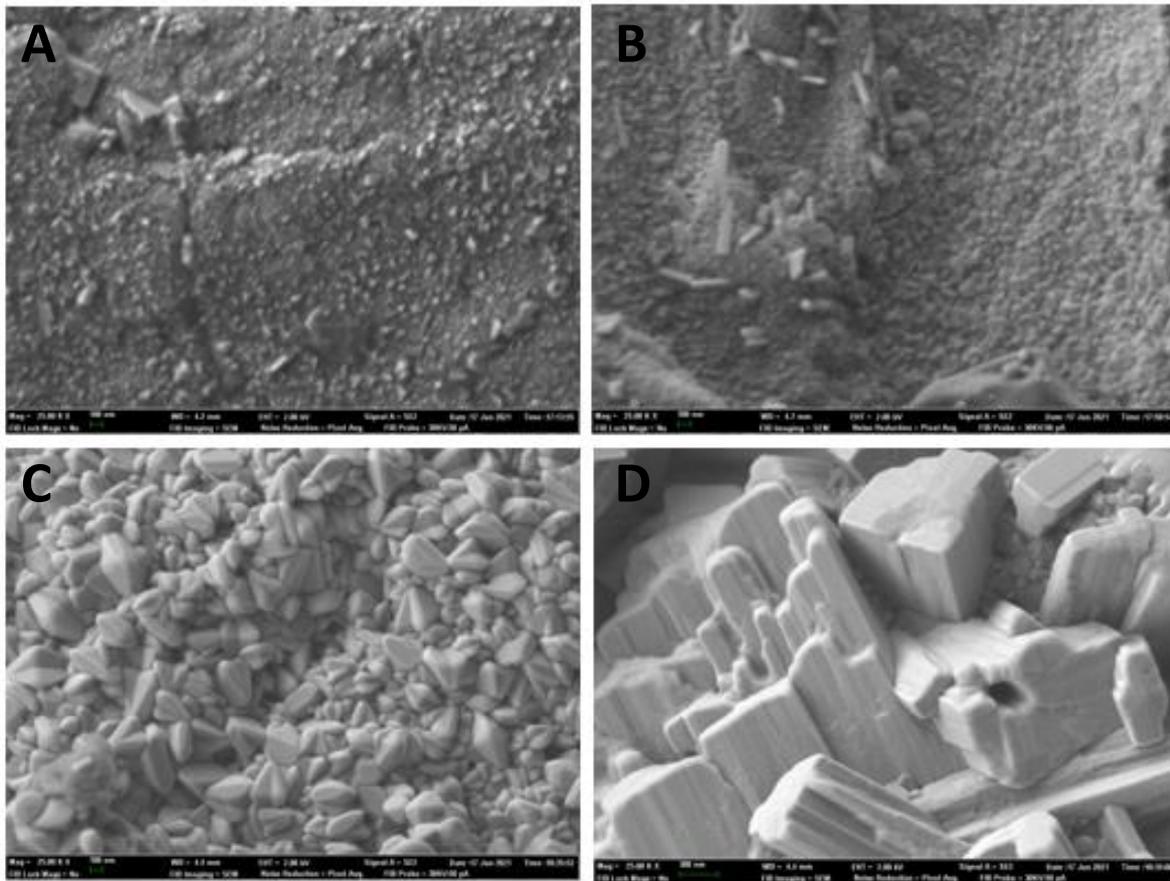


Figura 5.26. Superficie de la aleación Ti-35Nb-6Mo a 25.000 aumentos y detector SE. 8 horas y A) 600°C, B) 700°C, C) 800°C y D) 800°C aumentado respectivamente.

La diferencia en el tamaño de los óxidos formados en función de la temperatura de exposición es fácilmente observable en la Figura 5.26, donde, para 800°C el tamaño del cristal es mucho más grande que para el resto de las temperaturas. En cuanto a los óxidos observados a 700°C y 600°C es apreciable que el tamaño de estos, así como su densidad en la superficie, es mucho menor que para 800°C.

Esta diferencia de tamaño en los óxidos tiene como consecuencia la formación de capas de óxidos con distinta rugosidad. Esta diferencia de rugosidad superficial es contrastable en el estudio de rugosidad, donde para 8 horas se observa cómo tanto el tamaño máximo de pico (sp) como la media de altura del valle (Sa) tienen valores mucho más elevados para 800°C que para el resto de las temperaturas, apreciable en las Figuras 5.32 y 5.33. Esta diferencia está propiciada por la diferente velocidad de crecimiento de los óxidos en función de la temperatura.

De forma alternativa se van a mostrar imágenes para otro tiempo de oxidación, en este caso se escoge un tiempo de oxidación de 48 horas, con el objetivo de estudiar posibles diferencias en el tamaño y cantidad de óxidos formados.

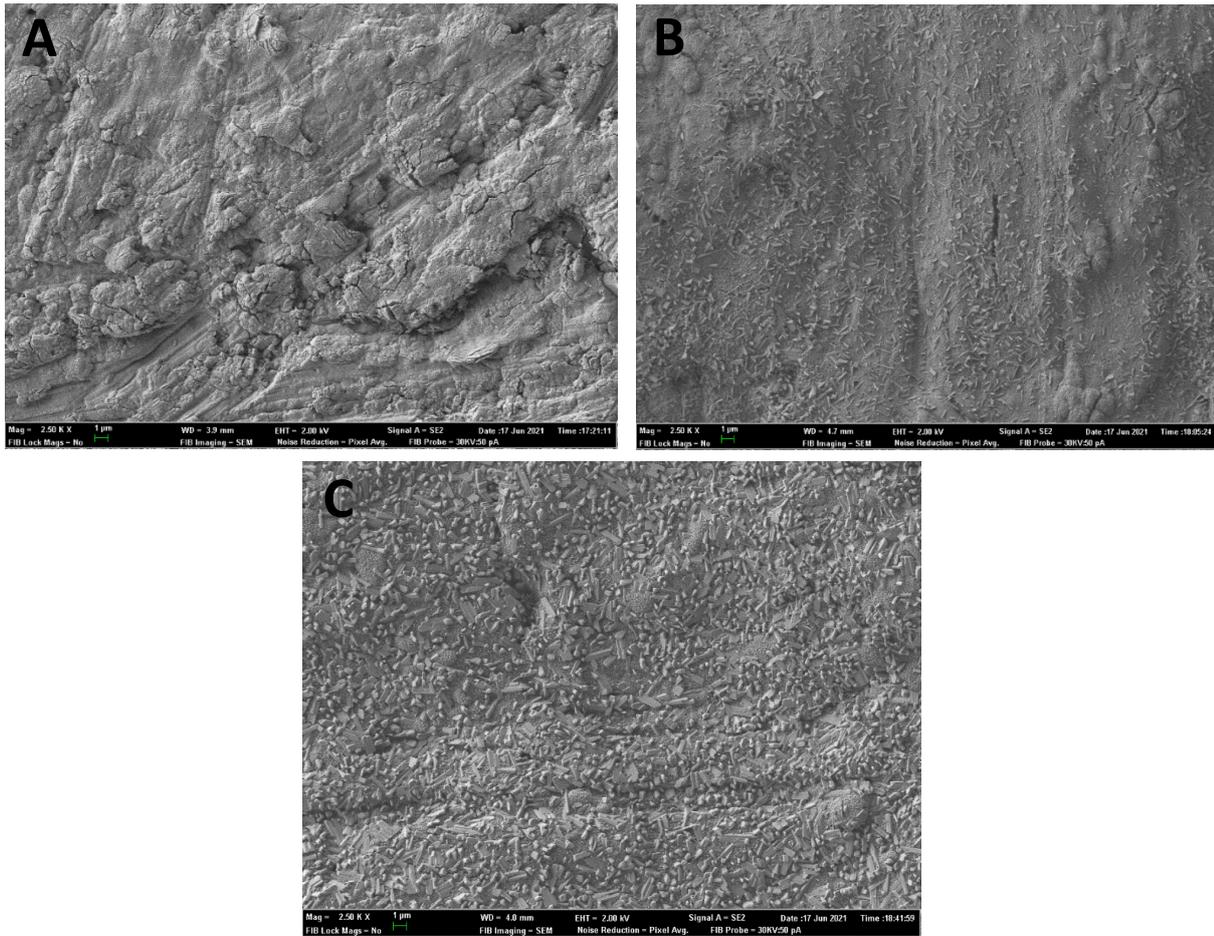


Figura 5.27. Superficie de la aleación Ti-35Nb-6Mo a 2.500 aumentos y detector SE. 48 horas y a) 600, b) 700 y c) 800°C.

La figura 5.18 muestra la superficie de las muestras vistas desde 2500 aumentos, a esta distancia es claramente apreciable como para 600°C apenas se han formado estructuras cristalinas, a 700°C comienzan a formarse, aunque su tamaño es pequeño, y a 800°C el tamaño de estos óxido prácticamente triplica a los de 700°C, luego, la temperatura, es junto con el tiempo de oxidación, un parámetro fundamental a la hora de determinar la resistencia frente a la oxidación. Estas son algunas de las conclusiones extraídas en el Análisis por microscopía electrónica:

- A 600°C, si nos fijamos en las curvas de oxidación, apenas se aprecia un incremento de masa, por lo que la formación de una capa de óxido en torno a la muestra es muy pequeña, prácticamente invisible a simple vista, sin embargo, los detectores BSE si nos muestran formación de óxido de titanio TiO_2 para tiempos de oxidación largos. Con los detectores SE prácticamente no se consigue apreciar la formación de estructuras cristalinas, este hecho es contrastable en el estudio perfilométrico, donde se observa que apenas existe variación de la rugosidad comparado con otras temperaturas, por lo que para 600°C si existe formación de TiO_2 , pero su densidad y tamaño no son suficientes para la creación de una película estable.

- A 700°C, las muestras analizadas mediante FIB son bastante reveladoras, muestran la formación de Ti_2O_3 en la capa más superficial, junto con el TiO_2 . Experimentalmente se observó la fractura de la capa de óxido (Ver Figura 5.14), esta fractura puede estar condicionada por la formación de MoO_3 ya que los espectros muestran mucho más contenido en molibdeno para esta temperatura que para 800°C. Las muestras analizadas por SE nos muestran como el tamaño de los cristales formados es bastante pequeño, a diferencia de lo ocurrido a 800°C.
- A 800°C la formación de TiO_2 ya comienza a observarse para tiempos de oxidación relativamente bajos (2 horas), esto se traduce en la formación de una capa de óxido de TiO_2 compuesta por estructuras cristalinas de gran tamaño, tal y como se observó experimentalmente, donde se pudo comprobar visualmente la homogeneidad, integridad y solidez de la capa de óxido formada. Además el color dorado garantiza la presencia del TiO (Ver Figura 5.18)

El análisis de rugosidad muestra lo comentado, para 8 horas se alcanza el máximo tanto en S_p como en S_a , lo que nos indica que los óxidos aumentan su tamaño exponencialmente, pasado este tiempo comienzan a formarse y aposentarse en los alrededores hasta que se estabiliza esta rugosidad, consecuencia del crecimiento estable y uniforme de la capa de oxidación.

- Pese a que los datos bibliográficos mencionan que el TiO se empieza a formar a partir de los 800°C experimentalmente hemos comprobado que esto no es así, ya que el color dorado comenzó a aparecer a los 700°C para tiempos largos de exposición.

5.2.2 Estudio perfilométrico

Siguiendo con los objetivos del proyecto, el siguiente paso es realizar el estudio de la rugosidad para todas las muestras involucradas en el tratamiento térmico. En este apartado, además de obtener los resultados se deben comparar y analizar con los obtenidos en microscopía electrónica, y posteriormente con ángulo de contacto. Por último, determinar si este estudio arroja información relevante en la caracterización superficial de muestras sometidas a oxidación.

La perfilometría óptica es una técnica de caracterización no destructiva que permite la obtención y tratamiento de imágenes 2D y 3D con una resolución muy detallada que puede llegar a pocos nanómetros. Gracias a este equipo de medición topográfica se pueden obtener parámetros fundamentales de la rugosidad de la superficie de los materiales. Estos resultados serán analizados junto con los resultados obtenidos con otras técnicas.

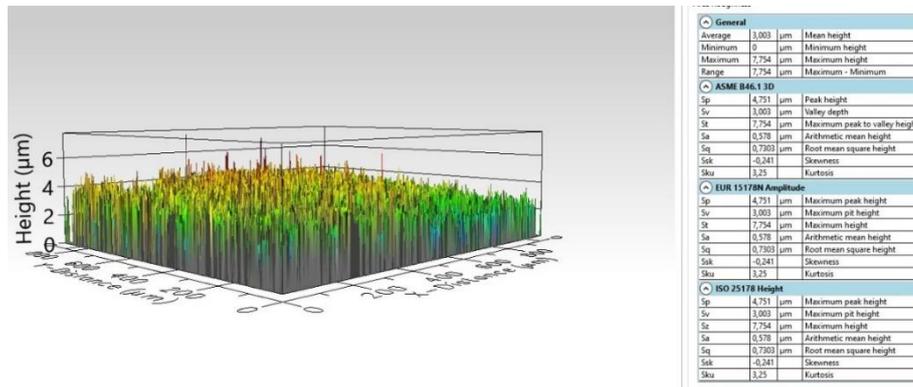


Figura 5.28. Imagen Obtenida mediante PROFIL 3D.

Antes de comenzar comentando los resultados es importante resaltar una serie de restricciones que se han tenido que respetar para elaborar los resultados que aquí se van a exponer a continuación. En primer lugar, todos aquellos valores que distan significativamente del resto se consideraron como datos anómalos y no se tuvieron en cuenta. La segunda de las restricciones; para cada muestra se realizaron tres mediciones, por lo que el resultado se obtiene de hacer la media de las mediciones, PROFILM 3D es una herramienta que contiene cierto grado de error, por lo que es conveniente tomar varias medidas para poder descartar datos anómalos e intentar que las mediciones sean lo más representativas posibles de la muestra que se analiza.

Con las siguientes consideraciones, se obtienen las siguientes 3 tablas, una para cada una de las temperaturas a las que se sometieron las muestras. En las tablas se mostrarán los tiempos de oxidación y los parámetros mencionados anteriormente.

TABLA 5.7. Parámetros de rugosidad de las muestras de Ti35Nb6Mo a 600°C en función del tiempo.

600°C				
Tiempo (h)	Sa (µm)	Sp (µm)	St (µm)	Sq (µm)
0.5	0.3524	2.775	5.183	0.459
1	0.354	2.033	6.928	0.45
2	0.4292	3.47	6.846	0.5459
4	0.3731	3.204	5.95	0.491
8	0.331	5.23	7.408	0.424
24	0.636	3.02	8.263	0.805
48	0.6051	3.02	7.365	0.758
72	0.777	6.293	10.096	0.982

TABLA 5.8. Parámetros de rugosidad de las muestras de Ti35Nb6Mo a 700°C en función del tiempo (horas).

700°C				
Tiempo (h)	Sa (µm)	Sp (µm)	St (µm)	Sq (µm)
0.5	0.695	6.91	15.11	1.92
1	0.4225	5.31	9.71	0.575
2	0.499	2.53	5.25	0.653
4	0.836	2.6	11.81	1.024
8	0.77	4.86	8.58	0.977
24	2.50	9.50	19.22	3.156
48	4.76	30.07	43.49	6.596
72	11.87	38.1	67.29	14.466

TABLA 5.9. Parámetros de rugosidad de las muestras de Ti35Nb6Mo a 800°C en función del tiempo (horas).

800°C				
Tiempo (h)	Sa (µm)	Sp (µm)	St (µm)	Sq (µm)
0.5	1.54	7.1	12.45	1.937
1	0.68	8.2	11.27	0.894
2	1.92	23.57	29.23	2.59
4	3.66	28.11	37.58	5.316
8	20.37	77.23	135.23	25.452
24	2.30	11.67	25.42	12.58
48	8.49	41.98	76.4	11.173
72	6.97	22.06	54.06	8.505

Los resultados obtenidos en las TABLAS 5.7, 5.8 y 5.9 se pueden comparar representando los parámetros rugosidad promedio y rugosidad RMS, ya que estos son lo más significativos a la hora de analizar la evolución de la rugosidad. Se obtienen las siguientes figuras en función de la temperatura de exposición.

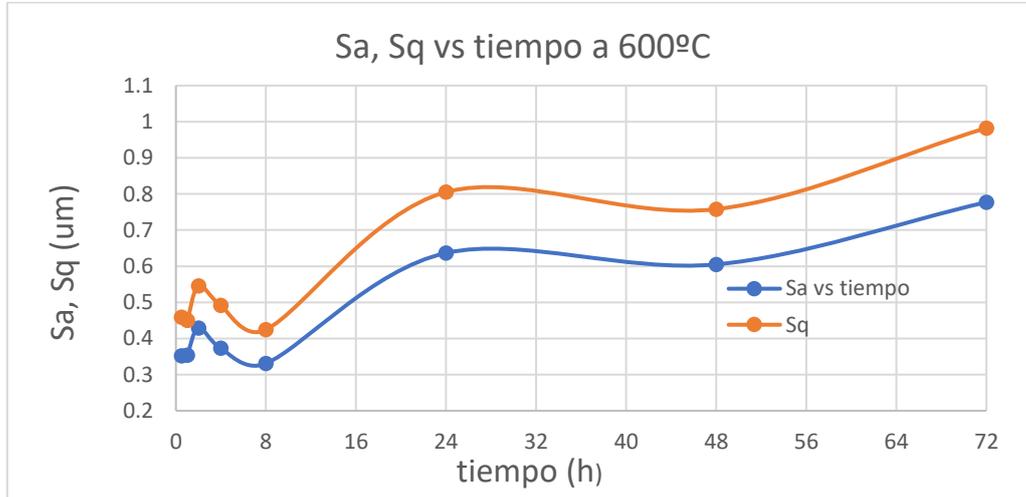


Figura 5.29. Evolución de Sa y Sq en función del tiempo de oxidación a 600°C

Como se puede observar de las figuras 5.1, 5.2 y 5.3, la rugosidad, tanto Sa como Sq, aumenta con el tiempo de oxidación en función de la temperatura a la que ha sido sometida, sin embargo, este aumento de la rugosidad no es proporcional ni sigue una línea de tendencia clara. La evolución de la rugosidad entre las distintas temperaturas tampoco es comparable, para 700°C la evolución es paulatina en las primeras 8 horas mientras que las últimas 3 muestras aumentan considerable y presentan un comportamiento más lineal. Este comportamiento dista mucho del observado para 800°C, donde se produce un gran pico a las 8 horas, seguido de un descenso y estabilización en los tiempos de oxidación finales.

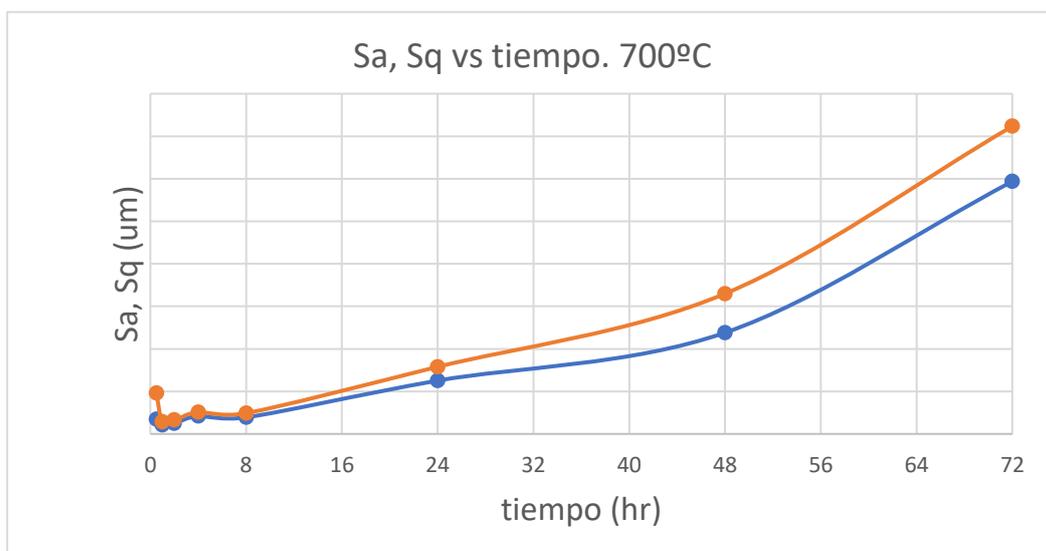


Figura 5.30. Evolución de Sa y Sq en función del tiempo de oxidación a 700°C.

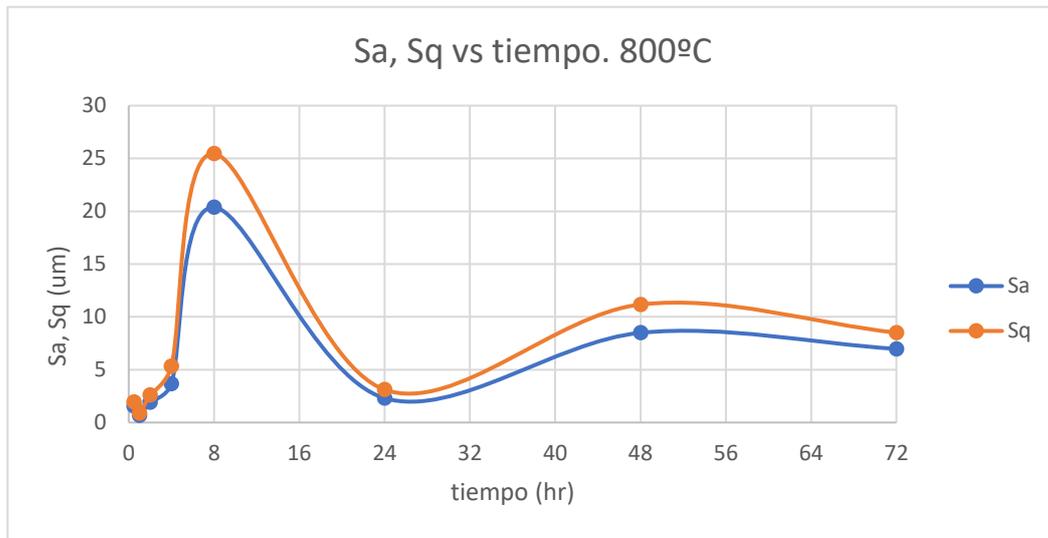


Figura 5.31. Evolución de Sa y Sq en función del tiempo de oxidación a 800°C

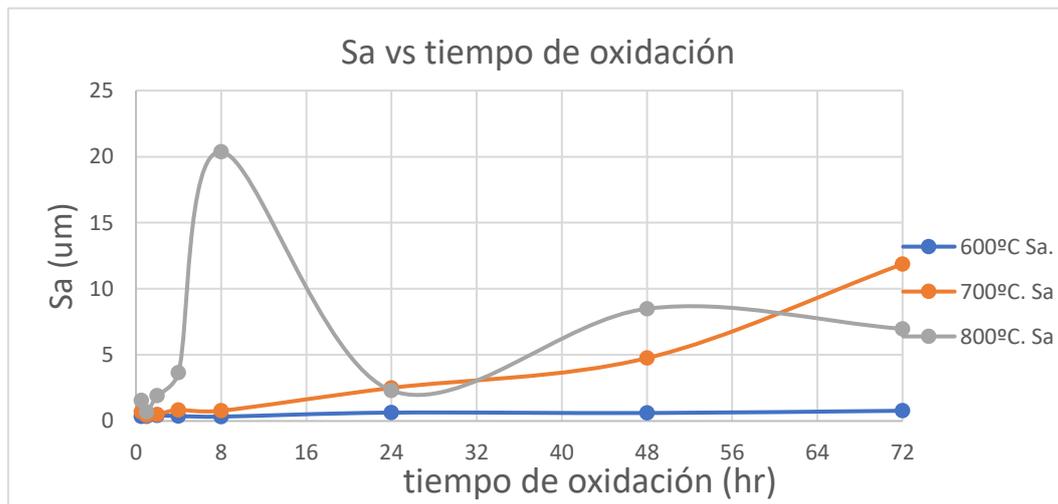


Figura 5.32. Evolución de Sa en función del tiempo de oxidación a 600, 700 y 800°C

Para realizar un análisis riguroso de la rugosidad es necesario tener en cuenta los análisis hechos en microscopía electrónica, lo que nos puede hacer entender el porqué del comportamiento de estas curvas.

Es especialmente interesante comentar los resultados obtenidos a 800°C, donde se observa el pico tan pronunciado a las 8 horas de oxidación.

El inicio de la oxidación a 800°C (como se ha comprobado en SEM) es bastante agresivo, gracias a la difusividad del oxígeno a esta temperatura comienzan a formarse cristales de gran tamaño hasta tal punto que para las 8 horas se obtiene el máximo tamaño de los picos, pasadas las 8 horas comienza a aumentar la homogeneidad de la capa del óxido, es decir, se empiezan

a formar nuevos cristales alrededor de los ya formados, de forma que la superficie se va nivelando poco a poco.

El análisis a 700°C es bastante similar, en las figuras que muestran la evolución de la rugosidad se muestra una tendencia ascendente a partir de las 24 horas de oxidación, es justo en este momento cuando vemos la aparición de los primeros cristales de TiO₂. Los cristales aparecidos a las 24 horas comienzan a aumentar su tamaño y presencia hasta las 72 horas, momento justo en el que se detiene la oxidación.

En cuanto a los 600°C no se observan picos ni tramos notablemente ascendientes, esto es debido a que para esta temperatura tanto la cantidad como tamaño de cristales formados es mínima. Además, aunque se forman óxidos, esta capa es tan pequeña que no repercute significativamente sobre la rugosidad.

Como se puede observar de la figura 5.4, la evolución de la rugosidad es muy distinta en función de las temperaturas de exposición, para 600°C la evolución de la rugosidad tras 72 horas de exposición se traduce en un aumento de Sa del doble, pasando de 0.35 a 0.77, mientras que para 700°C pasa de 0.45 a 11.87 y por último a 800°C de 1.54 hasta 20.37 (donde alcanza su máximo a 8 horas).

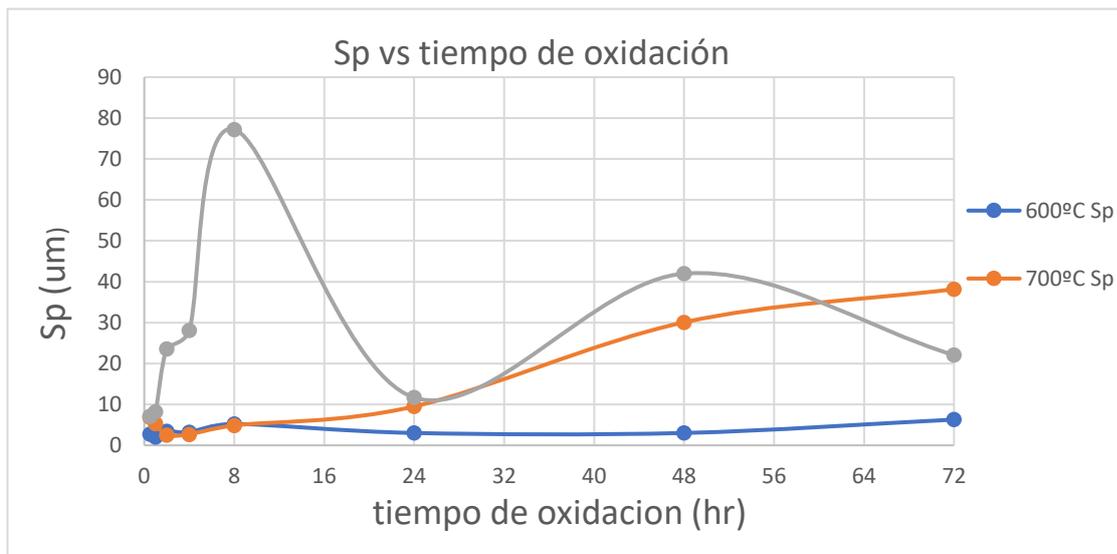


Figura 5.33. Evolución de Sp en función del tiempo de oxidación a 600, 700 y 800°C

De la figura 5.5 se aprecia que la altura máxima de los picos muestra un comportamiento similar al de la rugosidad, siendo las 2 gráficas muy similares. Es lógico, puesto que el aumento de la rugosidad media aritmética trae consigo un incremento de la altura de los picos.

Resulta también interesante realizar el análisis de las primeras 8 horas de oxidación. En este caso, tendremos en cuenta también la rugosidad de las muestras antes de someterse a oxidación. La única medida de la rugosidad antes de ser oxidada se tiene de una sola muestra que se cortó al igual que las otras 24 muestras.

Para la muestra antes de oxidar los datos se muestran en la siguiente TABLA:

TABLA 5.10: Resultados de rugosidad obtenidos para muestra antes de oxidación

PARÁMETROS SUPERFICIALES PREVIOS AL TT			
Sa (μm)	Sp (μm)	St (μm)	Sq (μm)
0.66	5.619	10.3	0.9215

A continuación, se muestran las imágenes que relacionan la altura media de valle (Sa) y la altura máxima de pico para las primeras 4 horas de oxidación, de tal forma que pueda analizarse el inicio de oxidación de forma individual:

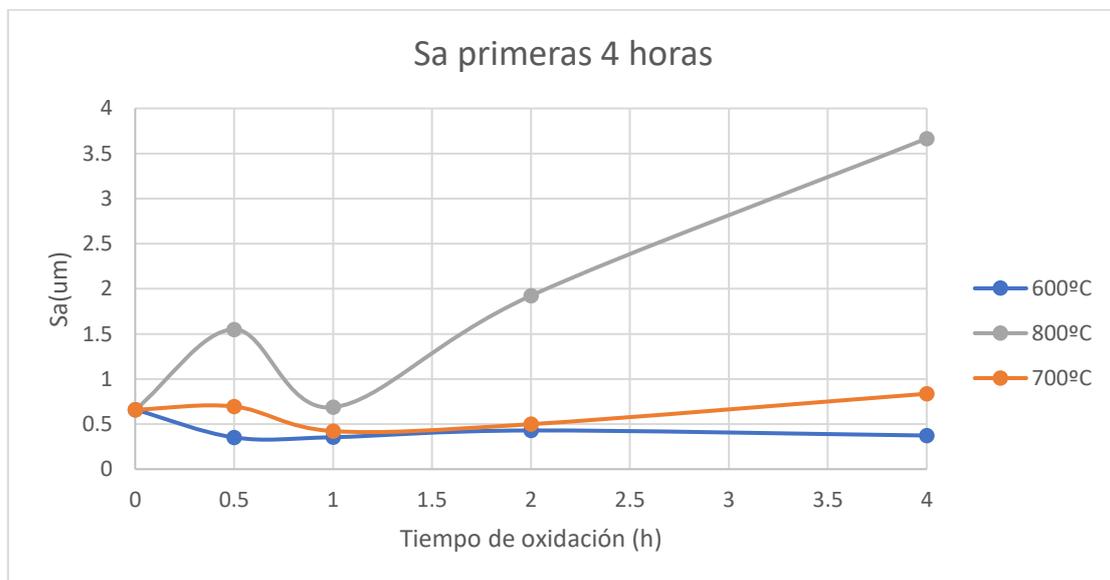


Figura 5.34. Evolución de Sa en función del tiempo de oxidación a 600, 700 y 800°C para las primeras 4 horas.

Para la primera media hora de oxidación podemos observar de la Figura 5.5 como el valor de la rugosidad para 600°C es menor que para tiempo 0. Este descenso de la rugosidad es debido a que todavía se está dando la primera fase de la formación del óxido, correspondiente a la absorción del oxígeno. El oxígeno es absorbido y parte de él queda retenido en la superficie hasta iniciar el proceso de nucleación. Para esta temperatura el tiempo no es el suficiente para la formación de cristales, es por esto por lo que todavía no se produce el aumento de la rugosidad. Lo mismo ocurre para 700°C hasta que no aparecen los primeros cristales y aumenta su tamaño la rugosidad no aumenta. Esto es fácilmente observable para 800°C donde por microscopía electrónica, podemos ver por BSE y SE la formación de cristales para tiempo bajos.

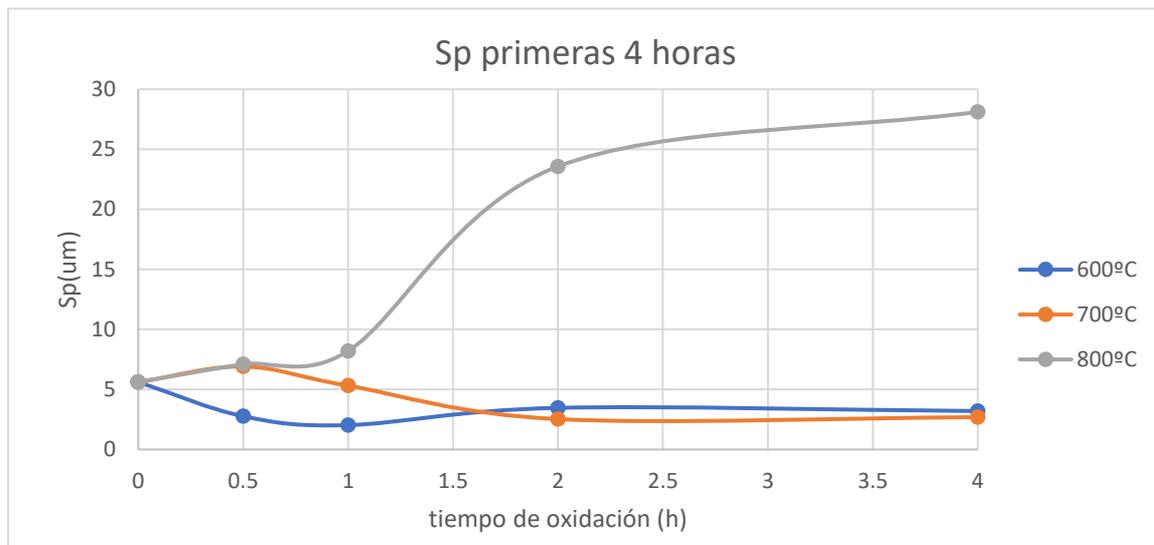


Figura 5.35. Evolución de Sp en función del tiempo de oxidación a 600, 700 y 800°C para las primeras 4 horas.

Esta gráfica muestra información similar a las Figura 5.34. La explicación es la misma que se ha dado con anterioridad. Por una parte, se han analizado las primeras horas correspondientes al inicio de la oxidación. Por otra parte, se han analizado todo el periodo de tratamiento térmico para estudiar el final del comportamiento, extrayendo las conclusiones necesarias de cada análisis y relacionándolo con los obtenidos en microscopía electrónica de barrido.

5.2.3 Estudio ángulo de contacto

Tras someter las muestras a oxidación se lleva a cabo el análisis perfilométrico junto al análisis del ángulo de contacto. Con este análisis se obtendrán valores de los ángulos formados entre la gota y la superficie de las muestras analizadas, que tiene como objetivo estudiar si existe una relación entre tiempo y temperatura de oxidación con la mojabilidad, que está directamente relacionado con la rugosidad del material. En la siguiente imagen se muestra el proceso de formación del ángulo a través del equipo usado:

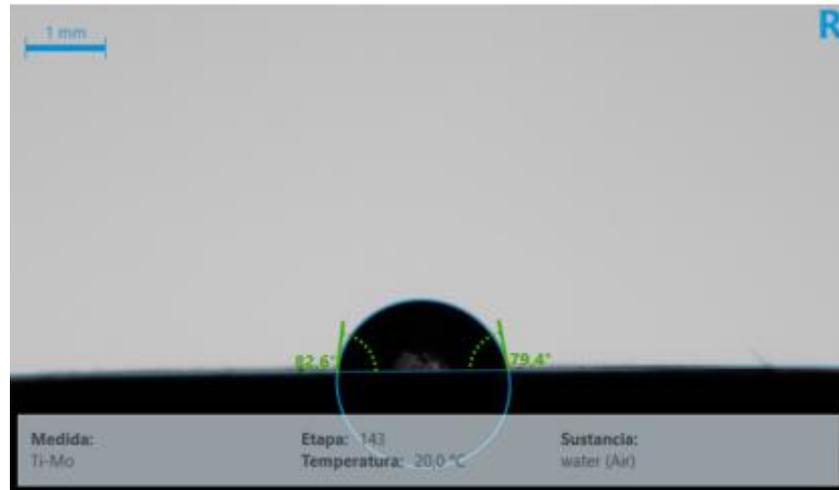


Figura 5.36. Imagen de gota de agua adheriéndose a la superficie de la muestra de Ti-35Nb-6Mo tras someterse a oxidación.

De la Figura 5.36 se observa la formación de dos ángulos, esto se debe a que cuando la gota se posa sobre la superficie del material se miden los ángulos de contacto del lado izquierdo y derecho, que son los lados en los que se tienen los equipos de medición. De cada medición se obtiene un ángulo que resulta de la media de los otros dos, como se van a realizar gran cantidad de mediciones para una sola muestra es necesario realizar la muestra de todos los ángulos de contacto, para así tener un único valor de ángulo de contacto para cada muestra.

En este apartado se realizarán dos estudios diferentes. En primer lugar, se tomarán medidas del ángulo formado por la gota y el material, se tomarán tantas medidas como sean necesarias hasta tener un tamaño de muestra lo suficientemente grande como para considerar un ángulo medio representativo de la muestra, estos datos son los recogidos en las TABLA 5.11. En segundo lugar, se estudiará la evolución del ángulo de contacto con el tiempo, para ello, se hacen mediciones cada 3 segundos durante 30 segundos (10 mediciones aproximadamente) y se obtiene el incremento del ángulo como diferencia del mayor ángulo menos el menor. Finalmente se hará la media entre todos los incrementos para un valor de T^a y tiempo. Estos datos son los reflejados en la TABLA 5.12.

En este caso, se tendrán en cuenta las restricciones expuestas en el estudio perfilométrico, sin embargo, es importante resaltar una excepción; En esta experiencia, al hacer las mediciones se

calculará la desviación típica, debido a la disparidad de los resultados obtenidos. Además, durante la toma de datos se ha dado en numerosas ocasiones problemas en la medición del ángulo formado, debido a que la gota se expandía instantáneamente por la superficie al posarse y a errores en el equipo de medición, por lo que estos datos quedan totalmente descartados.

TABLA 5.11. Media del Ángulo de contacto en función del tiempo y la temperatura para las muestras de la aleación Ti35Nb6Mo.

Tiempo (h)	600°C	700°C	800°C
0.5	51.82	62.48	52.41
1	45.46	71.46	54.42
2	59.79	60.76	54.91
4	55.99	59.60	38.9
8	61.28	44.22	27.66
24	57.92	48.26	48.62
48	62.45	31.98	40.08
72	61.22	37.03	60.84

Para analizar la evolución del ángulo de contacto en función del tiempo de oxidación y la temperatura de exposición se ha elaborado la Figura 5.37:

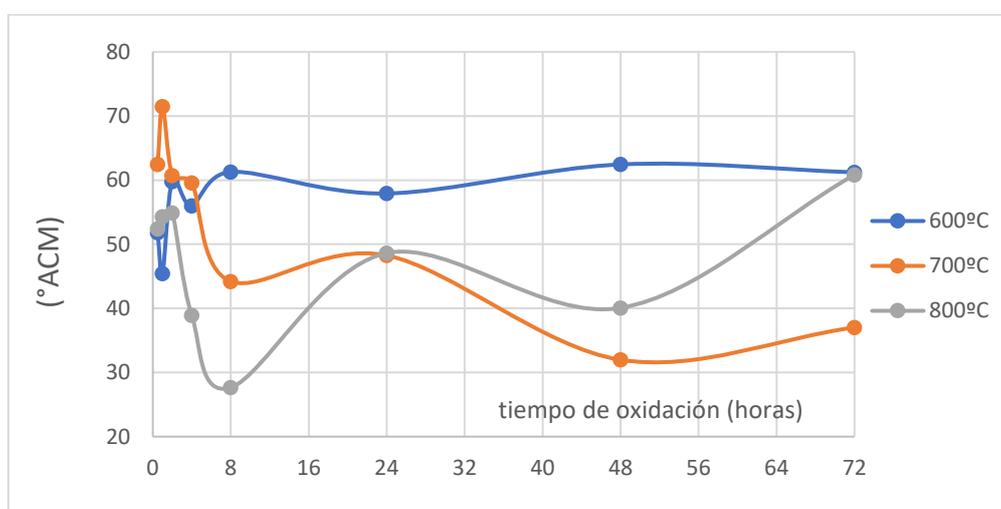


Figura 5.37. Evolución del ángulo de contacto en función del tiempo de oxidación y la temperatura. Representación de los datos presentados en TABLA 5.11

Observando la Figura 5.37 lo primero que se aprecia es que para las tres temperaturas y durante todo el periodo de oxidación no se forma un ángulo de contacto superior a 90°, lo que nos indica que estos materiales pueden considerarse hidrófilos, es decir, presentan elevada mojabilidad. (Atria Innovation, 2016).

A partir de las 24 horas se puede observar como para las altas temperaturas se disminuyen los ángulos de contacto hasta unos 30° , este fenómeno es fácilmente observable a 700°C , donde varía de un ángulo de 71.5° a 44° . Este descenso de la mojabilidad está relacionado con el aumento de la rugosidad experimentado para esta temperatura de exposición y este tiempo. Se sabe que la rugosidad es un parámetro que afecta directamente a la mojabilidad, cuanto mayor sea el grado de rugosidad menor será el ángulo de contacto formado entre la gota y el material. A partir de las 24 horas de oxidación hemos comprobado en SEM como comenzaban a aparecer los primeros cristales, que iban aumentando hasta llegar al pico de las 72 horas, lo que se tradujo en la pendiente de la Figura 5.30 del estudio perfilométrico, donde se aprecia como aumenta la rugosidad exponencialmente para el final de la oxidación. Este aumento exponencial se traduce en un descenso brusco del ángulo de contacto.

En cuanto a lo sucedido a los 800°C , la mayor rugosidad se alcanza a las 8 horas fruto del crecimiento exponencial del tamaño de los cristales, este punto es justo el de menor mojabilidad.

En el caso de los 600°C vemos como el ángulo de contacto apenas sufre variaciones, si acudimos al estudio perfilométrico también observábamos que la rugosidad apenas se modificaba.

A la vista de los siguientes datos, podemos ver que existe una relación directa entre la microestructura, el análisis perfilométrico y el análisis de ángulo de contacto. A modo de conclusión podemos determinar que la temperatura es un factor determinante influyente en el crecimiento de los cristales, los cuales determinaran la rugosidad del material y este por ende la mojabilidad.

A medida que se aumenta la temperatura, sobre todo a partir de los 800°C (donde la difusividad del oxígeno es mayor), se observa un crecimiento exponencial del tamaño del cristal. Cuanto mayor sea la diferencia de temperaturas, mayor será la velocidad de crecimiento de los cristales, mayor será la rugosidad y menor será el ángulo de contacto.

Cabe mencionar, que, aunque se pueda dar sentido a muchos datos hay otros que su interpretación es más complicada, ya que no se pueden relacionar con facilidad, esto es debido a que existen muchos factores que pueden afectar a la mojabilidad del material, entre los que se encuentran las condiciones de temperatura y gota suministrada. En nuestro caso, las mediciones se realizaron para todas las muestras con el mismo tamaño de gota y temperatura, por lo que, el factor más relevante que podría afectar al ángulo de contacto es la rugosidad, no)

El segundo estudio, como se ha explicado anteriormente, consiste en analizar la evolución del incremento del ángulo de contacto en función del tiempo de oxidación y la Temperatura de exposición. Los resultados obtenidos se exponen en la TABLA 5.12

TABLA 5.12. Media del Incremento del Ángulo de contacto en función del tiempo y la temperatura para las muestras de la aleación Ti35Nb6Mo

Tiempo (h)	600°C	700°C	800°C
0.5	8.47	2.15	3.21
1	4.495	5.14	1.915
2	1.64	4.23	2.67
4	3.78	3	6.775
8	2.215	3.825	4.6
24	6.07	11.16	5.38
48	3.48	3.2	7.9
72	8.6	5.47	5.24

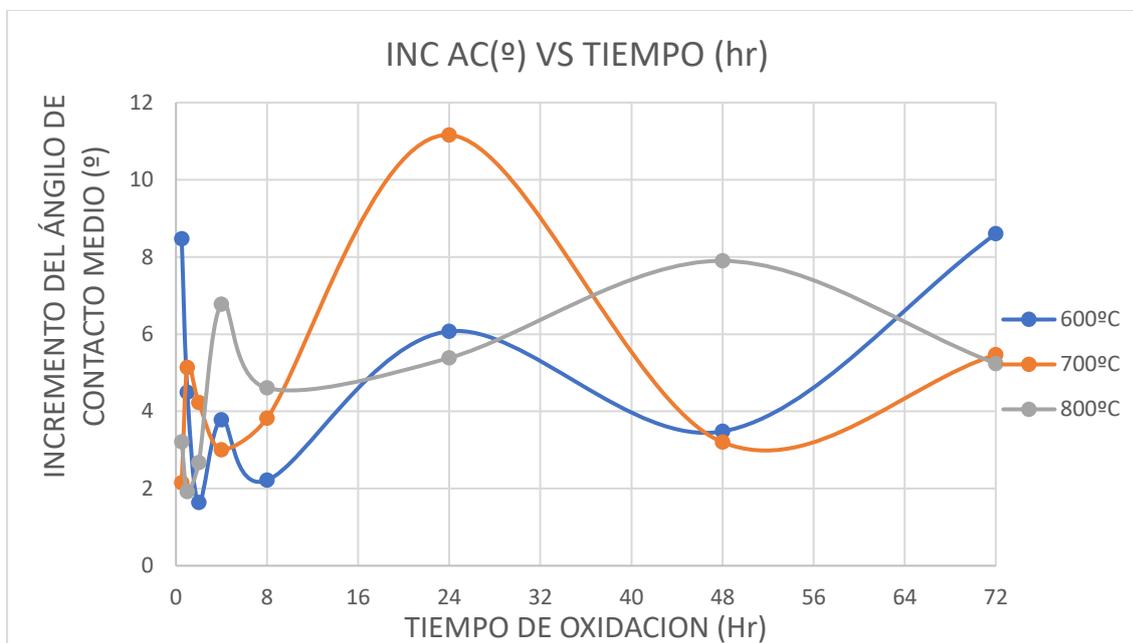


Figura 5.38. Evolución del incremento del ángulo de contacto en función de la temperatura y tiempo de oxidación. Representación de los datos de la TABLA 5.12

El estudio del incremento del ángulo de contacto, reflejado en la Figura 5.38, no muestra ningún tipo de relación como mostraba el estudio del ángulo de contacto con el resto de las caracterizaciones del proyecto. Es por estas razones por lo que este estudio no ofrece información sobre la resistencia frente a la oxidación. No obstante, esta conclusión formaba parte de los objetivos del proyecto, además de obtener resultados se trata de ser capaces de discernir que equipos con sus respectivos estudios nos pueden ofrecer información de calidad. El equipo de ángulo de contacto ha arrojado información importante sobre la mojabilidad, sin embargo, el estudio de la evolución de la variación del ángulo no ha aportado ninguna información relevante

6. CONCLUSIONES

El principal objetivo de este proyecto es estudiar la resistencia frente a la oxidación de la aleación beta de titanio Ti-35Nb-6Mo mediante tratamiento térmico tras someterla a temperaturas elevadas de 600, 700 y 800°C, para su posible aplicación posterior en la industria química, industria aeronáutica y generación de energía. Los resultados obtenidos con este objetivo han permitido elaborar una serie de conclusiones:

- En cuanto al análisis de las curvas de oxidación, se ha observado que la temperatura es el factor más determinante en la ganancia de masa por superficie oxidada en función del tiempo de oxidación.
- Referente al comportamiento cinético, se ha observado que no existe una única cinética para cada temperatura de exposición, si no que existen zonas o periodos de la oxidación que pueden ajustarse mejor a una ley que a otra.
- Se ha comprobado que el inicio de la oxidación para las tres temperaturas se corresponde con cinéticas parabólicas, mientras que la etapa final de la oxidación para 600 y 800°C es de carácter lineal y para 700°C logarítmico.
- La microscopía electrónica confirma que la temperatura es el parámetro de mayor influencia en la formación de la capa de óxido, además de cuantificar la cantidad y el tamaño de los cristales formados, que resulta superior a los 800°C.
- Se comprueba que el tamaño de los cristales aumenta, para una misma temperatura, a medida que se incrementa el tiempo de exposición.
- 600°C es una temperatura para la que la capa de óxido formado es de muy poco espesor
- 700°C es una temperatura a la que se observa la formación de cristales de mayor tamaño a partir de las 24 horas.
- Para 800°C se obtiene una saturación de los cristales de óxidos a partir de las 8 horas.
- La microscopía electrónica resulta fundamental para explicar con mayor precisión los resultados obtenidos por otras técnicas como medición de la rugosidad y del ángulo de contacto.
- El análisis superficial de las muestras por perfilometría óptica confirma que los parámetros de rugosidad muestran un comportamiento proporcional al aumento de la temperatura y al tamaño de los cristales de óxido formados.
- A 700°C, se presenta un aumento de la rugosidad y descenso de la mojabilidad, por lo que esta temperatura es especialmente interesante cuando se trabaje en medio líquido, debido a la gran hidrofiliidad que presenta.
- Los equipos empleados proporcionan información de vital importancia en el desarrollo del proyecto, pudiendo observarse la relación que existe entre microestructura, rugosidad y mojabilidad.

7. TRABAJOS FUTUROS

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

Inicialmente, uno de los objetivos de este trabajo era el estudio de la cinética de oxidación a través de la formación de una capa de óxido estable, como es el TiO_2 . Sin embargo, no se ha contado con el equipo necesario para determinar con exactitud el espesor de la capa de óxido formado para cada una de las muestras tras someterse a oxidación. Con el conocimiento de este espesor se podría haber obtenido más información de la cinética y no solo el comportamiento de las curvas de oxidación, que, aunque resulte de gran valor no es del todo elaborado. Por otro lado, la universidad no cuenta con un equipo de Difracción Rayos X de bajo ángulo de contacto para poder conocer con mayor precisión los picos correspondientes a cada óxido. Esta carencia condujo al uso de los espectros para conocer la composición en un área, sin embargo, esta herramienta no es igual de precisa que la DRX.

Para trabajos futuros, interesando especialmente la cuantificación del espesor de la capa de óxido, se recomienda el empleo de espectroscopía Raman y espectroscopía electrónica Auger.

Durante el estudio de las curvas de oxidación se consideró la ganancia de masa por área superficial oxidada sin tener en cuenta el área lateral, por lo que las muestras se cortaron de tal manera que el ancho y largo eran más significantes que el espesor, intentando que este oscilase en torno a 1 mm de grosor. Para garantizar la precisión de los resultados se debería realizar este experimento para muestras completamente idénticas y perfectamente caracterizadas. Además, se deberían estudiar más de 8 extracciones por tratamiento térmico y además durante más tiempo y si es necesario repetir este ensayo hasta que sea necesario.

Durante el estudio de ángulo de contacto destaca la dificultad para posar la gota, así como la gran variedad de ángulos que se obtenían para una misma muestra, por lo que la medida de este ángulo tomó mucho tiempo, ya que se debía garantizar que la gota se depositase de la mejor manera posible.

8. BIBLIOGRAFÍA

Afir, A; Achour, M; Saoula, N. (1999). X-ray diffraction study of Ti-O-C system at high temperature and in a continuous vacuum. *Journal of Alloys and Compounds*, 288, 124.

Albert, P; Chrétien, A; Flahaut, J; Freundlich, W; Langeron, J.P; Lehr, P. (1963). Nouveau Traité de Chimie Minérale. *Année*, 9. 209.

Atria Innovation. (2016). *¿Qué es el ángulo de contacto?*. <https://www.atriainnovation.com/que-es-el-angulo-de-contacto/>

Bally, A.R; Hones, P; Sanjinés, R; Schmid, P.E; Lévy, F. (1998). Mechanical and electrical properties of fcc TiO_{1+x} thin films prepared by r.f. reactive sputtering. *Surface Coating Technology*, 166, 108-109.

Banakh, O; Schmid, P.E; Sanjinés, R; Lévy, F. (2002). Electrical and optical properties of TiO_x thin films deposited by reactive magnetron sputtering. *Surface Coating Technology*, 272, 151-152.

Bartkowski, S; Neumann, M; Kurmaev, E.Z; Fedorenko, V.V; Shamin, S.N; Cherkashenko, V.M; Nemnonov, S.N; Winiarski, A; Rubie, D.C. (1997). Electronic structure of titanium monoxide. *Physical Review B*, 56.

Beltran, A; Gracia, L; Andres, J. (2006). Density Functional Theory Study of the Brookite Surfaces and Phase Transitions between Natural Titania Polymorphs. *Journal of Physics Chemistry B*, 110, 23417.

Benavente, E; Devesa, F; Amigó-Borrás, V. (2010). Caracterización mecánica de aleaciones Ti-Nb mediante ensayo de flexión biaxial. *Revista de Metalurgia*, 46, 19-25.

Bloyce, A; Morton, PH; Bell T. (1990). Surface engineering of titanium and titanium alloys in Metals Handbook 4. *ASM International*, 835.

Bogni, G (2006). Minerali e Pietre, “Gli Ossidi del Titanio”. Available at: <http://www.mineraliepietre.com/storeimgs/Gli%20ossidi%20del%20titanio%20parte%201.pdf>.

Brunette, D.M; Tengvall, P; Textor, M; Thomsen, P. (2001). Titanium in Medicine. *Springer-Verlag Berlin*, 1, 1019.

Callister, W. (1996). *Ciencia de los materiales*. Vol 2. Editorial Reverté. ISBN 9788429172548.

- Davis, J.R. (1992). *ASM Metals HandBook: Alloy Phase Diagrams*. 10^a Ed., Vol 3. The Materials Information Society.
- Fredriksson, E; Carlsson, J.O. (1995a). Chemical vapour deposition of TiO and Ti₂O₃ from TiCl₄/H₂/CO₂ gas mixtures. *Surface Coating Technology*, 73, 160.
- Fredriksson, E; Carlsson, J.O. (1995b). Chemical vapour deposition of Al₂O₃ on TiO. *Surface Coating Technology*, 73, 160.
- Froes, F.H (2006). *Encyclopedia of Chemical technology*. 5th Ed, 24. Kirk-Othmer Encyclopedia.
- Froes, F.H; Nisshimura, T. (2007). The Titanium Industry in Japan and the USA—A Comparison. *TMS*.
- Froes, F.H; Yu, K. (2003). Developing Applications for Titanium. *Titanium Congress Proceedings*.
- Froes, H.P. (2015). *Titanium: Physical Metallurgy Processing and Applications*. ASM International.
- Gerd Lütjering, G; Williams, J.C. (2007). *Titanium*. 2^o Ed. Springer Science & Business Media. DOI: 10.1007/978-3- 540-73036-1.
- Ha, P.S; Youn, H.J; Jung, H.S; Hong, K.S; Park, Y.H; Ko, K.H. (2000). Anatase-rutile transition of precipitated titanium oxide with alcohol rinsing. *Journal Of Colloid and Interface Science*, 223, 16.
- Hanaor, D; Sorrell C.C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, 46, 855-874.
- He, G; Hagiwara, M. (2006). *Ti alloy design strategy for biomedical applications*. *Materials Science and Engineering*, 26, 14-19.
- Imán, M.A; Froes, F.H; Housley, K.L. (2010). Titanium and Titanium Alloys. *Kirk-Othmer Encyclopedia*, 1-41.
- Koike, M; Fujii H. (2001). The corrosion resistance of pure titanium in organic acids. *Biomaterials*, 22, 2931.
- Leyens, C; Peters M. (2003). *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*. Wiley-VCH.

- Lütjering, G; Williams, J.C. (2003). Titanium: Engineering Materials and Processes. *Springer*, 1, 1-356.
- Ma, W; Lu, Z; Zhang, M. (1998). Investigation of structural transformations in nanophase titanium dioxide by Raman spectroscopy. *Applied Physics*, 66, 621.
- Maimone, A; Camero, S; Blanco, S. (2015). Caracterización del óxido de titanio obtenido mediante tratamiento térmico y anodizado electroquímico. *Revista de la Facultad de Ingeniería de la UCV*, 30, 189-200.
- Martiessen, W. (1998). New Series IV/19-A4. *Springer-Berlag Berlin Heidelberg*, 283.
- McCafferty, E; Wightman, J.P. (1999). An X-ray photoelectron spectroscopy sputter profile study of the native air-formed oxide film on titanium. *Applied Surface Science*, 143, 92.
- Oh, I.H; Nomura, N; Masahashi, N; Hanada, S. (2003). Mechanical Properties of Porous Titanium Compacts Prepared by Powder Sintering. *Scripta Materialia*, 49, 1197-1202.
- Othmer, K. (1997). Encyclopedia of Chemical Technology. *Wiley-Interscience Publication*, 24.
- Predel, B (1998). New Series IV/5-I. *Springer-Berlag Berlin Heidelberg*, 92.
- Reed-Hill, R. E; Abbaschian, R; Abbaschian, R. (1973). Physical metallurgy principles. *Van Nostrand*, 17.
- Sefer, B. (2016). Environment Related Surface Phenomena and their Influence on Properties of Ti-6Al-4V and Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo: Oxidation at Elevated Temperature and Corrosion During Chemical Treatment. *Luleå: Universidad Tecnológica de Luleå*. ISBN: 978-91-7583-669-0
- Shannon, R.D; Pask, J.A. (1965). Kinetics of the anatase-rutile transformation. *Journal of American Ceramic Society*, 48, 391.
- Taddei, E.B; Rodrigues, V.A; Silva, C.R.M; Cairo, C. (2004). Production of New Titanium Alloy for Orthopedic Implants. *Materials Science and Engineering*, 24, 683-687.
- Takemoto, Y; Yukiyoishi, M; Takehido S. (2009). Microstructure and mechanical properties of Ti-Mo and Ti-6Mo-X-Y. *Alloys*, 73, 752-757.
- Vaquila, I; Passeggi M.C.G; Ferrón, J. (1996). Temperature effects in the early stages of titanium oxidation. *Applied Surface Science*, 93, 247.

Vaquila, I; Passeggi M.C.G; Vidal, R.A; Ferrón, J. (1993). Oxide stoichiometry in the early stages of titanium oxidation. *Surface Science Letters*, 292, 795.

Vaquila, I; Vergara, L.I; Passeggi M.C.G; Vidal, R.A; Ferrón, J. (1999). Chemical reactions at surfaces: titanium oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 122, 67.

Verné, E. (2007). Leghe a Memoria di Forma, Personal Communication. *Politecnico di Torino*, Torino (Italia).

Wahlbeck, P.G; Gilles, P.W. (1996). Reinvestigation of the phase diagram for the system titanium-oxygen. *Journal of the American Ceramic Society*, 49, 180.

Wiedemann, K.E; Shenoy, R.N; Unnam, J. (1987). Microhardness and lattice parameter calibrations of the oxygen solid solutions of unalloyed α -titanium and Ti-6Al2Sn-4Zr-2Mo. *Metallurgical Transactions A*, 18, 1503-1510.

Won, D.J; Wang, C.H; Jang, H.K; Choi, D.J. (2001). Effects of thermally induced anatase-to-rutile phase transition in MOCVD-grown TiO₂ films on structural and optical properties. *Applied Physics*, 73, 595.

Yamada, M. (1996). An Overview on the Development of Titanium Alloys for Non aerospace Application in Japan. *Materials Science and Engineering*, 213, 8-15.

II. PRESUPUESTO

ÍNDICE GENERAL

1. CUADRO DE PRECIOS UNITARIOS

1.1 CUADRO DE MANO DE OBRA

1.2 CUADRO DE MATERIALES Y EQUIPO

1.3 CUADRO DE MAQUINARIA

2. CUADRO DE PRECIOS DESCOMPUESTOS

**3. PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL Y DE EJECUCIÓN POR
CÓNTRATA**

1. CUADRO DE PRECIOS UNITARIOS

En este apartado se muestran una serie de tablas en las que se detallan los precios unitarios de la mano de obra (Tabla 1.1), de los materiales y equipos empleados (Tabla 1.2) y de la amortización de la maquinaria (1.3), todos ellos necesarios para reproducir correctamente el proyecto explicado durante la memoria.

1.1. CUADRO DE MANO DE OBRA

TABLA 1.1. Cuadro precio unitario de mano de obra

Nº	Descripción	Precio unitario (€/h)
1	Director y tutor	51.80
2	Ingeniero Químico	31.00
3	Técnico de laboratorio	23.40

1.2 CUADRO DE MATERIALES Y EQUIPOS

TABLA 1.2. Cuadro precio unitario de materiales y equipos

Nº	Descripción	Precio Unitario
1	Funda de plástico	0,05 €/ud
2	Agua destilada	0,80 €/l
3	Vaso de precipitados 100mL	3,00 €/ud
4	Lija desbastadora (100,200,500 y 1000 mm)	0,35€/ud
5	Pinzas de laboratorio	7,25 €/ud
6	Pinza de crisol de hierro galvanizado	8,50€/ud
7	HUAFA guantes de protección	19,99€/ud
8	Gafas de protección KS Tools	5,40 €/ud
9	Rotulador	3,50 €/ud
10	Esferas de alúmina	0,87 €ud
11	Placa cerámica	40,75€/ud
12	Paño MD largo	0,15 €/ud
13	Impresora de etiquetas DYMO LetraTag	30,67 €/ud

1.3 CUADRO DE MAQUINARIA

TABLA 1.3. Cuadro precio unitario de maquinaria

Nº	Descripción	Precio inversión (€)	Vida útil (años)	Horas/año	Precio unitario (€/h)
1	Pie de rey digital	150,00	2	1.650	0.06
2	Perfilómetro Profilm 3D	23.000,00	4	1.650	3.49
3	Drop shape analysers ADVANCED KRUSS	17.000,00	3	1.650	3.44
4	Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo ZEISS modelo AURIAGA Compact	320.000,00	5	1.650	38.88
5	Balanza de precisión Kern ABJ-NM/ABS-N	422,29	2	1.650	0.13
6	Cortadora de alta precisión Struers Secotom-15	19.580,00	5	1.650	2.37
7	GP-1B Grinder Polisher	17.340,00	4	1.650	2,63
8	Horno MUFLA	4.567,00	2	1.650	1.39
9	Secador	15,00	3	1.650	0,01
10	Ordenador R510V de Asus	350,00	3	1.650	0,07

2. CUADRO DE PRECIOS DESCOMPUESTOS

En el cuadro de precios descompuestos se utiliza los cuadros de precios unitarios del apartado anterior para obtener el valor de las unidades de obra descompuestas. Se separan las unidades de obra en varias tablas en función del orden cronológico del desarrollo del proceso experimental del proyecto, de forma que podremos cuantificar monetariamente el coste de cada uno de los procedimientos del proyecto.

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

Nº	Concepto	Precio Unitario	Cantidad	Coste total (€)
1.1	Discusión de la planificación del proyecto			
	<u>Personal</u>			
	Ingeniero Químico	31,00 €/h	2,00 h	62,00
	Tutor y director	51.80 €/h	2,00 h	103,60
	Precio Nº 1.1:			164,60 €
	Revisión de literatura científica sobre el titanio y sus aplicaciones industriales			
1.2	<u>Personal</u>			
	Ingeniero Químico	31,00 €/h	10,00 h	310,00 €
	Precio Nº 1.2:			310,00 €
TOTAL 1:				474,60 €

TABLA 2.2. Cuadro precio descompuesto preparación de las muestras antes de oxidación

Nº	Concepto	Precio Unitario	Cantidad	Coste total (€)
2.1	Corte			
	<u>Personal</u>			
	Ingeniero Químico	31,00 €/h	18,00 h	558,00 €
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	6,00 h	140,40 €
	<u>Materiales y equipos</u>			
	Funda de plástico	0,05 €/u	5	0,25 €

	<u>Maquinaria</u>			
	Cortadora de alta precisión Struers Secotom-15	2,37 €/h	18 h	42,66 €
	Precio 2.1:			741,31 €
2.2	Desbastado, lavado y secado			
	<u>Personal</u>			
	Ingeniero químico	31,00 €/h	1,5 h	46,5 €
	Tutor y director	51,80 €/h	0,5 h	25,9 €
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	0,5 h	11,7 €
	<u>Materiales y equipos</u>			
	Vaso de precipitados	3,00 €/u	1 u	3,00 €
	Paño MD largo	0,15 €/u	1 u	0,15 €
	Lija devastadora (100, 200, 500, 100 mm)	0,35 €/u	4 u	1,40 €
	Agua destilada	0,8 €/l	3 l	2,40 €
	<u>Maquinaria</u>			
	GP-1B Grinder Polisher	2,63 €/h	1,5 h	3,95 €
	Secador	0,01 €/h	0,25 h	0,0025 €
	Precio N° 2.2			95,00 €
2.3	Pesado y Etiquetado			
	<u>Personal</u>			
	Ingeniero Químico	31,00 €/h	1,5 h	46,5 €
	Tutor y director	51,80 €/h	0,5 h	25,90 €

	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	0,25 h	5.85 €

	<u>Materiales y equipos</u>			
	Pinzas de laboratorio	7,25 u	1 u	7,25 €
	Fundas de plástico	0,05 €/u	24 u	1,20 €
	Impresora de etiquetas DYMO letraTAG	30,67 €/u	1 u	30,67 €
	<u>Maquinaria</u>			
	Balanza de precisión Kern ABJ-NM/ABS-N	0.13 €/h	2 h	0,26 €
	Precio N° 2.3:			117,63 €
2.4	Dimensionado			
	<u>Personal</u>			
	Ingeniero Químico	31,30 €/h	2 h	62,60 €
	Tutor y director	51,80 €/h	0,1 h	5,18 €
	<u>Maquinaria</u>			
	Pie de rey digital	0,06 €/h	1 h	0,06 €
	Precio N° 2.4:			67,84 €
TOTAL 2:				1021,78 €

TABLA 2.3. Cuadro precio descompuesto para la oxidación de las muestras.

N°	Concepto	Precio Unitario	Cantidad	Coste total (€)
3.1	Preparación de las muestras para oxidación			
	<u>Personal</u>			
	Ingeniero químico	31,00 €/h	1 h	31,00 €
	Tutor y director	51,80 €/h	0,1 h	5,18 €

	<u>Materiales y equipos</u>			
	Esferas alúmina	0,87 €/kg	0,1 €/kg	0,087 €
	Placa cerámica	40,75 €/ud	3 ud	122,25 €
	Precio N°3.1:			122,26 €
3.2	Inicio de la oxidación			
	<u>Personal</u>			
	Ingeniero Químico	31,00 €/h	1 h	31,00 €
	Tutor y director	51,80 €/h	0,1 h	5,18 €
	<u>Maquinaria</u>			
	horno	1,39 €/h	3 h	4,17 €
	Precio N° 3.2			40,35 €
3.3	Extracción, enfriado y pesado de las muestras tras oxidación			
	<u>Personal</u>			
	Ingeniero Químico	31,00 €/h	6 h	186 €
	Tutor y director	51,80 €/h	0,1 h	5,18 €
	<u>Materiales y equipos</u>			
	Pinza de crisol de hierro galvanizado	8,50 €/u	1 u	8,50 €
	HUAFAs guantes de protección	19,99 €/u	1 u	19,99 €
	Gafas de protección KS Tools	5,40 €/u	1 u	5,40 €
	Pinzas de laboratorio	7,25 €/u	1 u	7,25 €
	Placa cerámica	4 €/u	1 u	4 €
	Bata de laboratorio	15 €/u	1 u	15 €
	<u>Maquinaria</u>			
	Horno	1,39 €/h	216 h	300,24 €
	Balanza de precisión Kern ABJ-NM/ABS-N	0.13 €/h	1 h	0,23 €
	Precio N° 3.4:			551,7 €

TOTAL 3:	714,31 €
-----------------	-----------------

TABLA 2.4. Cuadro precio descompuesto para la caracterización de las muestras tras oxidación

Nº	Concepto	Precio Unitario	Cantidad	Coste total (€)
4.1	Perfilometría Óptica			
	<u>Personal</u>			
	Ingeniero Químico	31,00 €/h	20 h	620,00 €
	Tutor y director	51,80 €/h	3 h	155,40 €
	<u>Maquinaria</u>			
	Perfilómetro Profilm 3D	3,49 €/h	20	69,8 €
	Precio N°4.1:			844,9 €
4.2	Ángulo de contacto			
	<u>Personal</u>			
	Ingeniero Químico	31,00 €/h	20 h	620,00 €
	Tutor y director	51,80 €/h	3 h	155,40 €
	<u>Maquinaria</u>			
	Drop shape analyzers ADVANCED KRUSS	3.44 €/h	20h	68,80 €
	Precio N° 4.2:			844,20 €
4.3	Microscopía electrónica de Barrido			
	<u>Personal</u>			
	Ingeniero Químico	31,00 €/h	0,5 h	15,50 €
	Tutor y director	51,80 €/h	10 h	518,00 €
	<u>Maquinaria</u>			
	Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo ZEISS	38,88 €/h	10 h	388,80 €

	modelo AURIAGA Compact			
	Precio N° 4.3:			922,30 €
	TOTAL 4:			2611,40 €

TABLA 2.5. Cuadro precio descompuesto para la elaboración de los documentos del TFG

N°	Concepto	Precio Unitario	Cantidad	Coste total (€)
5.1	Redacción de los documentos del TFG			
	<u>Personal</u>			
	Ingeniero Químico	31,00 €/h	180 h	5.580,00 €
	Precio 5.1			5.580,00 €
5.2	Revisión y corrección de los documentos del TFG			
	<u>Personal</u>			
	Ingeniero Químico	31,00 €/h	18 h	558,00 €
	Director y tutor	51,80 €/h	18 h	932,40 €
	Precio N° 5.2:			1.490,40 €
	TOTAL 5:			7.070,40 €

3. PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL Y DE EJECUCIÓN POR CONTRATA

En este apartado se obtiene el presupuesto de ejecución material (PEM) como resultado de sumar todos los importes de los precios descompuestos. Seguidamente, se calcula el presupuesto de ejecución por contrata (PEC) teniendo en cuenta un 13% de gastos generales (GG), un 6% de beneficio industrial (BI) y finalmente, sobre esta base, se aplica el 21% del impuesto de valor añadido (IVA). En la Tabla 3.1 se muestran los cálculos correspondientes:

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

Concepto	Importe (€)
1. Planificación del proyecto y revisión de literatura científica	474,60 €
2. Preparación de las muestras para oxidación	1021,78 €
3. Proceso de oxidación de las muestras	714,31 €
4. Caracterización de las muestras tras oxidación	2611,40 €
5. Elaboración de los documentos del TFG	7.070,40 €
PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL:	11.925,49 €
Gastos generales (13%)	1.550,31 €
Beneficio Industrial (6%)	715,53 €
PEM + CG + BI:	14.191,11 €
IVA (21%)	2980,14 €
PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN POR CONTRATA	17.171,25€

Asciende el presupuesto de ejecución por contrata a la expresada cantidad de **DIECISIETE MIL CIENTO SETENTA Y UN EUROS CON VENTICINCO CÉNTIMOS.**