



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Caracterización electroquímica de aleaciones Ti-Nb-Sn
electrosinterizadas para fines biomédicos

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales

AUTOR/A: Insa Pastor, Claudia

Tutor/a: Segovia López, Emilio Francisco

Cotutor/a externo: KLYATSKINA RUSINOVICH, ELIZAVETA

CURSO ACADÉMICO: 2021/2022

AGRADECIMIENTOS

A mis tutores Paco y Liza, por permitirme hacer este trabajo con ellos y sobre todo por todos los conocimientos que me han brindado. Gracias por haber estado siempre disponibles para mí cuando lo he necesitado y ser una fuerte inspiración para mí.

A mi compañera María por haberme ayudado durante el proceso y haber sido un apoyo durante el proceso experimental.

A mi profesor Ángel Vicente por su ayuda para la realización de los ensayos mecánicos y por los conocimientos aportados.

A mi familia, por haberme inculcado desde pequeña todos los valores que me han hecho ser quien soy hoy y estar entregando este TFG, por haber estado siempre a mi lado incluso cuando ni yo misma me he soportado. Espero que esto os haga un tercio de la ilusión que me la hace a mí, va por vosotros.

A mis amigos de la carrera, sin vosotros todo esto no habría sido igual. Por todas las risas y lloros que hemos vivido juntos, dentro de poco podremos decir que lo hemos conseguido y que finalmente somos ingenieros. No cambiaría nada de lo vivido a vuestro lado.

RESUMEN

Debido a sus propiedades mecánicas, químicas y a su biocompatibilidad el titanio se ha convertido en un metal imprescindible en el campo de la medicina. A pesar de ello, su coste es elevado hecho que ha hecho que lo aleemos con otros metales como por ejemplo el Al y V. A la larga estos metales han resultado tóxicos para sus portantes, hecho que ha provocado la búsqueda de nuevas soluciones, en concreto la de los metales Beta-estabilizantes.

En nuestro caso elegiremos el niobio, un metal que también presenta excelentes propiedades dentro del campo médico. A nuestra aleación de control Ti-35Nb le añadiremos estaño en diferentes porcentajes para ver como varían sus propiedades, en concreto Ti-35Nb-4Sn y Ti-35Nb-6Sn. Este metal, mejora las propiedades mecánicas de nuestras aleaciones, haciendo que se asemejen más a las del hueso humano y evitando así un apantallamiento de tensiones.

Las aleaciones las desarrollamos mediante técnicas no convencionales de pulvimetalurgia y posteriormente determinamos sus propiedades por medio de ensayos. Las mecánicas a través de ensayos de dureza, microdureza, obtención del módulo elástico y flexión en voladizo; las microestructurales por difracción de rayos X, por microscopía electrónica de barrido y Arquímedes; y por último sus propiedades químicas con el ensayo de liberación de iones y el de resistencia a corrosión.

Palabras clave: titanio, biocompatibilidad, tóxicos, Beta-estabilizantes, niobio, Ti-35Nb, estaño, Ti-35Nb-4Sn, Ti-35Nb-6Sn, hueso humano, pulvimetalurgia, propiedades mecánicas, microestructurales, químicas, resistencia a corrosión.

RESUM

A causa de les seves propietats mecàniques, químiques i de la seva biocompatibilitat, el titani s'ha convertit en un metall imprescindible en el camp de la medicina. Tot i això, el seu cost és elevat fet que ha fet que l'aliem amb altres metalls com ara l'Al i V. A la llarga aquests metalls han resultat tòxics per als seus portants, fet que ha provocat la recerca de noves solucions, concret la dels metalls Beta-estabilitzants.

En el nostre cas triarem el niobi, un metall que també presenta excel·lents propietats dins del camp mèdic. Al nostre aliatge de control Ti-35Nb us afegirem estany en diferents percentatges per veure com varien les seves propietats, en concret Ti-35Nb-4Sn i Ti-35Nb-6Sn. Aquest metall millora les propietats mecàniques dels nostres aliatges, fent que s'assemblin més a les de l'os humà i evitant així un apantallament de tensions.

Els aliatges els desenvolupem mitjançant tècniques no convencionals de pulvimetal·lúrgia i posteriorment en determinem les propietats per mitjà d'assajos. Les mecàniques a través d'assajos de duresa, microduresa, obtenció del mòdul elàstic i flexió en voladís; les microestructurals per difracció de raigs X, per microscòpia electrònica d'escombrada i Arquimedes; i finalment les propietats químiques amb l'assaig d'alliberament d'ions i el de resistència a corrosió.

Paraules clau: titani, biocompatibilitat, tòxics, Beta-estabilitzants, niobi, Ti-35Nb, estany, Ti-35Nb-4Sn, Ti-35Nb-6Sn, os humà, pulvimetal·lúrgia, propietats mecàniques, microestructurals, químiques, resistència a corrosió.

ABSTRACT

Due to its mechanical and chemical properties and its biocompatibility, titanium has become an essential metal in the field of medicine. Despite this, its cost is high, a fact that has led us to alloy it with other metals such as Al and V. In the long run, these metals have been toxic to their carriers, a fact that has led to the search for new solutions, in specifically that of beta-stabilizing metals.

In our case we will choose niobium, a metal that also has excellent properties in the medical field. To our control alloy Ti-35Nb we will add tin in different percentages to see how its properties vary, specifically Ti-35Nb-4Sn and Ti-35Nb-6Sn. This metal improves the mechanical properties of our alloys, making them more similar to those of human bone and thus avoiding stress shielding.

The alloys are developed using non-conventional powder metallurgy techniques and later we determine their properties through tests. The mechanics through tests of hardness, microhardness, obtaining the elastic modulus and cantilever bending; the microstructural by X-ray diffraction, by scanning electron microscopy and Archimedes; and finally its chemical properties with the ion release test and the corrosion resistance test.

Keywords: titanium, biocompatibility, toxic, Beta-stabilizers, niobium, Ti-35Nb, tin, Ti-35Nb-4Sn, Ti-35Nb-6Sn, human bone, powder metallurgy, mechanical, microstructural, chemical properties, corrosion resistance.

ÍNDICE

1.	CAPÍTULO 1: Motivación y objetivos	1
1.1.	Motivación	1
1.2.	Objetivos	1
2.	CAPÍTULO 2: Introducción teórica	2
3.	CAPÍTULO 3: Planificación de la investigación	5
3.1.	FASE 1: Conformado de las aleaciones mediante técnicas no convencionales de pulvimetalurgia (ERS)	5
3.1.1.	Obtención y caracterización de los polvos	5
3.1.2.	Mezcla de las aleaciones en polvo	7
3.1.3.	Caracterización de los polvos por granulometría	7
3.1.4.	Compactación y sinterización	7
3.2.	FASE 2: Caracterización mecánica de las aleaciones	7
3.2.1.	Ensayo de dureza y microdureza	8
3.2.2.	Obtención del módulo elástico	8
3.2.3.	Estudio del comportamiento a flexión en voladizo	8
3.3.	FASE 3: Caracterización microestructural de las aleaciones	9
3.3.1.	Preparación metalográfica	9
3.3.2.	Estudio de la porosidad por Arquímedes	10
3.3.3.	Determinación de las fases mediante difracción de rayos X (DRX)	10
3.3.4.	Análisis microestructural mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)	10
3.4.	FASE 4: Caracterización química	10
3.4.1.	Estudio de liberación de iones	11
3.4.2.	Estudio de la resistencia a corrosión	11
4.	CAPÍTULO 4: Materiales y métodos	14
4.1.	FASE 1: Conformado de las aleaciones mediante técnicas no convencionales de pulvimetalurgia	14
4.1.1.	Obtención de las aleaciones	14
4.1.2.	Mezcla de las aleaciones en polvo	14
4.1.3.	Caracterización de los polvos por granulometría	15
4.1.4.	Compactación y sinterización	16

4.1.5.	Caracterización de las probetas sinterizadas	16
4.2.	FASE 2: Caracterización mecánica de las aleaciones.....	17
4.2.1.	Ensayo de dureza y microdureza.....	17
4.2.2.	Obtención del módulo elástico.	19
4.2.3.	Estudio del comportamiento a flexión en voladizo.....	20
4.3.	FASE 3: Caracterización microestructural de las aleaciones.....	21
4.3.1.	Preparación metalográfica.	21
4.3.2.	Determinación de las fases mediante difracción de rayos X (DRX).	23
4.3.3.	Análisis microestructural mediante microscopia electrónica de barrido (SEM). 23	
4.4.	FASE 4: Caracterización química.	23
4.4.1.	Estudio de liberación de iones.	23
4.4.2.	Estudio de la resistencia a corrosión.....	25
5.	CAPÍTULO 5: Resultados experimentales	28
5.1.	Obtención de las aleaciones mediante técnica de pulvimetalurgia no convencionales. 28	
5.2.	Caracterización de las aleaciones.....	30
5.2.1.	Ensayo de dureza y microdureza.....	30
5.2.2.	Obtención del módulo elástico.	31
5.2.3.	Estudio del comportamiento a flexión en voladizo.....	31
5.2.4.	Determinación de las fases mediante difracción de rayos X (DRX).	32
5.2.5.	Estudio microestructural mediante microscopia electrónica de barrido (SEM). 33	
5.3.	Caracterización de las aleaciones a corrosión.....	36
5.3.1.	Estudio de liberación de iones.	36
5.3.2.	Estudio de la resistencia a corrosión.....	41
6.	CAPÍTULO 6: Conclusiones	51
6.1.	Sinterizabilidad de las aleaciones Ti35NbSn por ERS.....	51
6.2.	Caracterización mecánica.....	51
6.3.	Microestructura.	51
6.4.	Liberación de iones: tasa R y velocidades de liberación.	51
6.5.	Corrosión potenciodinámica.	51
6.6.	Corrosión EIS: comportamiento de la capa pasiva con la frecuencia	51
7.	Bibliografía	53

ÍNDICE TABLAS

Tabla 1. Efectos de los metales con los que podemos constituir las aleaciones en el organismo humano.	4
Tabla 2. Cálculos obtenidos en la caracterización de los polvos de las distintas aleaciones de Ti.	6
Tabla 3. Parámetros característicos tras el ensayo de granulometría.	16
Tabla 4. Parámetros característicos de nuestras muestras antes y después del ERS.	28
Tabla 5. Parámetros característicos obtenidos tras el ensayo de Arquímedes.	29
Tabla 6. Valores porcentuales obtenidos de la porosidad abierta y cerrada de nuestras aleaciones.	29
Tabla 7. Valores porcentuales obtenidos de la porosidad total y la densidad relativa de nuestras aleaciones.	29
Tabla 8. Parámetros característicos obtenidos tras el ensayo de dureza.	30
Tabla 9. Parámetros característicos obtenidos tras el ensayo de microdureza.	30
Tabla 10. Parámetros característicos obtenidos tras el ensayo de ultrasonidos.	31
Tabla 11. Parámetros característicos obtenidos tras el ensayo de flexión.	32
Tabla 12. Parámetros característicos obtenidos tras el microanálisis EDX.	36
Tabla 13. Concentración de iones liberados tras el ensayo de liberación de iones con un pH 6,8.	36
Tabla 14. Tasa de liberación de iones tras el ensayo de liberación de iones con un pH 6,8.	37
Tabla 15. Velocidad de corrosión obtenida tras el ensayo de liberación de iones con un pH 6,8.	37
Tabla 16. Parámetros característicos obtenidos tras el ensayo de liberación de iones con un pH 6,8.	38
Tabla 17. Concentración de iones liberados tras el ensayo de liberación de iones con un pH 4,5.	39
Tabla 18. Tasa de liberación de iones tras el ensayo de liberación de iones con un pH 4,5.	39
Tabla 19. Velocidad de corrosión obtenida tras el ensayo de liberación de iones con un pH 4,5.	40

Tabla 20. Parámetros característicos obtenidos tras el ensayo de liberación de iones con un pH 4,5.....	40
Tabla 21. Valores de potencial a circuito abierto (OCP) obtenidos tras el ensayo de corrosión.	42
Tabla 22. Parámetros característicos obtenidos tras el ensayo de resistencia a corrosión.	44
Tabla 23. Velocidad de corrosión obtenida tras ensayo de resistencia a corrosión.	45
Tabla 24. Parámetros característicos obtenidos tras la modelización por medio del circuito equivalente de doble capa porosa en el ensayo de resistencia a corrosión.....	49

ÍNDICE FIGURAS

Figura 1. Estructura hexagonal compacta (HCP) (Nitest Deva, 2014).	2
Figura 2. Estructura cubica centrada en el cuerpo (BCC) (Nitest Deva, 2014).....	2
Figura 3. Diagrama de fases en función del aleante (neutral, α -estabilizantes, β -estabilizantes) (Vicente Amigó, 2016).....	3
Figura 4. Diagrama del uso al paso de los años de las aleaciones de Ti aleadas con Al y V frente a las aleadas con β -estabilizantes (Sarabjeet Singh Sidhua, 2021).	3
Figura 5. Fases de investigación para la caracterización.	5
Figura 6. Estructura ensayo a flexión en voladizo (ETSID UPV, 2021).	9
Figura 7. Curva de polarización potenciodinámica (ETSII, 2020).....	13
Figura 8. Cámara de guantes GP Campus Jacomex.	14
Figura 9. Molino planetario PM400 Retch (imagen de la izquierda). Bolas de acero cromado (imagen de la derecha).....	15
Figura 10. Resultados tras la caracterización de los polvos por granulometría con el equipo MasterSizer 2000 Malvern Instruments.	15
Figura 11. Bomba de vacío.....	17
Figura 12. Montaje para el ensayo de Arquímedes en la Balanza de precisión Kern 770.....	17
Figura 13. Durómetro HD9-5 Centaur (imagen de la izquierda). Penetrador Rockwell Bola (imagen de la derecha).....	18
Figura 14. Microdurómetro Shimdzu HMV con punta de diamante.	18
Figura 15. Ventana de lo que muestra el programa que incluye el microdurómetro Shimdzu HMV.....	19
Figura 16. Equipo Karl Deutsh Echograph para realizar el ensayo del módulo elástico (imagen de la izquierda). Palpador DS6 PB4-14 para obtener las ondas longitudinales (imagen de la derecha).	19
Figura 17. Prensa universal Autograph AG Xplus Shimadzu.	20
Figura 18. Calibración del equipo para realizar el ensayo de flexión en voladizo.	20

Figura 19. Embutidora LaboPress-3 Struers (imagen de la izquierda). Resina negra ConduFast Struers (imagen de la derecha).	21
Figura 20. Lijadora LaboPol 25 Struers.	21
Figura 21. Baño de ultrasonidos de las probetas en etanol.....	22
Figura 22. Pulidora LaboPol 5 Struers con triple cabezal.....	22
Figura 23. Equipo del microscopio electrónico de barrido FESEM Zeiss Ultra 55.	23
Figura 24. Preparación de las muestras embutidas con resina transparente TransOpic Buehler con los bordes pintados con laca de uñas para el ensayo de liberación de iones.....	24
Figura 25. Recipientes que contienen nuestras muestras y la solución de Ringer-Hartman listos para el ensayo de liberación de iones.....	24
Figura 26. Horno Selecta 2000207 donde dejaremos nuestras muestras en el interior para el ensayo de liberación de iones.....	25
Figura 27. Montaje para realizar el ensayo de corrosión.	26
Figura 28. Circuito de doble capa porosa.	27
Figura 29. Curvas tensión-deformación de las distintas aleaciones de Ti sinterizadas a 11 y 12 kA.....	31
Figura 30. Difractogramas de las distintas aleaciones de Ti sinterizadas a 11 y 12 kA.....	33
Figura 31. Imágenes obtenidas tras el análisis microestructural por DRX de las aleaciones Ti35Nb, Ti35Nb4Sn y Ti35Nb6Sn.....	34
Figura 32. Gráficas obtenidas tras el microanálisis elemental por fluorescencia EDX.	35
Figura 33. Gráfica OCP de la aleación Ti35Nb sinterizada a 11 y 12 kA.....	41
Figura 34. Gráfica OCP de la aleación Ti35Nb4Sn sinterizada a 11 y 12 kA.....	42
Figura 35. Gráfica OCP de la aleación Ti35Nb6Sn sinterizada a 11 y 12 kA.....	42
Figura 36. Gráfica de las curvas potenciodinámicas de la aleación Ti35Nb sinterizada a 11 y 12 kA.....	43
Figura 37. Gráfica de las curvas potenciodinámicas de la aleación Ti35Nb4Sn sinterizada a 11 y 12 kA.....	43
Figura 38. Gráfica de las curvas potenciodinámicas de la aleación Ti35Nb6Sn sinterizada a 11 y 12 kA.....	44
Figura 39. Gráficas obtenidas tras realizar la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS) en la aleación de Ti35Nb4Sn sinterizada a 11 y 12 kA.	46
Figura 40. Gráficas obtenidas tras realizar la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS) en la aleación de Ti35Nb6Sn sinterizada a 11 y 12 kA.	46
Figura 41. Gráficas obtenidas tras realizar la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS) en la aleación de Ti35Nb sinterizada a 11 y 12 kA.	47

Figura 42. Diagramas de Bode (tanto en módulo, arriba; como en fase, abajo) obtenidas tras realizar la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS) en la aleación de Ti35Nb4Sn sinterizada a 11 y 12 kA.....	47
Figura 43. Diagramas de Bode (tanto en módulo, arriba; como en fase, abajo) obtenidas tras realizar la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS) en la aleación de Ti35Nb6Sn sinterizada a 11 y 12 kA.....	48
Figura 44. Diagramas de Bode (tanto en módulo, arriba; como en fase, abajo) obtenidas tras realizar la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS) en la aleación de Ti35Nb sinterizada a 11 y 12 kA.....	48

DOCUMENTO 1:
MEMORIA

1. CAPÍTULO 1: Motivación y objetivos.

1.1. Motivación.

La demanda de implantes médicos está en aumento. Los metales son los materiales más similares al hueso humano, y por tanto en los últimos años el desarrollo de aleaciones de Ti ha sido objeto de investigación en el campo de la biomedicina. La elección de este material se debe a sus prometedoras propiedades mecánicas y químicas, no toxicidad y biocompatibilidad. Ha sido aplicado para constituir prótesis articulares y estructuras esqueléticas.

A pesar de ser un muy buen material, presenta un módulo elástico demasiado alto, mayor al del hueso humano, cosa que puede causar problemas si queremos que su uso sea ortopédico. La diferencia de módulo elástico puede causar un apantallamiento de tensiones que provoque el fallo de nuestro implante al separarse del hueso, es por ello por lo que debemos buscar aleaciones que solucionen este problema. Una de las aleaciones más utilizadas hasta la fecha es la que contiene Al y V. Estos elementos presentan alto riesgo de toxicidad a largo plazo y elevada tasa de infección, pueden producir trastornos neuronales, cerebrales, hepáticos, entre otros.

Por tanto, pese a ser un muy buen material debemos encontrar aleaciones que lo mejoren y estabilicen, y que estos nuevos componentes no sean perjudiciales para el ser humano. La motivación del presente trabajo es encontrar una aleación que solucione este problema y pueda servir para futuras aplicaciones biomédicas si cumple con los requisitos requeridos. Elegiremos la aleación Ti-35Nb, para estabilizar el módulo elástico por debajo de 90 GPa, y alearlo con Sn para ver como varían las propiedades resistentes y a corrosión.

1.2. Objetivos.

Desarrollaremos tres aleaciones de Ti-35Nb con distinto contenido de Sn.

El objetivo principal de este proyecto es la obtención por medio de pulvimetalurgia no convencional aleaciones de Ti-Nb-Sn con el fin de cualificar las posibilidades que presenta para ser un biomaterial y por tanto para ser utilizado en aplicaciones biomédicas.

Para conseguirlo realizaremos distintas fases:

- FASE 1: Conformado de las aleaciones mediante técnicas no convencionales de pulvimetalurgia. Con esta conformaremos 3 aleaciones distintas, sinterizadas a 2 intensidades diferentes, quedando así finalmente 6 subgrupos a analizar: Ti35Nb 11kA, Ti35Nb 12kA, Ti35Nb4Sn 11kA, Ti35Nb4Sn 12kA, Ti35Nb6Sn 11kA y Ti35Nb6Sn 12kA.
- FASE 2: Caracterización mecánica de las aleaciones. Analizaremos las propiedades mecánicas de nuestro material por medio de ensayos como el de dureza, microdureza, obtención del módulo elástico y estudio del comportamiento a flexión.
- FASE 3: Caracterización microestructural de las aleaciones determinando sus fases por difracción de rayos X y realizando un análisis microestructural mediante microscopía electrónica de barrido.
- FASE 4: Caracterización química. Análisis de sus propiedades químicas con el ensayo de liberación de iones y el de corrosión.

2. CAPÍTULO 2: Introducción teórica.

Uno de los biomateriales más utilizado actualmente en el campo biomédico es el Ti. Tiene una elevada resistencia a corrosión, baja densidad ($4,51 \text{ g/cm}^3$) y grandes propiedades mecánicas. Estas propiedades lo hacen ser la mejor opción para implantes que imitan el hueso humano y dientes.

A pesar de ser un metal muy abundante, es raro encontrarlo en estado puro, ya que posee una gran reactividad, es decir, tiende a oxidarse con facilidad creando sobre su superficie una capa de bajo espesor en óxido de titanio que produce una muy buena resistencia a corrosión. Por tanto, su obtención como elemento puro hace que su coste se incremente.

Otra ventaja que presenta es su punto de fusión. Se encuentra a elevada temperatura ($1670 \text{ }^\circ\text{C}$). El Ti presenta una estructura hexagonal compacta (HCP) a temperatura ambiente, también conocida como fase α , pero cuando su temperatura supera los $881 \text{ }^\circ\text{C}$ sufre una transformación alotrópica y pasa a tener una estructura cristalina cubica centrada en el cuerpo (BCC), fase β . Ambas estructuras podemos apreciarlas en la figura 1 y 2.

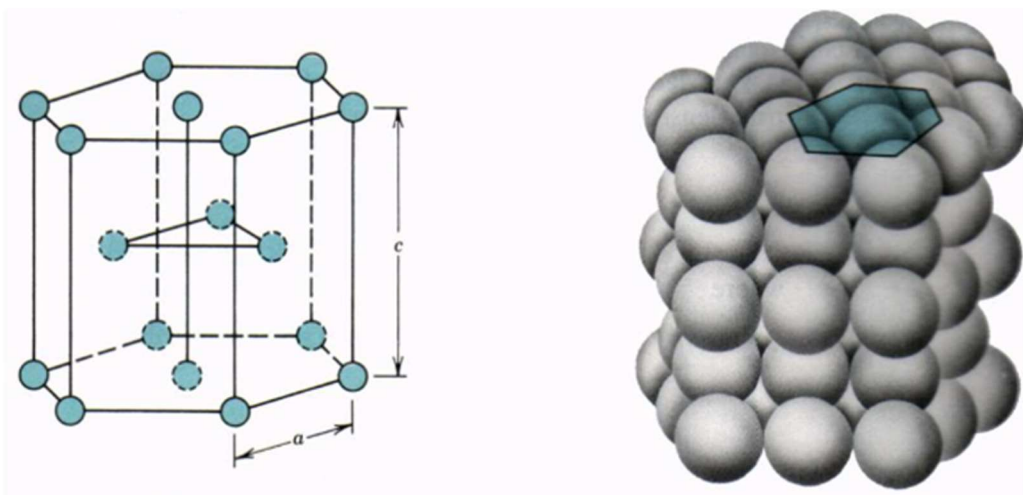


Figura 1. Estructura hexagonal compacta (HCP) (Nitest Deva, 2014).

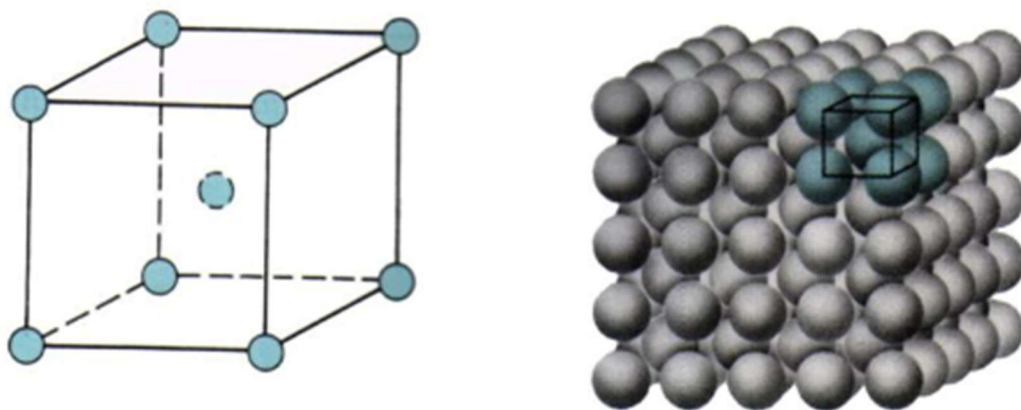


Figura 2. Estructura cubica centrada en el cuerpo (BCC) (Nitest Deva, 2014).

Hay elementos que facilitan la creación de fase Alpha, llamados α -estabilizantes: N, O, C, Al. Otros favorecen la creación de fase Beta, β -estabilizantes como Nb, Mo, Ta, Fe, Ni, Cr, Mn. Existen elementos neutros como Zr o Sn. Estos aleantes fomentarán la aparición de microestructuras α , β , $\alpha+\beta$ en nuestra aleación, como podemos observar en la figura 3.

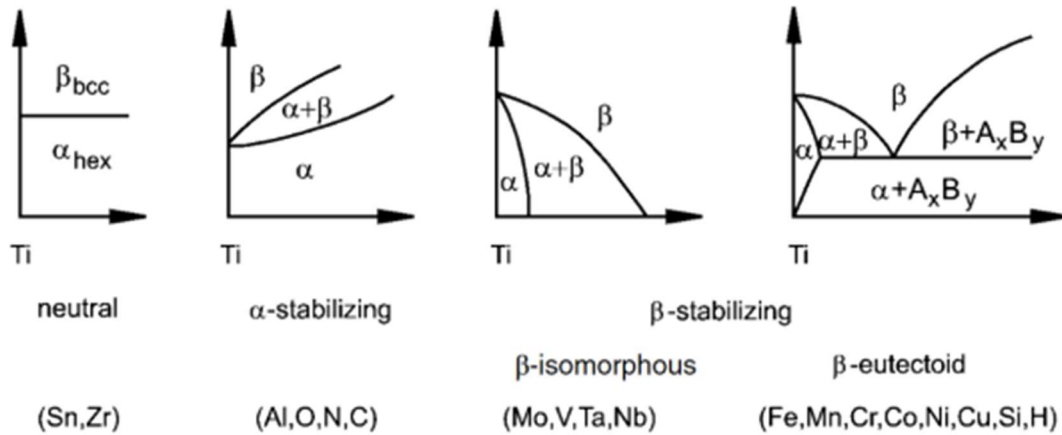


Figura 3. Diagrama de fases en función del aleante (neutral, α -estabilizantes, β -estabilizantes) (Vicente Amigó, 2016).

En la historia médica el Ti puro y la aleación Ti6Al4V han sido las más utilizadas para implantes, pero en la actualidad se ha centrado mayoritariamente el estudio en las aleaciones β -estabilizantes como se observa en la figura 4.

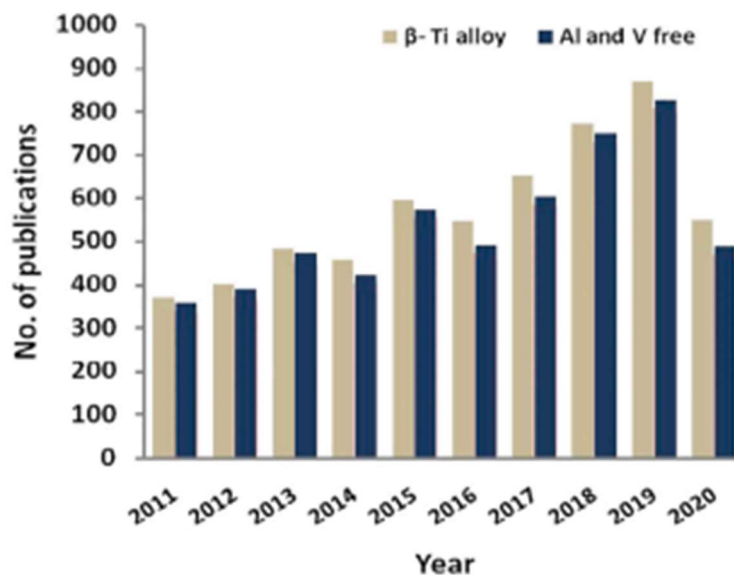


Figura 4. Diagrama del uso al paso de los años de las aleaciones de Ti aleadas con Al y V frente a las aleadas con β -estabilizantes (Sarabjeet Singh Sidhua, 2021).

Estas aleaciones presentan un menor módulo elástico, y por tanto atenúan el efecto del apantallamiento de tensiones. Este efecto lleva al fracaso de la unión entre hueso y aleación en la medida que el módulo elástico se diferencie más del que posee el hueso humano (10-30 GPa). Estas aleaciones también poseen mayor biocompatibilidad y menor tasa de liberación de iones cuya presencia en nuestro organismo pueden causar enfermedades. En la tabla 1 vemos reflejados los efectos de los elementos que podrían constituir las diversas aleaciones de Ti.

Tabla 1. Efectos de los metales con los que podemos constituir las aleaciones en el organismo humano (Sarabjeet Singh Sidhua, 2021).

	Elements	Biocompatible	Carcinogenic	Genotoxic	Mutagenic	Cytotoxicity	Allergenic	Corrosivity	Powder Price (USD/Kg)
Recommended	Ti	Yes	No	No	No	Medium	No	No	2790
	Zr	Yes	No	No	No	No	No	No	6045
	Nb	Yes	No	No	No	No	No	No	2232
	Ru	Yes	No	No	No	Medium	No	No	34782
	Ta	Yes	No	No	No	No	No	No	7812
	Au	Yes	No	No	No	Yes	No	No	193440
	Mo	Yes	Disputed	No	No	No	Yes	No	930
	Sn	Yes	No	No	No	No	No	No	27900
Acceptable	Al	No	No	Yes	No	No	No	No	465
	Ag	No	No	No	No	Yes	Yes	No	23250
	Mn	No	No	Yes	No	Yes	No	Yes	1023
	Fe	No	No	Yes	Disputed	Medium	No	Yes	372
	W	No	Yes	Yes	No	Medium	No	Yes	1860
	Zn	No	No	No	No	Yes	No	No	22971
	Ir	No	No	No	Yes	Yes	No	No	161448
Avoid	Cu	No	No	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	26970
	Pd	No	Yes	No	Disputed	Medium	Yes	No	176820
	V	No	Yes	Yes	Yes	Yes	Disputed	No	18600
	Cr	No	Disputed	Yes	Yes	Yes	Yes	No	1395
	Co	No	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	7254
	Ni	No	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	465
	Pt	No	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	No	181350

Como podemos observar el Nb y Sn presentan una alta biocompatibilidad y además no son cancerígenos, genotóxicos, mutagénico, citotóxicos, alergénicos i tampoco propensos a la corrosión. Además, mejora las propiedades mecánicas y disminuye su módulo elástico. En la misma tabla, aparece el precio de cada elemento en forma de polvo para tecnologías pulvimetalúrgicas. Se ha de precisar que estos precios son actualmente más bajos, y dependiendo de la granulometría, hacen atractivas las aleaciones de Ti y Nb; que ligeramente aleadas con Sn no suponen un aumento de coste extraordinario. Por estas razones elegimos estos materiales como objeto de estudio en nuestro proyecto.

3. CAPÍTULO 3: Planificación de la investigación.

La caracterización de nuestras muestras plantea el desarrollo de las distintas tareas en 4 fases de investigación (figura 5). Dentro de las cuales realizaremos diferentes tareas que explicaremos a continuación.

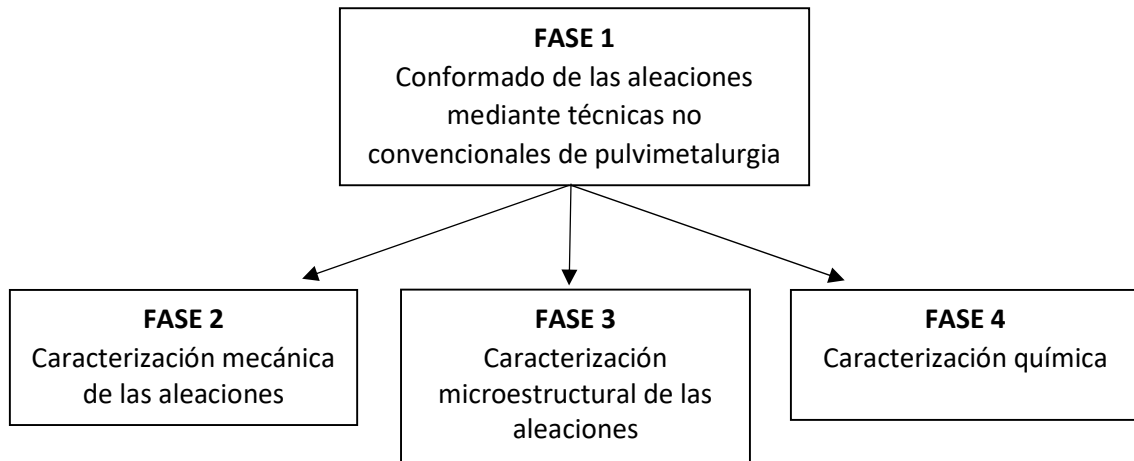


Figura 5. Fases de investigación para la caracterización.

3.1. FASE 1: Conformado de las aleaciones mediante técnicas no convencionales de pulvimetalurgia (ERS).

El objetivo de esta fase es la obtención de las aleaciones para su posterior investigación. Este proceso se llevará a cabo realizando tres etapas. Una etapa inicial donde se obtiene la composición deseada a partir de diferentes porcentajes en polvo elemental y una segunda donde se llevará a cabo la compactación y la sinterización simultáneamente en el equipo de Sinterización por Resistencia Eléctrica (ERS: Electro Resistance Sintering).

3.1.1. Obtención y caracterización de los polvos.

Se desarrollarán tres aleaciones de titanio y niobio con diferentes porcentajes en peso de estaño, quedando así tres subgrupos de aleado a estudiar:

- Ti35Nb
- Ti35Nb4Sn
- Ti35Nb6Sn

Partimos de unos polvos comerciales para realizar las mezclas de las composiciones de las aleaciones mencionadas anteriormente.

Debemos conocer las características de los polvos a utilizar para así escoger el que más nos interese. Nos fijaremos especialmente en la pureza del polvo y en el tamaño de partícula, la distribución y morfología de las partículas.

Una vez realizada la mezcla, caracterizaremos por granulometría el tamaño y distribución de las partículas y la morfología y composición por microscopía electrónica. Seguidamente

realizamos los cálculos necesarios para obtener la cantidad de polvo que necesitaremos de cada elemento para conseguir nuestra aleación final y así también saber la cantidad de muestras que obtendremos y sus dimensiones.

Para realizar dichos cálculos primero debemos obtener la densidad teórica ρ_t de las diferentes aleaciones a estudiar a partir de la densidad teórica ρ_i de cada elemento utilizado y el porcentaje en peso $\%w_i$ deseado para cada muestra con las ecuaciones (1) y (2):

$$\rho_t = \frac{100}{\frac{\%w_{Ti}}{\rho_{Ti}} + \frac{\%w_{Nb}}{\rho_{Nb}}} \quad (1)$$

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

Seguidamente, podemos calcular la masa teórica m_t de cada aleación a partir de la expresión (3) teniendo en cuenta que deseamos obtener probetas cilíndricas de diámetro $\varnothing 22$ mm, espesor 5mm, cuyo volumen teórico es de $V_t = 1.901 \text{ cm}^3$; y con una porosidad probable de un 10%:

$$m_t = 0.9 \cdot V_t \cdot \rho_t \quad (3)$$

Si multiplicamos esta masa teórica m_t por la cantidad de probetas que queremos elaborar n° probetas, obtendremos la masa teórica total de la muestra m_{total} (4):

$$m_{total} = m_t \cdot n^\circ \text{ probetas} \quad (4)$$

Por último, a partir de esta última calcularemos la masa necesaria de cada elemento m_i con la expresión (5):

$$m_i = \frac{m_{total} \cdot \%w_i}{100} \quad (5)$$

El resultado de los cálculos descritos en los anteriores párrafos se recogerá en la tabla 2.

Tabla 2. Cálculos obtenidos en la caracterización de los polvos de las distintas aleaciones de Ti.

Aleación	Elemento	Densidad teórica del elemento (g/cm3)	Porcentaje en peso (%)	Densidad teórica de la aleación (g/cm3)	Masa teórica de la aleación (g)	Cantidad probetas	Masa teórica de las muestras (g)	Masa de elemento (g)
Ti35Nb	Ti	4,51	65	5,41	10,276	11	113,034	73,472
	Nb	8,57	35					39,562
Ti35Nb4Sn	Ti	4,51	61	5,51	10,468	13	136,080	83,009
	Nb	8,57	35					47,628
	Sn	7,30	4					5,443
Ti35Nb6Sn	Ti	4,51	59	5,56	1,901	13	137,362	81,044
	Nb	8,57	35					48,077
	Sn	7,30	6					8,242

Una vez realizados estos cálculos, procedemos a operar con el polvo dentro de una caja de guantes con atmosfera de argón, dentro de la cual hay una balanza de precisión y diferentes recipientes para realizar la mezcla elemental de nuestro aleado. Tras este paso, llevaremos a cabo el mezclado de los polvos.

3.1.2. Mezcla de las aleaciones en polvo.

En primer lugar, preparamos las mezclas de los polvos elementales llevándolas a unos recipientes sellados en los cuales incluiremos entre dos y tres bolas de acero cromado y 1,5 %NaCl como lubricante. Estos recipientes se introducirán en una túbula que gira a 90 rpm durante 90 minutos para asegurarnos así de que la mezcla está correctamente homogeneizada.

Posteriormente, a estos polvos mezclados les realizaremos un aleado mecánico en un molino planetario a una velocidad de rotación de 240 rpm durante 72 horas, alternando 10 minutos de trabajo y 8 de descanso. Este polvo permanecerá dentro de unas jarras de acero, los cuales irán acompañados de unas bolas de acero cromado equivalentes a la siguiente expresión (6):

$$m_{total} = 10 \cdot m_{bolas} \quad (6)$$

Cabe decir que estas jarras están cerradas herméticamente y en atmosfera de gas argón para evitar la oxidación de los componentes de su interior.

3.1.3. Caracterización de los polvos por granulometría.

Los polvos elementales vienen caracterizados por el suministrador. El polvo mezclado que se va a sinterizar se tiene que caracterizar previamente para conocer sus características, tales como su diámetro, distribución de tamaños, etc. Todos estos datos los obtenemos gracias al estudio de su granulometría.

3.1.4. Compactación y sinterización.

Como hemos mencionado antes estamos conformado de las aleaciones mediante técnicas no convencionales de pulvimetalurgia, en este caso ERS (Electric Resistance Sintering). Durante este proceso se lleva a cabo la sinterización y compactación de nuestra aleación simultáneamente.

3.2. FASE 2: Caracterización mecánica de las aleaciones.

En esta fase estudiaremos las propiedades mecánicas de nuestras aleaciones y observaremos la influencia que tiene el estaño en estas. Para ello realizaremos los siguientes ensayos:

- Ensayo de la dureza y microdureza.
- Obtención del módulo elástico.
- Estudio del comportamiento a flexión en voladizo.

3.2.1. Ensayo de dureza y microdureza.

Por medio del ensayo de dureza determinaremos la resistencia del material a ser penetrado, teniendo en cuenta la porosidad. Para llevarlo a cabo utilizaremos la escala Rockwell 15T con un penetrador con punta en forma de bola 1/16" y una fuerza de 147N (5 kgf). Realizaremos entre 5 y 10 penetraciones por muestra y tras obtener sus valores HR (Rockwell) los transformaremos en HV (Vickers) con ayuda de una tabla de equivalencias.

El ensayo de microdureza nos permite establecer la resistencia del material a la deformación plástica local con una casi inexistente porosidad. Representaría la dureza del material monolítico. En este caso realizaremos el ensayo Vickers ejerciendo una fuerza de 2,942N con un penetrador en forma de diamante sobre las muestras pulidas. Esta penetración se realizará unas 10 veces en distintos puntos durante 12 segundos. Tras realizar las penetraciones obtendremos unas huellas generadas las cuales se convertirán a través de un programa interno del microdurómetro en un equivalente a su dureza.

3.2.2. Obtención del módulo elástico.

Para llevar a cabo el estudio del módulo elástico, como nuestras muestras son cilíndricas realizamos la siguiente operación (7) para ver si es posible calcularlo mediante la técnica de excitación por impulso:

$$\frac{\text{Diametro}_{\text{muestra}}}{\text{Espesor}_{\text{muestra}}} > 10 \quad (7)$$

Al no cumplirse esta relación y poseer por ello los resultados una gran incertidumbre decidimos calcularlo por medio de ultrasonidos. En este estudio mediremos la velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas a través de nuestras muestras con un palpador y un agente de contacto con base de agua.

A partir de los valores obtenidos de las velocidades longitudinales v_L y estimando un coeficiente de poisson $\nu=0.34$ por medio de la expresión (8) obtendremos el valor del módulo elástico E de cada muestra:

$$E = \frac{v_L^2 \cdot \rho \cdot (1+\nu)(1-2\nu)}{(1-\nu)} \quad (8)$$

3.2.3. Estudio del comportamiento a flexión en voladizo.

Con este ensayo observaremos el comportamiento mecánico de nuestro material ante una fuerza aplicada observando la deflexión producida en él. Para ello partiremos de nuestras muestras cortadas de dimensiones aproximadas 16x5x1mm. Colocaremos nuestra probeta sujeta por el extremo en una estructura rígida y con ayuda de un plato para colgar las pesas y diferentes discos de masa conocida, realizaremos el ensayo expuesto en la figura 6.

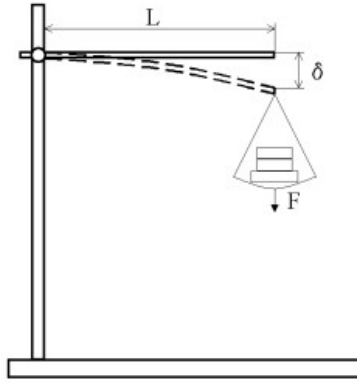


Figura 6. Estructura ensayo a flexión en voladizo (ETSID UPV, 2021).

Los parámetros que obtendremos serán la fuerza aplicada y la deflexión producida en cada instante hasta llegar a la rotura, con los cuales determinaremos por medio de expresiones el módulo elástico E (9), la tensión (10) y la deformación (11):

$$E = \frac{4L^3}{wh^3} \cdot \frac{F}{\text{deflexión}} \quad (9)$$

$$\text{Tensión} = \frac{6L \cdot F}{w \cdot h^2} \quad (10)$$

$$\text{Deformación} = \frac{\text{Tensión}}{E} \quad (11)$$

Donde la L es la longitud del voladizo, w el ancho, h el espesor y F la fuerza aplicada.

3.3. FASE 3: Caracterización microestructural de las aleaciones.

En esta fase analizaremos la microestructura de las aleaciones con el fin de observar la influencia de los distintos elementos en la composición.

Para ello nuestras muestras deberán someterse en primer lugar a una preparación metalográfica para así obtener la menor cantidad de defectos superficiales posible. Tras este paso realizaremos los siguientes ensayos:

- Estudio Porosidad por Arquímedes y microscopía óptica.
- Estudio de las fases por difracción de rayos X (DRX).
- Análisis microestructural mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

3.3.1. Preparación metalográfica.

Preparamos tanto muestras enteras como cortadas para realizar diferentes ensayos. La superficie tiene que estar pulida especular y sin defectos morfológicos que alteren los resultados para que éstos se realicen con éxito. Para ello los pasos que llevamos a cabo son:

1. Embutición en resina negra.
2. Desbaste.

3. Pulido.

3.3.2. Estudio de la porosidad por Arquímedes.

Este ensayo lo realizaremos con nuestras muestras vírgenes, es decir, sin haberlas sometido a una preparación metalográfica. Lo que conseguimos a través de este ensayo es la densidad y porosidad real de nuestras aleaciones.

Para ello tomamos tres medidas del peso en una misma aleación:

- Masa en seco (Msec).
- Masa de la muestra inmersa en agua tras su saturación (Mss).
- Masa de la muestra saturada al aire (Msa).

Estos valores junto con la densidad teórica nos permitirán calcular:

- Volumen teórico (Vt).
- Volumen exterior (Vext= Msa – Mss).
- Volumen de los poros abiertos (Vpa= Msa-Msec).
- Volumen de los poros cerrados (Vpc= Ve- Vt -Vpa).

Con los cuales podremos obtener a partir de las siguientes expresiones el porcentaje de la porosidad abierta (12), cerrada (13) y total (14):

$$\%pa = \frac{V_{pa}}{V_e} \cdot 100 \quad (12)$$

$$\%pc = \frac{V_{pc}}{V_e} \cdot 100 \quad (13)$$

$$\%pt = \%pa + \%pc \quad (14)$$

3.3.3. Determinación de las fases mediante difracción de rayos X (DRX).

Con nuestras muestras pulidas determinaremos las fases que han formado nuestras aleaciones con este ensayo por medio de un difractómetro que efectúa un barrido de ángulos desde 20 hasta 90 grados con un paso entre ellos de 0,02 grados cada 5 segundos.

3.3.4. Análisis microestructural mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Por medio de la técnica de espectroscopía de energías dispersivas de rayos X (EDS) obtenemos la composición química real de las aleaciones y la distribución de los elementos en la microestructura.

3.4. FASE 4: Caracterización química.

Esta es la fase más importante de la caracterización de las aleaciones para uso como biomateriales ya que analizaremos el comportamiento químico de nuestras aleaciones en condiciones semejantes a las que se encontraría en el cuerpo humano.

Para ello realizaremos los siguientes ensayos sobre nuestras muestras:

- Estudios de liberación de iones.

- Estudio de corrosión.

3.4.1. Estudio de liberación de iones.

Por medio de este determinaremos las cantidades de los constituyentes de nuestras aleaciones que son liberados a un medio salino artificial imitador de un fluido biológico, para así determinar si son perjudiciales o no para el ser humano.

Lo realizaremos con muestras preparadas metalográficamente hasta el pulido espejo con los bordes esmaltados con laca de uñas incolora para evitar cualquier penetración del electrolito en la resina y los laterales de la muestra y así evitar un resultado distorsionado o incierto.

Estas muestras serán introducidas en 50 mL de solución Ringer-Hartmann (R-H) en un horno a 37°C, imitando la temperatura del cuerpo humano, durante un mes, lo cual simula el resultado de una exposición crónica en el cuerpo humano durante 20 años.

Después se extraen de la solución R-H, se analizan con espectroscopia de plasma ICP-OES para registrar la concentración de iones liberados C de cada componente de nuestra aleación durante el periodo en que han estado inmersas.

Luego estos datos, junto el área S y el tiempo expuesto t, los trataremos para calcular la tasa de liberación de iones R ($\mu\text{g} / \text{L cm}^2 \text{ h}$) con las expresiones (15), la velocidad de corrosión V_c en ($\text{mg}/\text{dm}^2\text{-dia}$) con las expresiones (16) y en V ($\mu\text{m}/\text{año}$) con la (17).

$$R_{Ti} = \frac{1000 \cdot C_{Ti}}{S \cdot t} \quad R_{Nb} = \frac{1000 \cdot C_{Nb}}{S \cdot t} \quad R_{Sn} = \frac{1000 \cdot C_{Sn}}{S \cdot t} \quad (15)$$

$$V_{c_{Ti}} = \frac{C_{Ti} \cdot 0.05}{(S \cdot 0.01) \cdot \left(\frac{t}{24}\right)} \quad V_{c_{Nb}} = \frac{C_{Nb} \cdot 0.05}{(S \cdot 0.01) \cdot \left(\frac{t}{24}\right)} \quad V_{c_{Sn}} = \frac{C_{Sn} \cdot 0.05}{(S \cdot 0.01) \cdot \left(\frac{t}{24}\right)} \quad (16)$$

$$V = V_c \cdot \left(10 \left[\frac{\text{mm}}{\text{cm}}\right] 1000 \left[\frac{\mu\text{m}}{\text{mm}}\right]\right) \cdot \frac{0.001 \left[\frac{\text{g}}{\text{mg}}\right]}{100 \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{dcm}^2}\right]} / \left(\frac{1}{365 \text{[días/año]}} \cdot \text{densidad} \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right]\right) \quad (17)$$

Y los valores totales para la aleación en su conjunto con las expresiones (18), (19) y (20).

$$R_{aleación} = R_{Ti} + R_{Nb} + R_{Sn} \quad (18)$$

$$V_{c_{aleación}} = V_{c_{Ti}} + V_{c_{Nb}} + V_{c_{Sn}} \quad (19)$$

$$V_{aleación} = V_{Ti} + V_{Nb} + V_{Sn} \quad (20)$$

3.4.2. Estudio de la resistencia a corrosión.

Determinaremos la resistencia a la corrosión electroquímica de nuestras aleaciones ante una solución que imita al plasma sanguíneo humano (Ringer-Hartmann) como electrolito. Este ensayo se realizará mediante el montaje de tres electrodos:

- Electrodo de trabajo: nuestra muestra. Previamente sometida a una limpieza catódica.

- Electrodo de referencia: electrodo de Ag/AgCl.
- Contraelectrodo: electrodo de platino.

Los cuales estarán sumergidos en nuestro electrolito a 37°C, se conectarán a un potenciómetro, y se controlarán con una rutina de trabajo desde un programa administrado por un PC para determinar los parámetros de resistencia a corrosión en las siguientes etapas:

1. Potencial a circuito abierto (OCP).

El potencial que se produce a circuito abierto es el que obtenemos sin flujo de corriente neto entre electrodos. El OCP es la mayor diferencia de potencial posible que se puede obtener sin aplicar un potencial exterior.

El ensayo consiste en aplicar un potencial de -1V durante 300 segundos y dejar que evolucione para así registrar el potencial de circuito abierto hasta que se establezca durante los posteriores 30 minutos. El valor de OCP que estudiaremos y contrastaremos en cada aleación será el promedio de los valores comprendidos en los últimos 300 segundos.

2. Espectrometría de impedancias electroquímicas (EIS).

Se basa en la respuesta de nuestro electrodo de trabajo a una modulación potencial sinusoidal de baja amplitud a diferentes frecuencias.

Registraremos impedancias desde 10^4 Hz hasta 5mHz de frecuencia con amplitud de 10mV, las cuales modelizaremos mediante un circuito equivalente compuesto de elementos pasivos y estudiaremos su comportamiento para determinar la resistencia a corrosión de nuestras aleaciones.

Tras procesar los resultados por medio de los programas EISAnalyzer y Zview obtendremos las gráficas de Bode y Nyquist. Los parámetros de ajuste de estos programas según el circuito equivalente seleccionado, en nuestro caso el de doble capa porosa serán:

- Resistencia de la disolución electrolítica (R-H): $R_1=R_s$.
- Capacidad dieléctrica entre metal y disolución que puede difundirse a través de una capa pasiva defectuosa o porosa $CPE_1 = P_1$; y su respectivo exponente $n_1 = n_{dl}$ que indica si el comportamiento dieléctrico experimental se asemeja a la de un capacitor ideal, representado por un elemento de fase constante independiente del estado y defectología superficial.
- Resistencia a la transferencia de carga o de capa porosa: $R_2=R_{ct}=R_{dl}$.
- Capacidad dieléctrica entre metal y capa aislante compacta de óxido de titanio $CPE_2=CPE_{film}$ y su respectivo exponente $n_2=n_{film}$ que indica si el comportamiento dieléctrico experimental se asemeja a la de un capacitor ideal, representado por un elemento de fase constante independiente del estado y defectología superficial.
- Resistencia de la capa compacta: $R_3=R_{film}$.

3. Curvas potenciodinámicas.

Las curvas de polarización potenciodinámica relacionan el potencial E con la densidad de corriente i, según la figura 7.

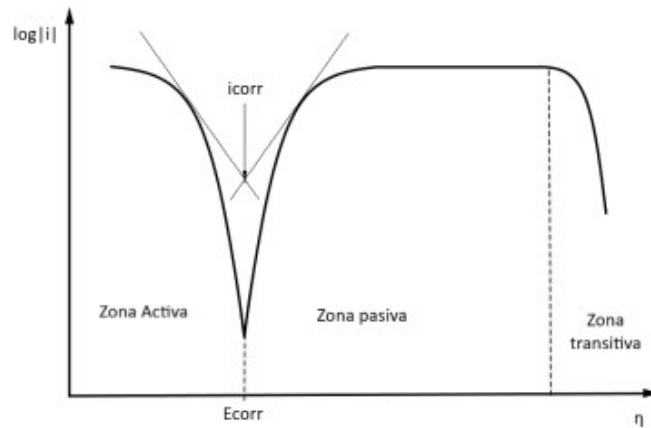


Figura 7. Curva de polarización potenciodinámica (ETSII, 2020).

Esta curva es obtenida realizando un barrido a una velocidad de 2mV/s desde el valor de OCP hasta -1V y seguidamente de -1V a +3V. Se pueden determinar el potencial de corrosión (E_{corr}), la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), la resistencia de polarización (R_p) y la velocidad de corrosión (V_c en mdd o V en $\mu\text{m/año}$), a partir de la densidad de corriente de corrosión, densidad de la aleación, número de electrones intercambiados por causa del ataque electroquímico.

4. CAPÍTULO 4: Materiales y métodos.

4.1. FASE 1: Conformado de las aleaciones mediante técnicas no convencionales de pulvimetalurgia.

4.1.1. Obtención de las aleaciones.

En primer lugar, realizaremos la elección de la materia prima que vamos a utilizar. Los polvos Ti, Nb y Sn son los suministrados por Atlantic Equipment Engineers (Alfa Aesar Ltd). La pureza, el tamaño de partícula y los polvos del proveedor son: Ti 99,9 % de pureza, malla 325 ($D_{50}= 29 \mu\text{m}$); Nb 99,8% de pureza, malla 325 ($D_{50}= 45 \mu\text{m}$); Sn 99,8% de pureza, malla 325 ($D_{50}= 17 \mu\text{m}$). La morfología del polvo es irregular, poliédrica pero nunca esférica.

4.1.2. Mezcla de las aleaciones en polvo.

Una vez elegidos y caracterizados seguimos con su mezclado. El primer mezclado se llevó a cabo en una cámara de guantes en atmosfera de argón de la marca GP Campus de Jacomex mostrada en la figura 8. Dentro de ésta, se pesaron los diferentes elementos sobre recipientes de plástico en una balanza de precisión y se conformaron las aleaciones con sus diferentes porcentajes en masa, que se indicaron en el capítulo de la planificación de la investigación. Esta primera mezcla se realizó dentro de recipientes de plástico cerrados con Parafilm que contenía además del polvo, bolas de acero cromado de 10 mm de diámetro.



Figura 8. Cámara de guantes GP Campus Jacomex.

La mezcla elemental de los polvos de las aleaciones se llevó a cabo en una túbula inversa de 2L de Bioengineering. El proceso se desarrolla durante 90 minutos a 90 rpm dentro de unos recipientes que contenía el polvo de la aleación, de 2 a 3 bolas de acero cromado de 10 mm de diámetro, y 1.5% en peso de NaCl como lubricante.

Seguidamente, el aleado mecánico de la mezcla de polvo se realizó dentro de jarras de acero aleado con ambiente de argón con un molino planetario de la marca PM400 de Retch durante 72 horas, de las cuales 40h de molienda efectiva. En el interior de éstas había bolas de acero cromado, cuya cantidad se manifiesta en el capítulo de planificación. Ambos elementos son mostrados a continuación con la figura 9.



Figura 9. Molino planetario PM400 Retch (imagen de la izquierda). Bolas de acero cromado (imagen de la derecha).

4.1.3. Caracterización de los polvos por granulometría.

Una vez obtenido el polvo aleado mecánicamente AM, realizamos una caracterización de ellos para comprobar la correcta elaboración de este para proceder a su posterior sinterización por ERS. Este ensayo se realizó con el equipo MasterSizer 2000 de la casa Malvern Instruments. Los resultados obtenidos son expuestos en la figura 10.

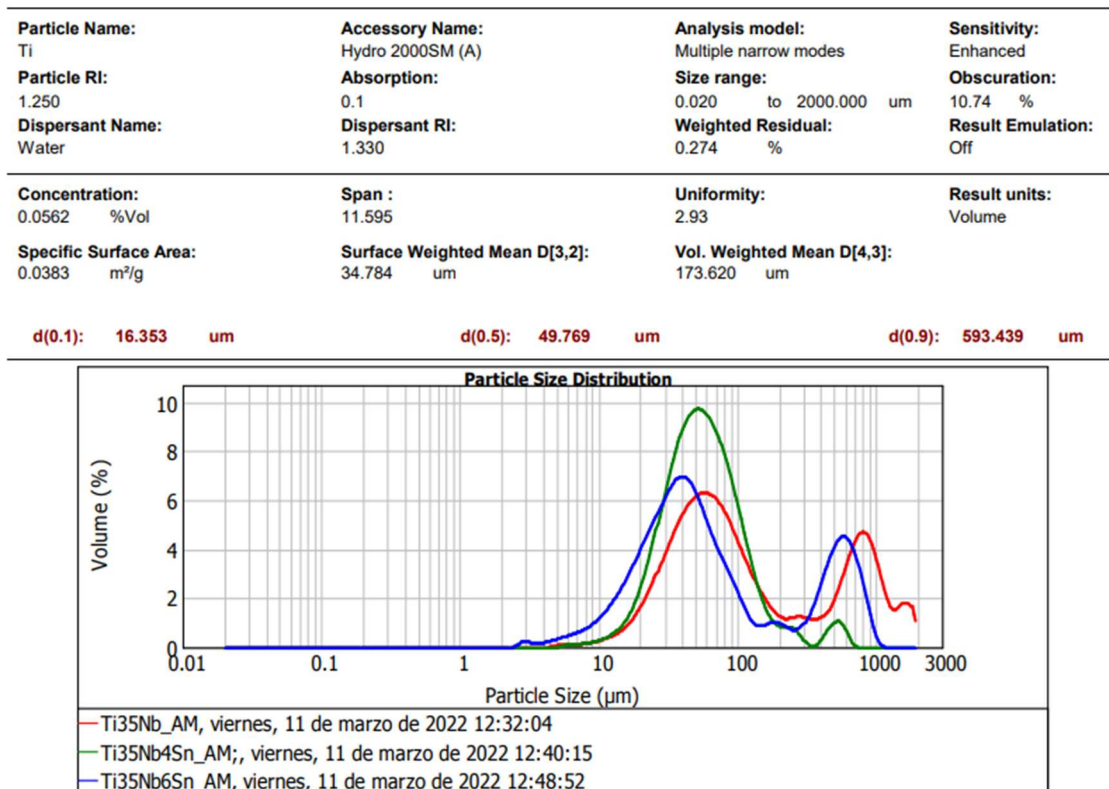


Figura 10. Resultados tras la caracterización de los polvos por granulometría con el equipo MasterSizer 2000 Malvern Instruments.

De aquí podemos extraer información sobre la distribución de polvos, tamaños y el porcentaje del volumen total que ocupa, además los parámetros característicos expuestos en la tabla 3.

Tabla 3. Parámetros característicos tras el ensayo de granulometría.

Aleación	d (0.1) (um)	d (0.5) (um)	d (0.9) (um)
Ti35Nb	29	87	959
Ti35Nb4Sn	25	55	128
Ti35Nb6Sn	16	50	593

Donde d (0.1), d (0.5) y d (0.9) hace referencia al diámetro medio de partícula para un 10%, 50% y 90% de la muestra.

4.1.4. Compactación y sinterización.

Una vez terminado el proceso de homogeneización se procedió a la compactación y sinterizado de nuestras aleaciones. Para ello se envió el polvo AM a la empresa AMES-España de Barcelona. Ambas operaciones se producen simultáneamente por medio de una prensa hidráulica universal con una matriz de las dimensiones de las muestras obtenidas. Esta contenía unos platos de compresión que a su vez estaban rodeados de electrodos que sinterizaban nuestras aleaciones a 11kA y 12 kA de intensidad de corriente, durante 300 ms.

4.1.5. Caracterización de las probetas sinterizadas

Finalmente, tras obtener las muestras sinterizadas, realizamos una medición de sus dimensiones y masa, con el fin de calcular su porosidad con el principio de Arquímedes. Las medidas de las dimensiones se realizan con un pie de rey con una sensibilidad de 0,01 mm. Las masas con una balanza de precisión de la marca KERN 770 de peso máximo de 210 g y una sensibilidad de 0,1 mg.

El proceso de medida de la porosidad se realiza pesando en primer lugar las probetas secas en la balanza. Seguidamente las pesamos en mojado. Para ello deberían estar 24 horas sumergidas en agua destilada. Como alternativa aceleramos este paso metiendo las muestras en un recipiente conectado a una bomba de vacío durante aproximadamente 20 minutos para así asegurarnos de que el agua penetre completamente en todos sus poros. El equipamiento lo podemos observar en la figura 11.



Figura 11. Bomba de vacío.

Una vez acabamos con el proceso de vaciado, pesamos las muestras sumergidas en agua el agua destilada con montaje expuesto de la figura 12.



Figura 12. Montaje para el ensayo de Arquímedes en la Balanza de precisión Kern 770.

Por último, sacamos las muestras del agua, secamos el exceso de agua de la superficie, y volvemos a pesarlas.

4.2. FASE 2: Caracterización mecánica de las aleaciones.

4.2.1. Ensayo de dureza y microdureza.

El ensayo de dureza se realizó en un durómetro modelo HD9-5 de Centaur. Este aplica una carga de 15 kgf (147 N) durante 10 segundos por medio de un penetrador Rockwell Bola de 1/16" sobre nuestras muestras no preparadas todavía por metalografía. Ambos elementos los

podemos ver en la figura 13. Por cada muestra se realizan entre 5 y 10 medidas. Los datos obtenidos pueden ser transformados a dureza Vickers (HV).



Figura 13. Durómetro HD9-5 Centaur (imagen de la izquierda). Penetrador Rockwell Bola (imagen de la derecha).

El ensayo de microdureza se realizó con un microdurómetro de la marca Shimdzu modelo HMV. Se aplica una fuerza de 2,942 N (0,3 kgf) de fuerza durante 12 segundos con una punta de diamante, expuesto en la figura tal. En este caso las muestras deben ser preparadas metalográficamente hasta un pulido de espejo o especular. Se realizan 10 incidencias en cada una de las muestras con una separación mínima de 50 μm en horizontal y vertical entre cada huella.

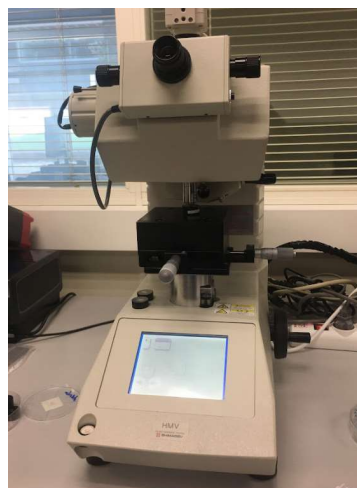


Figura 14. Microdurómetro Shimdzu HMV con punta de diamante.

A través de un programa incluido en el microdurómetro convertimos las medidas de las huellas que ha producido el penetrador en valores de microdureza de las muestras, como se observa en la figura 15.

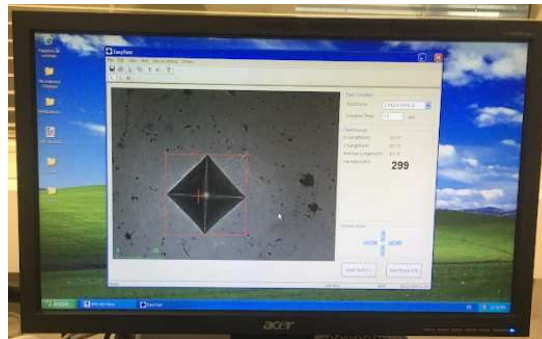


Figura 15. Ventana de lo que muestra el programa que incluye el microdurómetro Shimadzu HMV.

4.2.2. Obtención del módulo elástico.

Para este ensayo utilizamos el equipo Karl Deutsh Echograph 1090 con el palpador DS6 PB4-14 para obtener las ondas longitudinales. Para asegurarnos de un buen contacto entre nuestra muestra y el palpador utilizamos un agente de contacto de base de agua. Ambos elementos los podemos visualizar en la figura tal.



Figura 16. Equipo Karl Deutsh Echograph para realizar el ensayo del módulo elástico (imagen de la izquierda). Palpador DS6 PB4-14 para obtener las ondas longitudinales (imagen de la derecha).

Las muestras fueron previamente medidas por su espesor mediante un pie de rey de sensibilidad 0,001 mm y realizamos el cálculo de su espesor doble, triple y cuádruple para el ensayo. Ajustando los diferentes picos con nuestro aparato obtenemos su velocidad longitudinal de las ondas en la muestra para así con los cálculos mencionados en el anterior capítulo obtener el módulo elástico.

4.2.3. Estudio del comportamiento a flexión en voladizo.

Procederemos a este utilizando la prensa universal Autograph AG-100 kN Xplus de Shimadzu de la figura 17 para realizar el ensayo. Los datos obtenidos se registrarán y procesarán por medio del programa Trapezium X incorporado en el PC de control de la máquina.

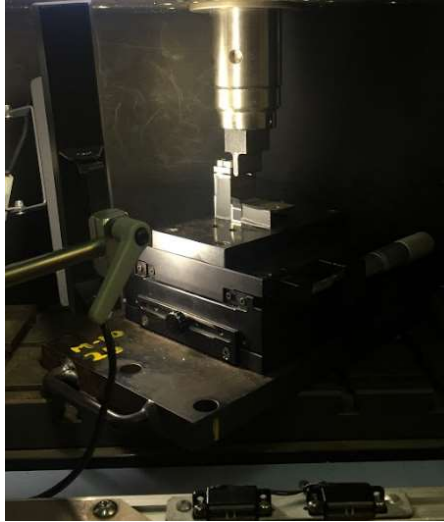


Figura 17. Prensa universal Autograph AG Xplus Shimadzu.

Previamente realizaremos medidas de las dimensiones importantes de cada una de las probetas a ensayar: longitud, ancho y espesor. Seguidamente una calibración del equipo y establecer las referencias de posición y fuerza en cero. La probeta la colocaremos con ayuda de una regla para que quede bien alineada, situando 10 mm de la longitud en voladizo, como se muestra en la figura tal.

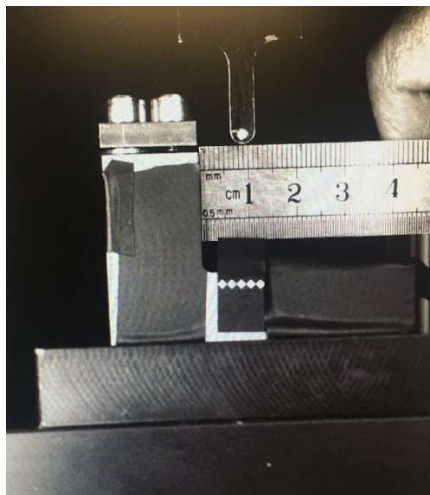


Figura 18. Calibración del equipo para realizar el ensayo de flexión en voladizo.

La prensa puede aplicar una carga hasta 100 kN y el desplazamiento producido por ésta lo medimos con un extensómetro óptico. Los valores de fuerza y desplazamiento en cada

instante hasta el momento de su rotura quedan registrados en el programa anteriormente mencionado para obtener las curvas tensión-deformación y calcular tensión y deformación de rotura.

4.3. FASE 3: Caracterización microestructural de las aleaciones.

4.3.1. Preparación metalográfica.

Una preparación metalográfica diferente es necesaria según el ensayo o la información a conseguir. El proceso completo se explica a continuación.

En primer lugar, son embutidas con la máquina embutidora modelo LaboPress-3 de la marca Struers. Se aplica una carga de 15N en la cavidad donde se coloca la muestra y resina. La resina utilizada es ConduFast-Struers. Ambos elementos se exponen en la figura 19. El proceso dura aproximadamente 8 minutos: 3 minutos de calentamiento y 5 minutos de refrigeración.



Figura 19. Embutidora LaboPress-3 Struers (imagen de la izquierda). Resina negra ConduFast Struers (imagen de la derecha).

Tras el embutido, desbastamos las muestras con la lijadora LaboPol 25 de Struers, figura 20, con distintos papeles de carburo de silicio de granulometrías normalizadas P220, P500 y P1000. Sujetamos la probeta sobre las lijas mientras estas giran manteniendo una fuerza uniforme y vamos girándolas 90° cada vez que cambiamos de lija para comprobar que se eliminan las rayas producidas con las lijas anteriores.



Figura 20. Lijadora LaboPol 25 Struers.

Una vez hemos pasado las tres lijas limpiamos nuestras probetas en vasos con etanol, depositados dentro de un baño de ultrasonidos, como apreciamos en la figura 21.



Figura 21. Baño de ultrasonidos de las probetas en etanol.

Por último, realizamos el pulido fino de las muestras con la pulidora LaboPol-5 de Stuers, figura tal, que nos permite realizar el proceso en tres muestras a la vez. Éste consta de dos etapas. Una primera pasada con un paño MD-largo y una suspensión olea de polvo de diamante de 3 micrómetros; y una segunda que se realiza con un paño MD-Chem con una solución de 10 partes de sílice coloidal de la marca Non-Coustang Colloidal Silice y 2 partes de agua oxigenada, depositada gota a gota, para obtener finalmente el pulido espejo. Ambos procesos se realizan ejerciendo una fuerza de 20 N durante 6 minutos a 250 rpm.



Figura 22. Pulidora LaboPol 5 Stuers con triple cabeza.

Al acabar se limpian las muestras con agua destilada y etanol y secamos con un secador para no rayar la superficie ni introducir cualquier otro tipo de defectología.

4.3.2. Determinación de las fases mediante difracción de rayos X (DRX).

La identificación de fase se realizó mediante patrones de difracción de rayos X con un difractómetro Bruker D2 Phaser y radiación monocromática Cu K α (λ 0.15406 nm) dentro del rango 2θ desde 30° hasta 90° con un paso $0,02^\circ$ cada 8 segundos. Las fases de estos se identifican haciendo una comparación con los difractogramas de la base de datos de ICDS (Inorganic Crystal Structure Database).

4.3.3. Análisis microestructural mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Este estudio lo realizaremos con el microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo FESEM Zeiss ULTRA 55, ver figura 23. Por medio de este conseguiremos imágenes de nuestras muestras, las cuales trataremos posteriormente con el programa AZTEC para realizar distintos análisis.

Este equipo realiza un análisis composicional mediante Espectroscopía por Dispersión de Energías EDS con el detector de rayos X; una imagen en blanco y negro con el detector de electrones secundario (para una mayor calidad de imagen) y con el detector de electrones dispersados (muestra diferentes tonalidades de grises según las fases contengan elementos de distinto peso atómico y estructura electrónica para conocer su distribución).



Figura 23. Equipo del microscopio electrónico de barrido FESEM Zeiss Ultra 55.

4.4. FASE 4: Caracterización química.

4.4.1. Estudio de liberación de iones.

Para realizar este ensayo utilizamos un trozo de cada muestra embutida en resina transparente de la marca TransOptic de Buehler y preparada metalográficamente hasta un pulido de espejo, tal como en la figura 24.

Los bordes de estas los cubrimos con laca de uñas incolora para así tener controlada la superficie que libera iones, ya que podría no estar embutida herméticamente perfecta. Ello produciría una liberación de iones por los resquicios e introduciría incertidumbre en los posteriores cálculos asociados.



Figura 24. Preparación de las muestras embutidas con resina transparente TransOpic Buehler con los bordes pintados con laca de uñas para el ensayo de liberación de iones.

Después de este paso medimos la superficie expuesta. Serán datos que nos harán falta después para realizar los cálculos sobre la tasa de liberación de iones y velocidades de liberación (corrosión) asociadas, mencionadas en el capítulo de planificación.

Finalizada esta primera parte, preparamos 1.5 litros de solución salina artificial que simula el plasma sanguíneo, también llamada solución Ringer-Hartman, con la siguiente composición para un pH de 6,8:

- NaCl – 6,000 g (99,5% de pureza).
- KCl – 0,3718 g (99,5% de pureza).
- CaCl₂ – 0,2297 g (95,8 % de pureza).
- Lactato al 50% peso/volumen – 5.146 ml (equivalente 3,25 g/L).

Seguidamente introducimos 50 mL de nuestra solución en diferentes botes de plástico, como se aprecia en la figura 25. En cada uno de ellos colocamos una muestra totalmente sumergida con la superficie pulida de la aleación hacia arriba. Lo cerramos y sellamos con Parafilm y posteriormente los introducimos en un horno de la figura 26 de la marca SELECTA modelo 2000207 para mantenerlo a 37°C durante un mes (720 horas). En todo caso, se anotará siempre el número de horas exactas.



Figura 25. Recipientes que contienen nuestras muestras y la solución de Ringer-Hartman listos para el ensayo de liberación de iones.



Figura 26. Horno Selecta 2000207 donde dejaremos nuestras muestras en el interior para el ensayo de liberación de iones.

Finalizado este tiempo, se extraen las muestras de la solución, las limpiamos con agua destilada, airea a compresión, se secan con aire caliente y las guardamos para el posterior experimento. Los botes que contenían la disolución Ringer-Hartman incorporan una cierta cantidad de los iones liberados por cada aleación y son enviados al Instituto de Tecnología Química del CSIC-UPV, donde se realizan los análisis para determinar la concentración de iones liberados de cada elemento de la aleación. Dicha determinación se consigue con el equipo ICAP-PRO de ThermoScientific y tratamiento posterior de datos con el programa QTEGRA.

El equipo es un espectrómetro de emisión óptica (OES) adaptado a una fuente de ionización de plasma por acoplamiento inductivo (ICP). El líquido se introduce en una cámara de ionización plasmática y emite fotones de una longitud de onda dada. Cada elemento tiene su longitud de onda emitida característica. Se determina el contenido o concentración de cada elemento en función de los fotones por segundo (cps) detectados a esa longitud de onda emitida por comparación con los valores cps para un patrón de concentración conocida de ese mismo elemento.

Este mismo proceso se repitió para pH 4,5, habituales en procesos infecciosos. Se consigue la acidificación de la disolución añadiendo las gotas de HCl necesarias hasta que un pHmetro indique dicho valor.

4.4.2. Estudio de la resistencia a corrosión.

Para este ensayo partimos de una muestra de cada aleación extraída de cada una de las piezas sinterizada. El área expuesta es $0,785 \text{ cm}^2$ (10 mm de diámetro) y el electrolito Ringer-Hartman, cuya composición nominal es: NaCl 5,97 g/L, KCl 0,37 g/L, CaCl_2 0,22 g/L, Na lactato 3,25 g/L, pH 6,8. Se realizó el montaje con tres electrodos: el de trabajo que nuestra muestra cada vez de una aleación diferente, el electrodo de referencia Ag/AgCl 3M KCl modelo Metrohm para AUTOLAB, y el contraelectrodo de platino de Radiometer Analytical. Además, se utiliza un termopar de Pt sumergido en el electrolito para controlar la temperatura del medio (37 °C) que se consigue con ayuda de una lámpara halógena, acercándola y alejándola según nos interese.

Antes de realizar dicho ensayo las muestras se prepararon metalográficamente con hojas de carburo de silicio P220, P500 para desbaste, y pulido con P1000 y P5000. Posteriormente se

limpiaron con un baño de ultrasonidos en acetona y etanol durante 10 minutos. Una vez acabado éste se enjuagó con agua destilada y se secaron con un secador.

Una vez nuestro electrodo de trabajo está ya en el montaje volvemos a limpiar cuidadosamente con agua destilada (al igual que el electrodo de referencia y el contraelectrodo) y secamos con aire comprimido. Una vez hecho esto ya está listo para utilizar. Rellenamos con nuestro electrolito la celda hasta que cubra aproximadamente 2 cm, y colocamos el electrodo de referencia y contraelectrodo lo más cerca posible del borde del área expuesta de nuestro electrodo de trabajo como se puede apreciar en la figura 27.

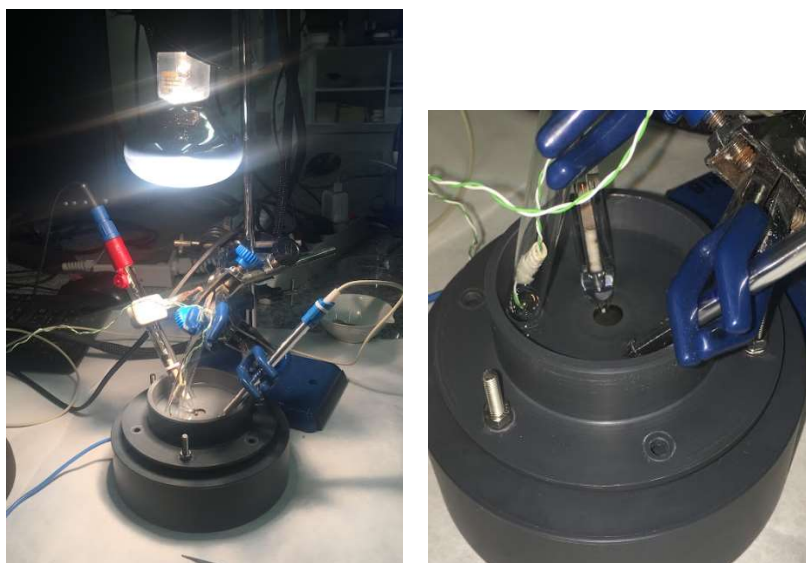


Figura 27. Montaje para realizar el ensayo de corrosión.

Los electrodos fueron conectados al potenciostato AUTOLAB PGSTAT204, que realiza el ensayo de corrosión y controlado por PC con el programa Nova 2.1.1, que registra y trata los datos obtenidos.

Se definen unas rutinas a seguir durante la ejecución del ensayo, tal que el ensayo completo dura aproximadamente 3 horas. El programa Nova 2.1.1 controla los parámetros de ensayo y registra los datos del potencial a circuito abierto OCP, la espectroscopía de impedancias electroquímicas EIS y las curvas potenciodinámicas catódica y anódica.

En primer lugar, realizamos una limpieza catódica aplicando un potencial de +1 V (potencial pasivación) durante 300 s con un intervalo de tiempo de 0.01 segundos para ir registrando los datos. El OCP se registró durante 1800 s. Seguimos con la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) dentro de un rango de frecuencia de 100 kHz a 5 mHz con una onda de amplitud sinusoidal de 10 mV en OCP. En cuanto a las curvas de polarización potenciodinámica, se realizaron barriendo el potencial desde -1 V a +3 V con una velocidad de 2 mV/s. Una vez obtenidos estos datos, los parámetros electroquímicos se determinan a partir del método de las pendientes de Tafel y los datos de impedancias por medio del software Zview 3.5f y EISAnalyzer, ajustando los valores obtenidos a la respuesta de circuitos eléctricos equivalentes propuestos, en nuestro caso el elegido fue el circuito de doble capa porosa expuesto en la figura 28. Este junto a el circuito simple, son los más habituales para el estudio

de la respuesta a corrosión de estas aleaciones, donde cada componente queda explicado en el capítulo de planificación.

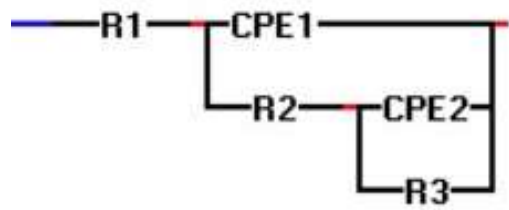


Figura 28. Circuito de doble capa porosa.

5. CAPÍTULO 5: Resultados experimentales.

A continuación, presentaremos los resultados obtenidos durante la investigación siguiendo las mismas fases que presentaba el capítulo de planificación de la investigación.

5.1. Obtención de las aleaciones mediante técnica de pulvimetalurgia no convencionales.

En primer lugar, expondremos los valores de masa antes y después del ERS, las dimensiones nuestras probetas y su volumen en la tabla 4.

Tabla 4. Parámetros característicos de nuestras muestras antes y después del ERS.

Aleación	Intensidad Sinterización (kA)	Identificador Muestra	Masa de la mezcla (g)	Masa después del ERS (g)	Dimensiones		Volumen después del ERS (cm ³)
					Diámetro (mm)	Espesor (mm)	
Ti35Nb	11	0.11.1	10.276	10,052	21,980 ± 0,036	5,137 ± 0.002	7,095
		0.11.2		10,054	22,017 ± 0,031	5,135 ± 0.001	7,103
		0.11.3		10,049	22,013 ± 0,050	5,125 ± 0.003	7,089
		0.11.4		10,063	22,027 ± 0,099	5,158 ± 0.004	7,138
		0.11.5		10,071	22,037 ± 0,049	5,142 ± 0.001	7,120
	12	0.12.1	10,122	21,967 ± 0,015	5,105 ± 0.003	7,046	
		0.12.2	10,112	21,987 ± 0,051	5,099 ± 0.008	7,045	
		0.12.3	10,223	22,990 ± 0,040	5,077 ± 0,014	7,01	
		0.12.4	10,198	22,103 ± 0,070	5,086 ± 0,005	7,063	
		0.12.5	10,987	22,043 ± 0,064	5,283 ± 0,010	7,317	
Ti35Nb4Sn	11	4.11.1	10.468	11,879	21,995 ± 0,032	5,866 ± 0,004	8,107
		4.11.2		11,888	21,996 ± 0,017	5,876 ± 0,005	8,122
		4.11.3		11,884	21,993 ± 0,018	5,855 ± 0,002	8,091
		4.11.4		11,873	21,986 ± 0,013	5,914 ± 0,009	8,169
		4.11.5		11,890	22,003 ± 0,013	5,865 ± 0,008	8,109
		4.11.6		11,870	21,975 ± 0,010	5,862 ± 0,011	8,094
	12	4.12.1	12,013	22,028 ± 0,024	5,878 ± 0,006	8,136	
		4.12.2	11,912	21,965 ± 0,009	5,864 ± 0,009	8,092	
		4.12.3	11,989	22,009 ± 0,031	5,802 ± 0,005	8,023	
		4.12.4	11,964	21,972 ± 0,006	5,882 ± 0,005	8,121	
		4.12.5	12,003	22,020 ± 0,020	5,792 ± 0,004	8,013	
		4.12.6	12,009	22,035 ± 0,036	5,797 ± 0,002	8,026	
Ti35Nb6Sn	11	6.11.1	10.468	10,930	22,029 ± 0,028	5,261 ± 0,004	7,282
		6.11.2		10,840	22,018 ± 0,024	5,339 ± 0,004	7,386
		6.11.3		10,846	22,017 ± 0,015	5,356 ± 0,016	7,409
		6.11.4		10,845	22,016 ± 0,011	5,356 ± 0,008	7,409
		6.11.5		10,792	22,008 ± 0,042	5,351 ± 0,002	7,400
		6.11.6		11,003	22,066 ± 0,061	5,360 ± 0,008	7,431
	12	6.12.1	11,013	22,029 ± 0,026	5,321 ± 0,003	7,365	
		6.12.2	10,871	21,999 ± 0,015	5,317 ± 0,007	7,350	
		6.12.3	10,901	22,007 ± 0,055	5,284 ± 0,016	7,306	
		6.12.4	10,869	21,982 ± 0,011	5,324 ± 0,006	7,353	
		6.12.5	11,015	22,034 ± 0,029	5,293 ± 0,012	7,327	
		6.12.6	10,922	22,010 ± 0,012	5,255 ± 0,008	7,267	

Para conocer la porosidad de nuestras muestras realizamos un ensayo basado en el principio de Arquímedes. Para ello elegimos una probeta de cada aleación e intensidad de sinterización para simplificar los cálculos de la tabla 5.

Tabla 5. *Parámetros característicos obtenidos tras el ensayo de Arquímedes.*

Aleación	Intensidad (kA)	Masa sec (g)	Masa Ss (g)	Masa Sa (g)	Vt (cm ³)	Vext (cm ³)	Vpa (cm ³)	Vpc (cm ³)
Ti35Nb	11	10,054	8,154	10,107	1,861	1,953	0,053	0,039
	12	10,112	8,210	10,150	1,871	1,940	0,038	0,031
Ti35Nb4Sn	11	11,888	9,687	11,932	2,160	2,244	0,044	0,041
	12	11,912	9,714	11,948	2,164	2,234	0,036	0,034
Ti35Nb6Sn	11	10,846	8,871	10,885	1,952	2,015	0,039	0,024
	12	10,901	8,924	10,959	1,962	2,035	0,058	0,014

Con estos datos obtenemos los porcentajes de porosidad abierta y cerrada siguiendo las ecuaciones mencionadas en el capítulo de planificación. Los resultados son expuestos en la tabla 6.

Tabla 6. *Valores porcentuales obtenidos de la porosidad abierta y cerrada de nuestras aleaciones.*

Aleación	Intensidad Sinterización (kA)	Porosidad abierta (%)	Porosidad cerrada (%)
Ti35Nb	11	2,70	2,02
	12	1,98	1,58
Ti35Nb4Sn	11	1,96	1,82
	12	1,61	1,51
Ti35Nb6Sn	11	1,92	1,18
	12	2,87	0,71

La porosidad total y la densidad relativa de cada aleación se detallan en la tabla 7 para facilitar el análisis.

Tabla 7. *Valores porcentuales obtenidos de la porosidad total y la densidad relativa de nuestras aleaciones.*

Aleación	Intensidad Sinterización (kA)	Porosidad total (%)	Densidad relativa (%)
Ti35Nb	11	4,72	95,28
	12	3,56	96,44
Ti35Nb4Sn	11	3,78	96,22
	12	3,12	96,88
Ti35Nb6Sn	11	3,10	96,90
	12	3,58	96,42

Podemos observar que la porosidad abierta disminuye al aumentar el contenido de estaño para la intensidad de sinterización de 11 kA, sin embargo, para 12 kA sucede al contrario. En cuanto a la porosidad cerrada con ambas intensidades de sinterización sigue la misma tendencia de disminuir al aumentar la cantidad de estaño. La aleación que presenta mayor porosidad abierta es la de Ti35Nb6Sn sinterizada a 12 kA y la que presenta mayor porosidad cerrada es la de control, es decir el Ti35Nb sinterizada a 11 kA. Podemos afirmar que aparece

una mayor porosidad abierta cuanto mayor intensidad de sinterización y mayor contenido de estaño, todo lo contrario si se pretende conseguir una mayor porosidad cerrada.

Para analizar la porosidad total observamos la siguiente tabla. De esta podemos deducir que la porosidad total disminuye cuando aumentamos la cantidad de estaño y aumentamos la intensidad de sinterización, siendo la muestra con mayor valor la de control Ti35Nb sinterizada a 11 kA.

5.2. Caracterización de las aleaciones.

5.2.1. Ensayo de dureza y microdureza.

La caracterización mecánica de nuestras aleaciones se expone en la tabla 8 para los resultados obtenidos en el ensayo de dureza. Estos valores han sido previamente convertidos de unidades de Rockwell Bola (HRB) a unidades de dureza Vickers (HV) para su análisis.

Tabla 8. Parámetros característicos obtenidos tras el ensayo de dureza.

Aleación	Intensidad Sinterización (kA)	Dureza Vickers (HV)
Ti35Nb	11	237 ± 13
	12	225 ± 6
Ti35Nb4Sn	11	143 ± 6
	12	109 ± 11
Ti35Nb6Sn	11	116 ± 12
	12	129 ± 16

La dureza HV disminuye al aumentar la cantidad de estaño y la intensidad de sinterización, siendo la muestra de control Ti35Nb sinterizada a 11 kA la más dura.

En cuanto al ensayo de microdureza, obtenemos los siguientes valores reflejados en la tabla 9 en unidades de dureza Vickers (HV).

Tabla 9. Parámetros característicos obtenidos tras el ensayo de microdureza.

Aleación	Intensidad Sinterización (kA)	Microdureza Vickers (HV)
Ti35Nb	11	282 ± 20
	12	296 ± 18
Ti35Nb4Sn	11	245 ± 18
	12	290 ± 21
Ti35Nb6Sn	11	343 ± 14
	12	325 ± 19

De esta podemos observar en general una clara tendencia de aumento de la microdureza al aumentar la cantidad de estaño. Esto se debe en parte al porcentaje de Sn solubilizado y en parte a la menor incidencia del efecto de la microporosidad. En cuanto a la intensidad de sinterización también la dureza aumenta con ella. La muestra que presenta mayor microdureza es la de Ti35Nb6Sn sinterizada a 11 kA, presenta mayor densidad relativa, baja porosidad cerrada y menor porosidad total.

5.2.2. Obtención del módulo elástico.

Siguiendo con la caracterización mecánica los datos que vamos a exponer a continuación en la tabla 10 son los calculados por medio de las ecuaciones presentadas en la planificación a partir de los datos obtenidos en el ensayo de ultrasonidos.

Tabla 10. Parámetros característicos obtenidos tras el ensayo de ultrasonidos.

Aleación	Intensidad Sinterización (kA)	Modulo elástico E (GPa)
Ti35Nb	11	77,2
	12	82,0
Ti35Nb4Sn	11	77,7
	12	84,0
Ti35Nb6Sn	11	82,9
	12	86,3

Se observa que el módulo elástico aumenta con el incremento tanto de la cantidad de estaño como de la intensidad de sinterización, siendo la muestra con mayor valor la de Ti35Nb6Sn.

5.2.3. Estudio del comportamiento a flexión en voladizo.

A partir de este ensayo obtenemos las curvas tensión-deformación expuestas en la figura 29 para las aleaciones sinterizadas del presente proyecto.

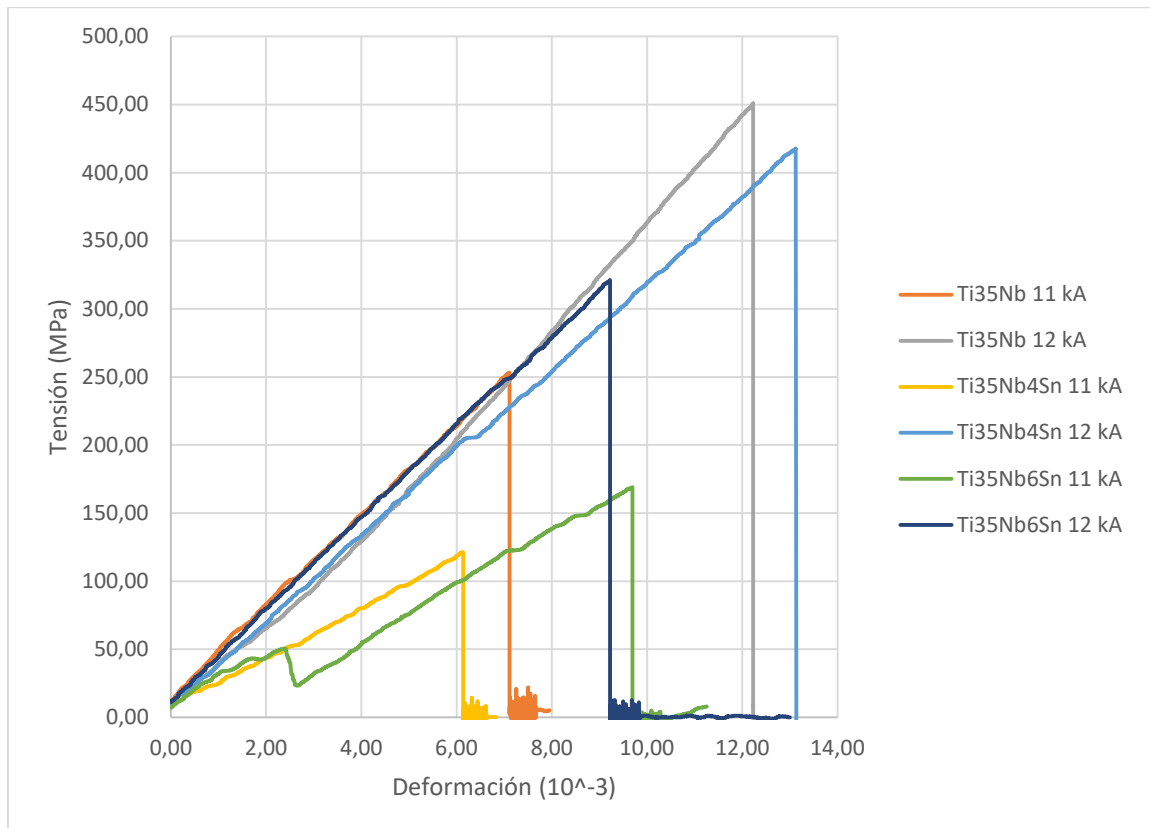


Figura 29. Curvas tensión-deformación de las distintas aleaciones de Ti sinterizadas a 11 y 12 kA.

En la tabla 11 se muestran los resultados obtenidos a partir de las ecuaciones de la planificación con los datos del ensayo a flexión.

Tabla 11. *Parámetros característicos obtenidos tras el ensayo de flexión.*

Aleación	Intensidad Sinterización (kA)	Tensión máxima (MPa)	Desplazamiento (mm)	Deformación (%)	Tenacidad (J/ cm ³)
Ti35Nb	11	206 ± 41	0,33 ± 0,09	6,1 ± 1,6	0,6 ± 0,3
	12	354 ± 88	0,64 ± 0,27	11,8 ± 5,1	2,1 ± 1,1
Ti35Nb4Sn	11	186 ± 92	0,33 ± 0,01	6,1 ± 0,1	0,6 ± 0,3
	12	358 ± 102	0,56 ± 0,15	10,4 ± 2,8	1,9 ± 0,9
Ti35Nb6Sn	11	210 ± 93	0,47 ± 0,23	8,7 ± 4,3	1,0 ± 0,9
	12	227 ± 72	0,43 ± 0,06	7,9 ± 1,2	0,9 ± 0,4

El análisis de estos resultados indica que la intensidad de corriente de sinterización es la variable de proceso más influyente. Cuanto mayor es esta, más elevadas son la tensión (máxima resistencia), la deformación (ductilidad) y la tenacidad hasta la rotura por flexión. Tanto la aleación de control, Ti35Nb, como la Ti35Nb4Sn muestran resultados muy similares. Si bien a 11 kA hay una ligera influencia positiva del porcentaje de estaño en ductilidad y tenacidad, para 12 kA se obtiene un empeoramiento de las propiedades resistentes y tenaces conforme aumenta el contenido de estaño hasta el 6%.

5.2.4. Determinación de las fases mediante difracción de rayos X (DRX).

Realizamos este ensayo con objeto del estudio de fases. Con ello obtenemos los siguientes difractogramas expuestos en la figura tal en los que se representa la intensidad del haz difractado (ordenadas) frente al ángulo doble de difracción 2θ (abscisas) para los distintos planos de la fase α del Ti (Hexagonal compacta HCP) y β (cúbica centrada en cuerpo CC) de las aleaciones ensayadas.

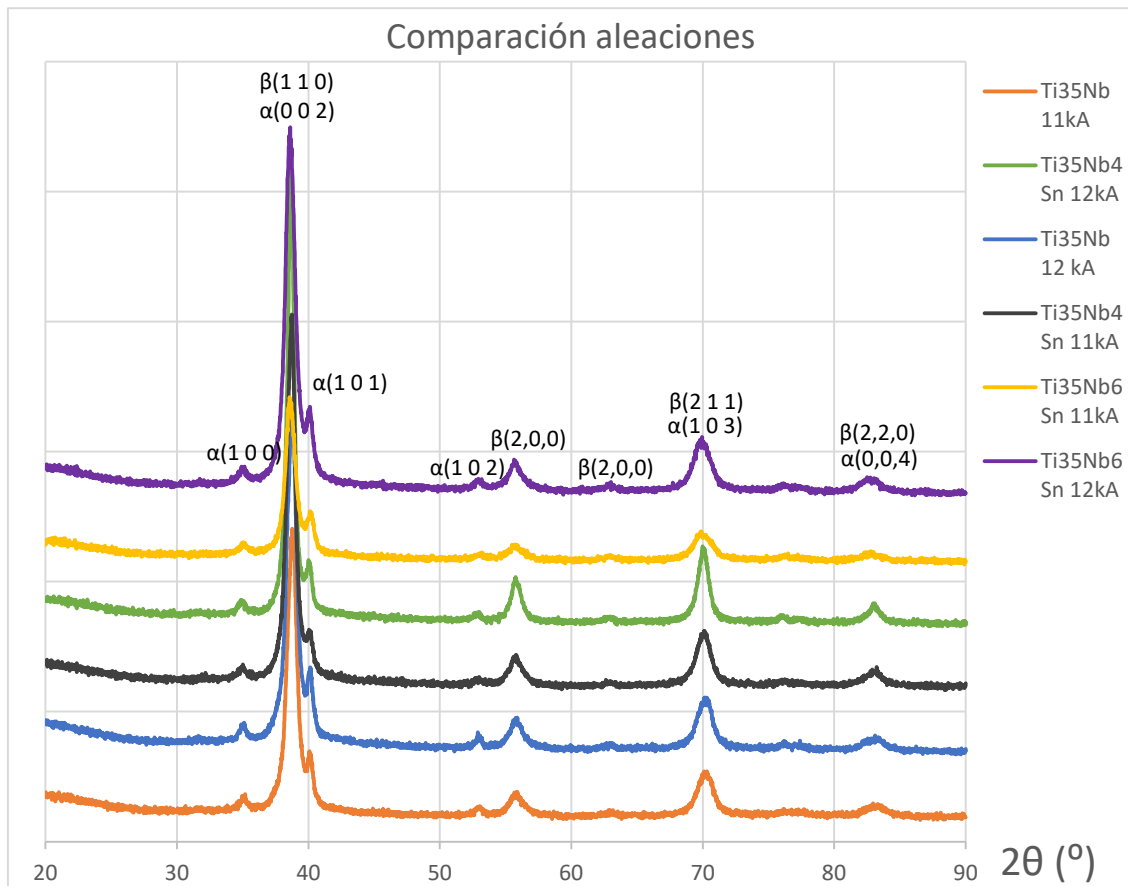


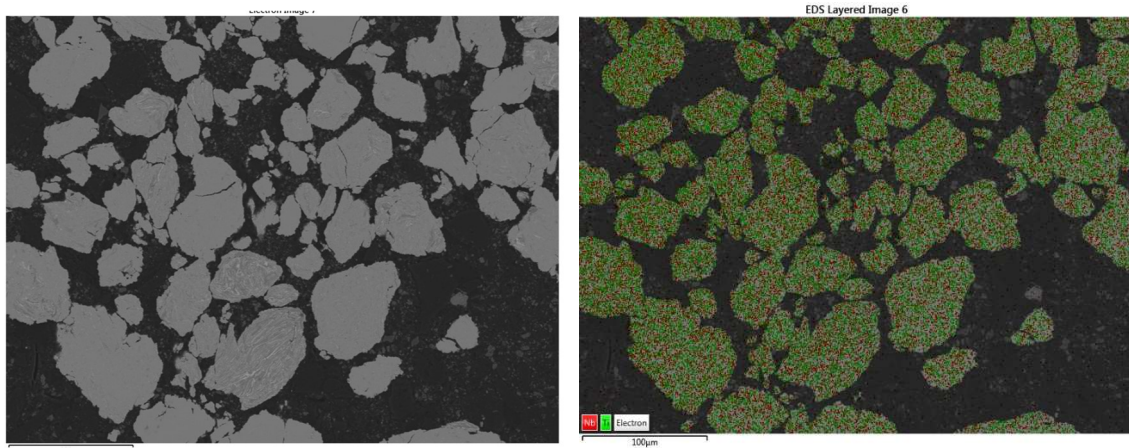
Figura 30. Difractogramas de las distintas aleaciones de Ti sinterizadas a 11 y 12 kA.

Como podemos observar nuestras aleaciones son bifásicas: $\alpha + \beta$, mayoritariamente β . No se ha podido obtener una cuantificación precisa e la proporción de fases. Como aproximación, se podría hacer un cálculo aproximativo en relación con la altura de los picos α (100) y β (110), o incluso al área de los mismos. Esta estimación indicaría una presencia de fase β entre 92 y 97%, sin conclusiones congruentes del efecto de la intensidad de corriente o el contenido y estaño.

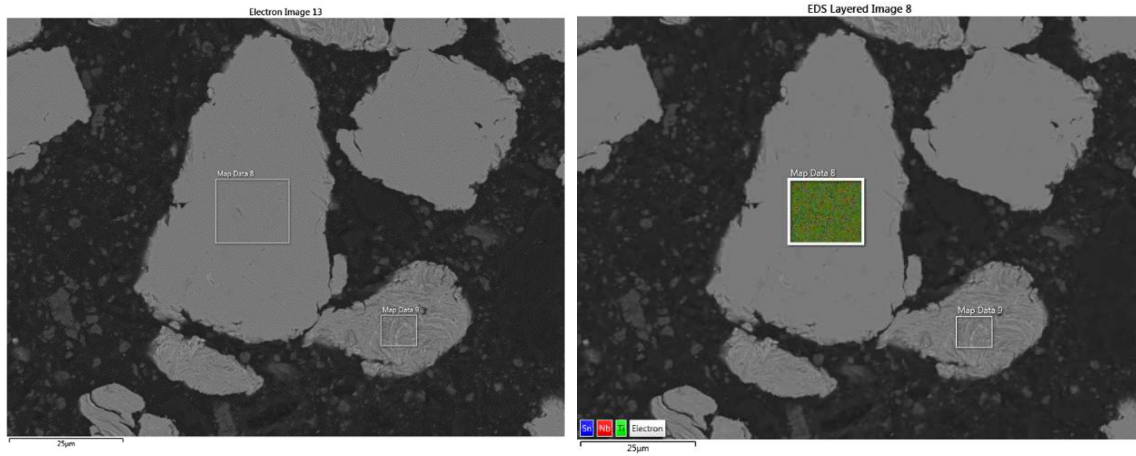
5.2.5. Estudio microestructural mediante microscopia electrónica de barrido (SEM).

Tras realizar el análisis microestructural por DRX, obtenemos las siguientes imágenes mediante microscopia electrónica de barrido sobre el polvo sinterizable, donde se muestra la distribución de nuestros elementos en las muestras. Para una mejor comprensión de la figura 31 señalaremos previamente que el color verde representa al Ti, el rojo al Nb y el azul al Sn. Se percibe una tendencia a la distribución homogénea de los elementos (figura 31, parte de la derecha).

Ti35Nb



Ti35Nb4Sn



Ti35Nb6Sn

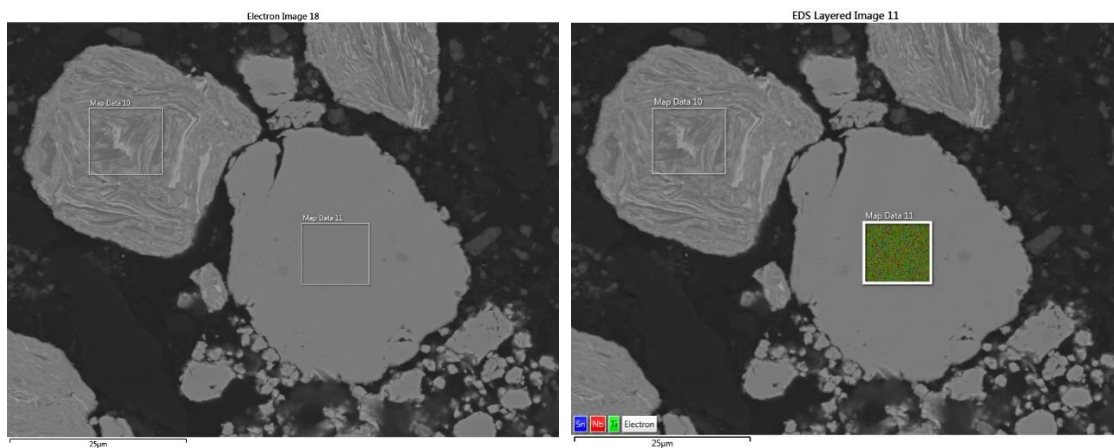
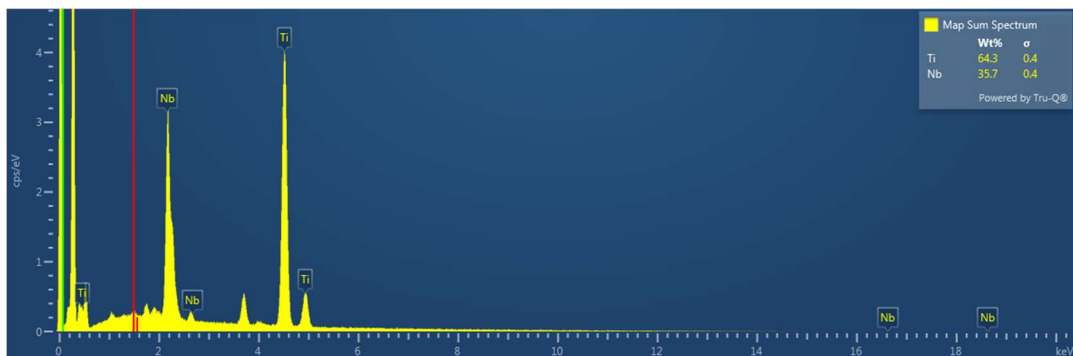


Figura 31. Imágenes obtenidas tras el análisis microestructural por DRX de las aleaciones Ti35Nb, Ti35Nb4Sn y Ti35Nb6Sn.

Observamos en las imágenes de la izquierda de la figura 31 hay partes que no están uniformemente mezcladas, después del aleado mecánico. Se distingue una zona de color blanco que representa a un gran contenido de elementos pesados como el Nb y Sn y muy poco de Ti, una gris clara que sigue representando al Nb y Sn pero con más de influencia del Ti y por ultimo una gris oscura que presenta un alto contenido de elementos ligeros, en nuestro caso el Ti.

El microanálisis elemental por fluorescencia de RX (EDX), realizado en el microscopio electrónico sobre las muestras sinterizadas se presenta en la figura 32.

Ti35Nb



Ti35Nb4Sn



Ti35Nb6Sn

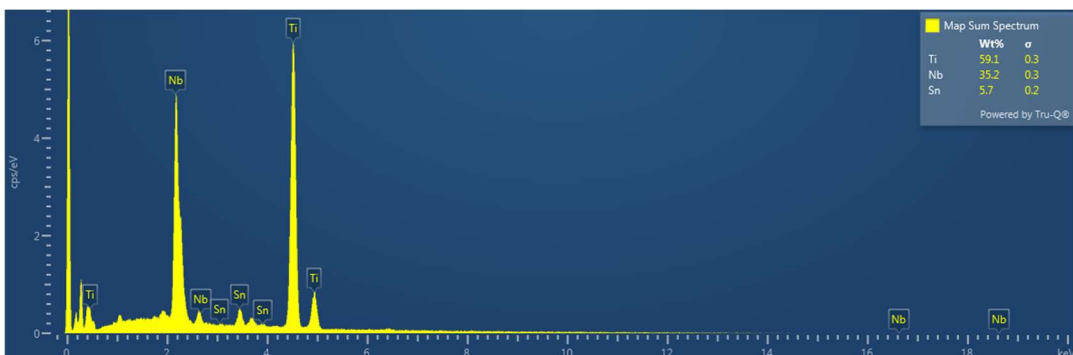


Figura 32. Gráficas obtenidas tras el microanálisis elemental por fluorescencia EDX.

De estas figuras se extraen los porcentajes en peso reales que componen cada aleación plasmados en la tabla 12. Estos valores tienen una gran importancia. Nos informan que nuestro proceso de preparación de la materia prima sintetizable ha sido realizado con éxito, si se acercan a los valores teóricos, o no, discrepan mucho de ellos.

Tabla 12. *Parámetros característicos obtenidos tras el microanálisis EDX.*

Aleación	Elemento	% peso normalizado
Ti35Nb	Ti	64,3
	Nb	35,7
Ti35NbSn	Ti	59,4
	Nb	36,8
	Sn	3,9
Ti35Nb6Sn	Ti	59,1
	Nb	35,2
	Sn	5,7

Las aleaciones de control Ti35Nb presentan un pequeño aumento del porcentaje en peso del Nb al igual que las de Ti35Nb6Sn, y algo mayor en las de Ti35Nb4Sn. Respecto al contenido de Sn, tan solo una ligera pérdida en el porcentaje en peso.

5.3. Caracterización de las aleaciones a corrosión.

5.3.1. Estudio de liberación de iones.

Nuestras muestras han permanecido sumergidas en el plasma sanguíneo artificial (Ringer-Hartman) durante 815 horas en la disolución a un pH 4,5 y 744 horas en la de pH 6,8; ambas en una estufa a 37 °C. El pH ácido (4,5) corresponde al de una persona con un proceso infeccioso, mientras que el casi neutro (6,8) al de una persona sana. Se ha analizado el contenido de la disolución salina R-H después de la extracción de las muestras.

A continuación, mostramos en la tabla 13 las concentraciones de iones liberados de cada elemento en función del área expuesta de cada muestra y las horas del ensayo para el primer pH de 6,8. Estos valores son extremadamente bajos habida cuenta del tiempo de exposición

Tabla 13. *Concentración de iones liberados tras el ensayo de liberación de iones con un pH 6,8.*

Aleación	Intensidad sinterización (kA)	Concentración C (mg/L)		
		Ti	Nb	Sn
Ti35Nb	11	0,005	0,006	-
	12	0,007	0,007	-
Ti35Nb4Sn	11	0,009	0,006	0,007
	12	0,007	0,006	0,005
Ti35Nb6Sn	11	0,012	0,007	0,007
	12	0,009	0,007	0,010

En nuestra aleación de control, Ti35Nb, podemos observar que los resultados son muy similares y que a mayor intensidad de sinterización presenta ligeras diferencias en ambos elementos. En cuanto a nuestras aleaciones Ti35Nb4Sn y Ti35Nb6Sn, se observa una ligera influencia a favor de las muestras sinterizadas a 12 kA, sobre todo en el elemento Ti. Independientemente de las condiciones de sinterización, introducir mayor cantidad de Sn provoca un contenido creciente de Ti, Nb y Sn en la disolución. mayor cantidad de Sn, mayor es la concentración de Ti, Sn y ligeramente la de Nb. Hay que destacar que, a pesar de la baja aleación de Sn, su presencia en la disolución es comparable a la de Nb y próxima a la del Ti en algunos casos. La aleación Ti35Nb6Sn es la que más se diferencia en cuanto a la liberación de iones, mientras que la Ti35Nb4Sn es más bien similar a la Ti35Nb.

Tabla 14. Tasa de liberación de iones tras el ensayo de liberación de iones con un pH 6,8.

Aleación	Intensidad sinterización (kA)	Tasa liberación de iones R ($\mu\text{g}/\text{Lcm}^2 \cdot \text{h}$)		
		Ti	Nb	Sn
Ti35Nb	11	0,027	0,032	-
	12	0,026	0,026	-
Ti35Nb4Sn	11	0,030	0,020	0,023
	12	0,025	0,022	0,018
Ti35Nb6Sn	11	0,072	0,042	0,042
	12	0,040	0,031	0,044

En segundo lugar, vamos a analizar sus valores de tasa de liberación de iones R presentes en la tabla 14. Dichos valores son muy bajos. Todos los elementos en las diferentes aleaciones con sus diferentes intensidades de sinterización presentan valores de R muy inferiores a $1 \mu\text{g}/\text{Lcm}^2 \cdot \text{h}$, lo que significa que esas aleaciones poseen una gran resistencia a liberar cationes y un muy bajo potencial tóxico dentro del cuerpo humano.

En las aleaciones de control, Ti35Nb, observamos que con una mayor intensidad de sinterización tenemos una ligera disminución de R en ambos elementos. El mismo efecto, algo más acentuado, se observa en las aleaciones que presentan Sn. Sea cual sea la condición de sinterización, el efecto de añadir Sn se traduce en un incremento de R para Ti, Nb, y Sn. Nuevamente, a pesar de la baja aleación de Sn, su tasa R es comparable a la de Nb e incluso a la del Ti. La aleación Ti35Nb6Sn es la que más se diferencia en cuanto a R, mientras que los valores de R hacen el Ti35Nb4Sn más parecido al Ti35Nb.

Tabla 15. Velocidad de corrosión obtenida tras el ensayo de liberación de iones con un pH 6,8.

Aleación	Intensidad sinterización (kA)	Velocidad de corrosión Vc ($\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{dia}$)			Velocidad corrosión V ($\mu\text{m}/\text{año}$)		
		Ti	Nb	Sn	Ti	Nb	Sn
Ti35Nb	11	0,0032	0,0039	-	0,026	0,016	-
	12	0,0031	0,0031	-	0,025	0,013	-
Ti35Nb4Sn	11	0,0036	0,0024	0,0028	0,029	0,010	0,014
	12	0,0031	0,0026	0,0022	0,025	0,011	0,011
Ti35Nb6Sn	11	0,0086	0,0050	0,0050	0,070	0,021	0,025
	12	0,0048	0,0037	0,0053	0,038	0,016	0,026

A partir de los datos de R, es posible calcular velocidades de corrosión Vc (mdd) y V ($\mu\text{m}/\text{año}$), tabla 15, para cada elemento constitutivo de las aleaciones. Al igual que sucede en lo descrito anteriormente, la velocidad de corrosión Vc es ligeramente menor a mayor

intensidad de corriente en Ti35Nb. Igualmente sucede con la corriente para los tres elementos al introducir el Sn en las aleaciones. Si solo consideramos el efecto del incremento del porcentaje de Sn, la velocidad de corrosión Vc se eleva en tanto el contenido de estaño aumente. Siendo el estaño el elemento de menor contenido en las aleaciones Ti-Nb-Sn, su velocidad de corrosión es comparable a la del Nb y el Ti. Mientras que la aleación Ti35Nb6Sn es la de peor comportamiento frente a corrosión, las velocidades de corrosión de los elementos del Ti35Nb4Sn son comparables a la aleación de control Ti35Nb. Por no extenderse más de lo necesario, lo mismo cabe deducir de la velocidad de corrosión en profundidad V. También con carácter general, podemos afirmar que las velocidades de corrosión elementales son muy bajas, aunque existen diferencias entre las tres aleaciones, éstas poseen como característica un buen comportamiento a corrosión elemento a elemento.

Una vez analizado la evolución de los aleantes que integran la aleación, vamos a analizar con los datos de la tabla 16 el comportamiento de la aleación en su conjunto, contando con el efecto sobre todos los elementos que la componen.

Tabla 16. *Parámetros característicos obtenidos tras el ensayo de liberación de iones con un pH 6,8.*

Aleación	Intensidad sinterización (kA)	Tasa liberación de iones R ($\mu\text{g}/\text{Lcm}^2\cdot\text{h}$)	Velocidad de corrosión Vc ($\text{mg}/\text{dm}^2\cdot\text{dia}$)	Velocidad V ($\mu\text{m}/\text{año}$)
Ti35Nb	11	0,059	0,007	0,048
	12	0,052	0,006	0,042
Ti35Nb4Sn	11	0,073	0,009	0,058
	12	0,066	0,008	0,052
Ti35Nb6Sn	11	0,155	0,019	0,122
	12	0,114	0,014	0,090

La aleación en su conjunto muestra muy buen comportamiento frente a la liberación de iones puesto que R es muy inferior a $1 \mu\text{g}/\text{Lcm}^2\cdot\text{h}$. Al aumentar la intensidad de sinterización descende R. A los efectos, sinterizar a 12 kA es más beneficioso. Al introducir el Sn como aleante observamos que aumenta la tasa de liberación de iones. La aleación con menores valores de R es la aleación de control Ti35Nb. Solo contienen dos elementos en su composición. La aleación con 4 %Sn es comparable en calidad a la anterior. La Ti35Nb6Sn es la que muestra peor comportamiento.

Las velocidades de corrosión de estas aleaciones son muy bajas: Vc bastante inferior a 0.1 mdd mientras que V lo es a $1 \mu\text{m}/\text{año}$. Ambas velocidades de corrosión disminuyen cuando sinterizamos a la mayor intensidad (12 kA). Al introducir una cantidad creciente de Sn, también crecen las velocidades de corrosión. Las diferencias de Vc y V en su conjunto son ligeras para la aleación de control y la Ti35Nb4Sn, y más evidentes en la Ti35Nb6Sn. Por tanto, podemos concluir que para unos mejores resultados debemos tener aleaciones con menor %Sn y mayor intensidad de sinterización, aunque esta variable no es tan influyente con la del %Sn.

A continuación, vamos a realizar el mismo análisis, pero esta vez para los ensayos con disolución de pH de 4,5 equivalente al de una persona enferma (pH entre 2 y 5) y, por tanto, en un medio más crítico. La concentración expuesta en la tabla 17 nos indica valores bajos pero muy superiores a los registrados para pH 6,8; según la tabla 13 anteriormente expuesta.

Ello es debido al efecto picadura del Cl⁻ al encontrarse el metal sumergido en la disolución de pH ácido rica en anión cloruro y acidificada por HCl.

Tabla 17. Concentración de iones liberados tras el ensayo de liberación de iones con un pH 4,5.

Aleación	Intensidad sinterización (kA)	Concentración C (mg/L)		
		Ti	Nb	Sn
Ti35Nb	11	0,101	0,040	-
	12	0,086	0,018	-
Ti35Nb4Sn	11	0,169	0,039	0,027
	12	0,063	0,020	0,019
Ti35Nb6Sn	11	0,188	0,045	0,063
	12	0,167	0,034	0,063

En primer lugar, vamos a analizar los valores de la concentración C, tabla 17; sin tener en cuenta el área expuesta ni el tiempo. En nuestra aleación de control, Ti35Nb, podemos observar que a mayor intensidad de sinterización menor concentración presentan ambos elementos. En cuanto a nuestras aleaciones Ti35Nb4Sn y Ti35Nb6Sn, se observa la misma tendencia en los tres elementos Ti, Nb y Sn. Independientemente de las condiciones de sinterización, introducir más estaño a la aleación Ti-Nb provoca un contenido creciente de Ti, Nb y Sn en la disolución. Hay que destacar que, a pesar de la baja aleación de Sn, su presencia en la disolución es comparable a la de Nb. La aleación Ti35Nb6Sn es la que más se diferencia en cuanto a la liberación de iones, mientras que la Ti35Nb4Sn es más bien similar a la Ti35Nb.

Tabla 18. Tasa de liberación de iones tras el ensayo de liberación de iones con un pH 4,5.

Aleación	Intensidad sinterización (kA)	Tasa liberación de iones R ($\mu\text{g}/\text{Lcm}^2\cdot\text{h}$)		
		Ti	Nb	Sn
Ti35Nb	11	0,30	0,12	-
	12	0,23	0,05	-
Ti35Nb4Sn	11	0,34	0,08	0,054
	12	0,16	0,05	0,048
Ti35Nb6Sn	11	0,47	0,11	0,156
	12	0,40	0,08	0,150

La comparativa de R (ver tabla 18) con los datos obtenidos para pH 6,8 (tabla 14) nos indica que la acidificación del medio produce valores de R mayores. Por tanto, un proceso infeccioso va a acelerar la liberación de iones metálicos. A pesar de ello, la liberación de iones sigue siendo baja, menor que $1 \mu\text{g}/\text{Lcm}^2\cdot\text{h}$. Observando la tasa de liberación R de la tabla 18 podemos afirmar que, a mayor intensidad de sinterización, menor R en el Ti y Nb, notándose una ligera influencia en el Sn. En cuanto a la cantidad de Sn, al aumentar este, aumenta la liberación de iones de todos los elementos. Nuevamente, a pesar de la baja aleación de Sn, su tasa R es comparable a la de Nb e incluso la del Ti. La aleación Ti35Nb6Sn es la que más se diferencia en cuanto a R, mientras que los valores de R hacen Ti35Nb4Sn es más parecido a la Ti35Nb.

Tabla 19. Velocidad de corrosión obtenida tras el ensayo de liberación de iones con un pH 4,5.

Aleación	Intensidad sinterización (kA)	Velocidad de corrosión Vc (mg/dm ² -dia)			Velocidad de corrosión V (µm/año)		
		Ti	Nb	Sn	Ti	Nb	Sn
Ti35Nb	11	0,035	0,014	-	0,29	0,060	-
	12	0,028	0,006	-	0,22	0,024	-
Ti35Nb4Sn	11	0,041	0,009	0,007	0,33	0,040	0,033
	12	0,019	0,006	0,006	0,16	0,026	0,029
Ti35Nb6Sn	11	0,056	0,013	0,019	0,45	0,057	0,094
	12	0,048	0,010	0,018	0,38	0,041	0,090

Determinados R para cada elemento constitutivo de las aleaciones pasamos a calcular sus respectivas velocidades de corrosión Vc (mdd) y V (µm/año), tabla 19. Las velocidades de corrosión son bajas, pero más elevadas que para las muestras expuestas a solución R-H de pH 6,8. Al igual que sucede en lo descrito anteriormente, la velocidad de corrosión Vc es menor a mayor intensidad de corriente en Ti35Nb. Igualmente sucede con la corriente para los tres elementos al introducir el Sn en las aleaciones. Si solo consideramos el efecto del incremento del %Sn, Vc se eleva en tanto el contenido de estaño aumente. Siendo el estaño el elemento de menor contenido en las aleaciones Ti-Nb-Sn, su velocidad de corrosión es comparable a la del Nb. La aleación Ti35Nb6Sn ha mostrado comportamiento menos exitoso frente a corrosión. Las velocidades de corrosión de los elementos del Ti35Nb4Sn son comparables a la aleación de control Ti35Nb. Análogamente, lo mismo cabe deducir de la velocidad de corrosión en profundidad V. También con carácter general, podemos afirmar que las velocidades de corrosión elementales son muy bajas, aunque existen diferencias entre las tres aleaciones, éstas poseen como característica un buen comportamiento a corrosión elemento a elemento, pero insistiendo en que la acidificación las sensibiliza.

Tabla 20. Parámetros característicos obtenidos tras el ensayo de liberación de iones con un pH 4,5.

Aleación	Intensidad sinterización (kA)	Tasa liberación de iones R (µg/Lcm ² -h)	Velocidad de corrosión Vc (mg/dm ² -dia)	Velocidad V (µm/año)
Ti35Nb	11	0,41	0,050	0,33
	12	0,28	0,033	0,22
Ti35Nb4Sn	11	0,47	0,057	0,38
	12	0,26	0,031	0,21
Ti35Nb6Sn	11	0,73	0,088	0,58
	12	0,63	0,075	0,49

La aleación en su conjunto muestra buen comportamiento frente a la liberación de iones a pH 4,5 puesto que R es inferior a 1 µg/Lcm²-h o a 1 mdd (ver tabla 20), pero se manifiesta una menor resistencia a corrosión que la obtenida para pH 6,8. El aumento de la intensidad de sinterización descende R. A los efectos, sinterizar a 12 kA es más beneficioso. Al introducir el Sn como aleante observamos que aumenta la tasa de liberación de iones. La aleación con menores valores de R es la aleación de control Ti35Nb. Solo contienen dos elementos en su composición. La aleación con 4 %Sn es comparable en calidad a la anterior. La Ti35Nb6Sn es la que muestra peor comportamiento.

Las velocidades de corrosión de estas aleaciones son bajas: V_c inferior a 1 mdd mientras que V lo es a 1 $\mu\text{m}/\text{año}$. Ambas velocidades de corrosión disminuyen cuando sinterizamos a la mayor intensidad (12 kA). Al introducir una cantidad creciente de Sn, también crecen las velocidades de corrosión. Las diferencias de V_c y V entre la aleación de control y la Ti35Nb4Sn son ligeras. Más evidentes en la Ti35Nb6Sn. Por tanto, podemos concluir que para unos mejores resultados debemos tener aleaciones con menor %Sn (0 o 4) y mayor intensidad de sinterización (12 kA). Esta variable no es tan influyente con el 6 %Sn.

Podemos concluir que el comportamiento a la liberación de iones y su resistencia a migrar hacia la disolución a través de la capa porosa de óxido de titanio es bueno, mucho mejor a pH neutro que a pH ácido. La aleación que presenta mejores características es la de Ti35Nb4Sn sinterizada a 12 kA, seguida de la misma sinterizada a 11 kA, la cual es muy similar a la de control Ti35Nb.

5.3.2. Estudio de la resistencia a corrosión.

En primer lugar, vamos a presentar los valores del potencial de circuito abierto (OCP) de nuestras muestras en las figuras 33, 34 y 35, analizadas a partir de los últimos 300 segundos de ensayo tras aplicar el potencial inicial de -1V y dejar evolucionar el circuito hasta que la capa pasiva de la aleación (TiO_2) impida el paso neto de corriente entre los electrodos, lo que se producirá al alcanzar el valor de OCP.

Para una mayor comprensión, mencionaremos que la línea gris y roja en las gráficas de las figuras 33, 34 y 35, corresponden a la misma aleación sinterizada a la misma intensidad de corriente, pero en distintos ensayos a un pH de 6,8 (equivalente al de una persona sana).

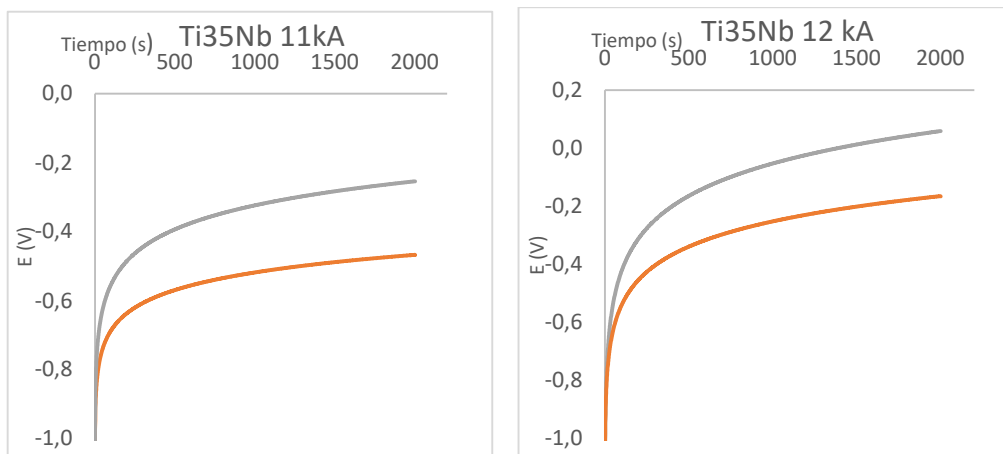


Figura 33. Gráfica OCP de la aleación Ti35Nb sinterizada a 11 y 12 kA.

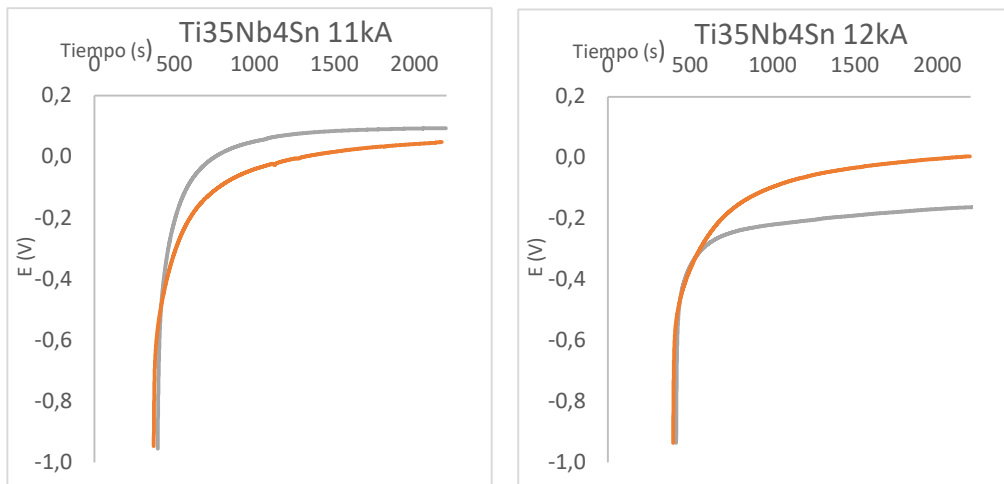


Figura 34. Gráfica OCP de la aleación Ti35Nb4Sn sinterizada a 11 y 12 kA.

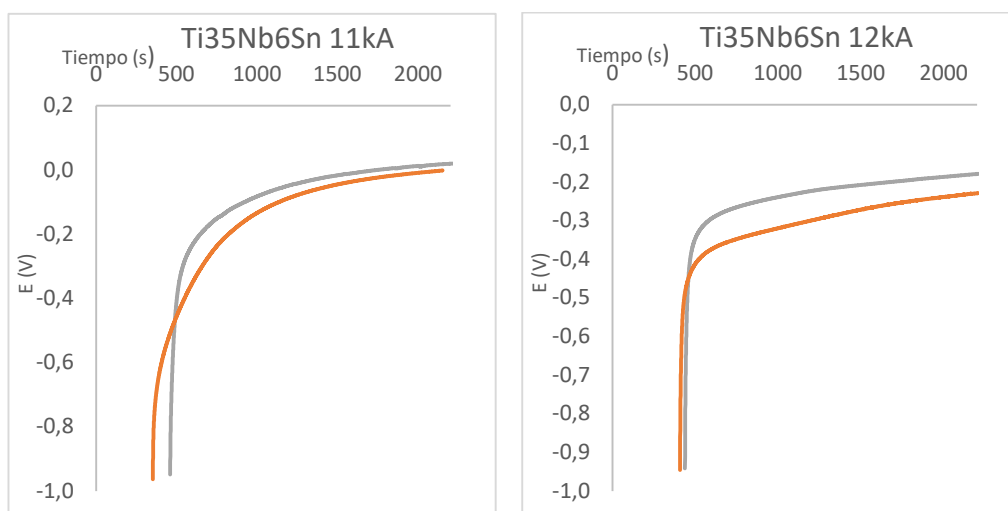


Figura 35. Gráfica OCP de la aleación Ti35Nb6Sn sinterizada a 11 y 12 kA.

Tabla 21. Valores de potencial a circuito abierto (OCP) obtenidos tras el ensayo de corrosión.

Aleación	Intensidad de Sinterización (kA)	Potencial a circuito abierto medio (V)
Ti35Nb	11	-0,36
	12	-0,07
Ti35Nb4Sn	11	+0,07
	12	-0,08
Ti35Nb6Sn	11	+0,01
	12	-0,21

Observando los valores expuestos en la tabla 21 podemos reafirmar que las aleaciones sinterizadas a 12 kA presentan un menor valor de potencial a circuito abierto y por tanto una peor resistencia a corrosión. A mayor intensidad de corriente de sinterización menor valor de OCP y más sensible a corrosión. Ello indica que la capa de pasivación actúa de forma que la curva catódica en los ensayos potenciodinámicos se desplace hacia potenciales mayores, cercanos o mayores que 0V. O lo que es igual, el potencial de corrosión sea mayor, menos negativo o incluso positivo. La corrosión de la aleación de Ti será más difícil, producida en

condiciones en las que se le imponga un potencial tan positivo que trabaje como ánodo. La aleación control Ti35Nb muestra una divergencia con lo expuesto anteriormente. La sinterización a 12 kA produce una mejora en su estructura morfológica y microestructural que justificaría tal (-0,07V), como menor porosidad, mayor densificación y una relación de fases más favorable.

Las aleaciones con Sn muestran OCP mayores y comportamiento mejorado respecto a la aleación control. Especialmente a 11 kA mientras que a 12 kA empeoran. La aleación Ti35Nb4Sn es la mejor OCP a 11 kA (+0,07V), pero también su valor a 12 kA es muy interesante (-0.08V). Igualmente, el comportamiento de la capa pasiva de la aleación Ti35Nb6Sn es interesante (+0,01V) sinterizada a 11 kA.

Las curvas potenciodinámicas se muestran en las figuras 36, 37 y 38. Las características de su resistencia a corrosión se presentan en la tabla 22.

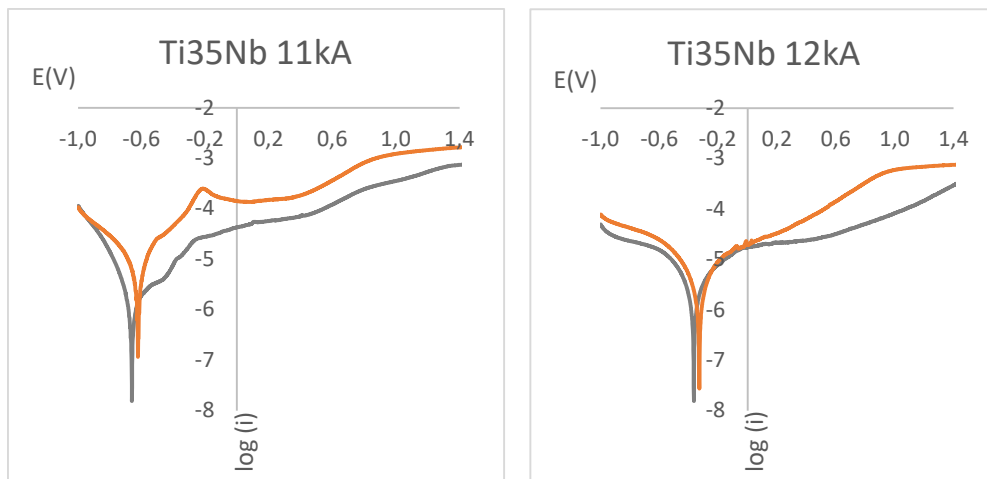


Figura 36. Gráfica de las curvas potenciodinámicas de la aleación Ti35Nb sinterizada a 11 y 12 kA.

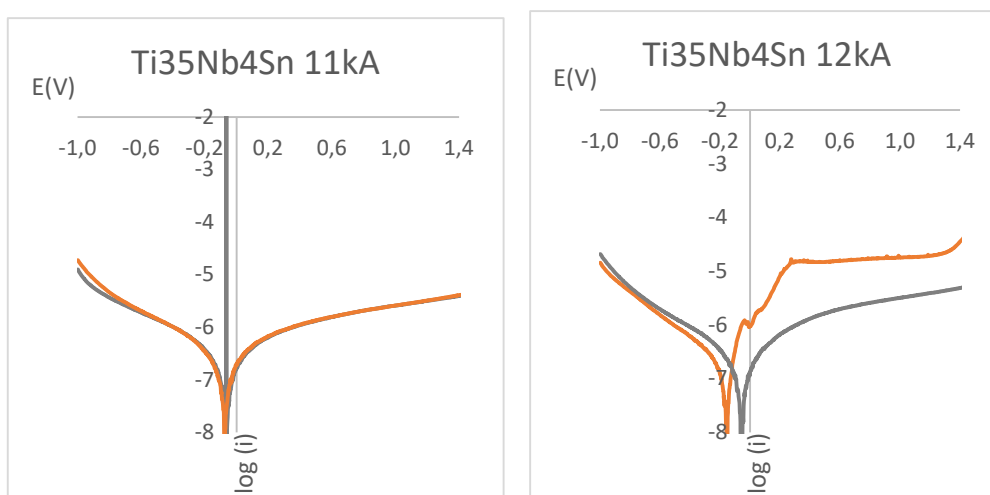


Figura 37. Gráfica de las curvas potenciodinámicas de la aleación Ti35Nb4Sn sinterizada a 11 y 12 kA.

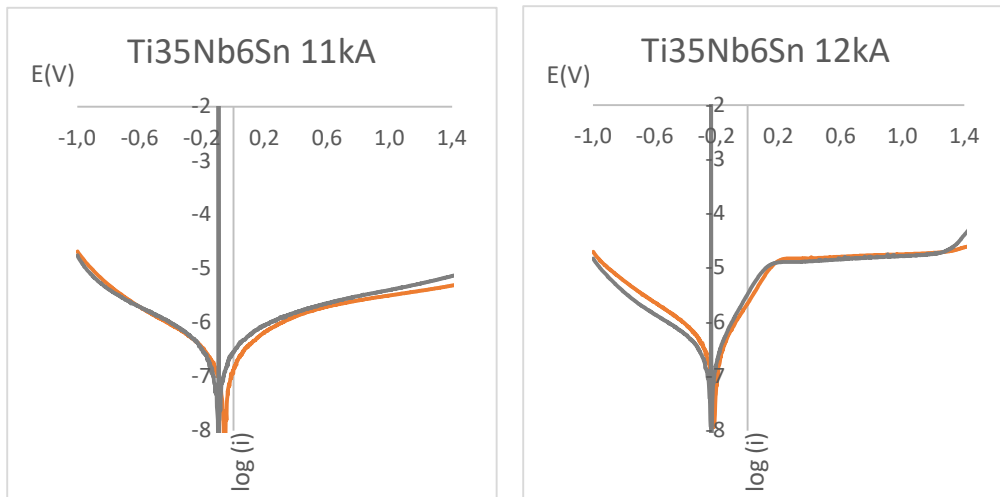


Figura 38. Gráfica de las curvas potenciodinámicas de la aleación Ti35Nb6Sn sinterizada a 11 y 12 kA.

El potencial de corrosión (E_c) disminuye al aumentar la intensidad de corriente de sinterización, lo que indica que empeora la resistencia a corrosión; el potencial se hace más negativo a 12 que a 11 kA. Excepto para la aleación de control Ti35Nb, la que mejora sus cualidades al ser sinterizada a 12 kA. Las aleaciones de contenido creciente de Sn muestran los potenciales de corrosión más bajos. Por tanto, la mayor resistencia a corrosión. Las aleaciones con 4 y 6 %Sn exhiben un E_c igualado sinterizadas a 11 kA (-0,07 y -0,05V). Sinterizadas a 12 kA manifiestan diferencias en contra de la Ti35Nb6Sn (-0,11 y -0,23V).

Tabla 22. Parámetros característicos obtenidos tras el ensayo de resistencia a corrosión.

Aleación	Intensidad de sinterización (kA)	I_{corr} (nA/cm ²)	E_{corr} (V)	R_p (kOhm)
Ti35Nb	11	1930	-0,65	20
	12	1085	-0,35	24
Ti35Nb4Sn	11	50	-0,07	534
	12	57	-0,11	485
Ti35Nb6Sn	11	45	-0,05	658
	12	95	-0,23	283

En general, podemos afirmar que estas aleaciones obtenidas por ERS presentan potenciales de corrosión altos que las hace muy interesantes frente a la degradación por corrosión. La Ti35Nb4Sn es la mejor, la sinterización a 11 kA más efectiva, y también la aleación con 6 %Sn muestra buenas cualidades.

Todo ello desde el punto de vista termodinámico. El comportamiento cinético de la degradación se mide con la densidad de corriente (I_c) alcanzado el potencial de corrosión. Las aleaciones de control (Ti35Nb) presentan valores muy altos comparativamente. Sinterizada a 12 kA reduce aproximadamente en 2 el valor de I_c . Al contrario, las aleaciones con Sn mejoran en sobremanera su respuesta a la corrosión. Los valores son mucho más bajos, menores a menor intensidad de corrosión (11 kA). La mejor aleación es la Ti35Nb4Sn, siendo sus diferencias mínimas con la corriente de sinterización (50 y 57 nA/cm²). La aleación con 6 %Sn también muestra un magnífico comportamiento (45 nA/cm²). Solo a 12 kA se evidencia que el

aumento de %Sn empeora el comportamiento a corrosión, aumentando la densidad de corriente de 57 a 95 nA/cm².

Asociada a la densidad de corriente aparece la resistencia a la polarización entre los electrodos y la disolución Rp. Mayor resistencia a la corrosión viene dada tanto por una baja densidad de corriente como de una elevada resistencia a la polarización. La aleación de control manifiesta una menor Rp, algunas decenas de kΩ, algo mayor a 12 que a 11 kA. En las aleaciones con Sn, el valor de la resistencia a polarización es muy alto (varios centenares de kΩ). El aumento de la intensidad de sinterización disminuye Rp y por tanto, la resistencia a corrosión. La aleación Ti35Nb4Sn muestra valores altos de Rp, tanto a 11 kA (534 kΩ) como a 12 kA (485 kΩ). La aleación con 6 %Sn también muestra excelente resistencia a corrosión con 685 kΩ a 11 kA. Solo con sinterizaciones a 12 kA se percibe que el aumento de Sn rebaja el valor de Rp (283 kΩ) y por tanto la resistencia a la degradación corrosiva. Aún así, destacar que las aleaciones Ti-Nb-Sn en su conjunto muestran una elevada resistencia a corrosión, muy superior a las de control Ti35Nb.

De los valores de la densidad de corriente y la densidad de las aleaciones es posible calcular la velocidad de corrosión (Vc) y V, con las ecuaciones mencionadas en la planificación. Los resultados son los plasmados en la tabla 23. Recordemos que las unidades mdd se refieren a mg/dm²-día.

Tabla 23. Velocidad de corrosión obtenida tras ensayo de resistencia a corrosión.

Aleación	Intensidad de sinterización (kA)	Vt (μm/año)	Vc (mg/dm ² -día)
Ti35Nb	11	18,67	2,63
	12	10,37	1,48
Ti35Nb4Sn	11	0,51	0,07
	12	0,58	0,09
Ti35Nb6Sn	11	0,44	0,06
	12	0,93	0,14

Las aleaciones Ti-Nb-Sn presentan valores de corrosión muy bajos, inferiores a 0,1 mdd o 1 μm/año. Las aleaciones de control Ti-Nb han resultado con velocidades de corrosión superiores, tanto más cuanto menor es la intensidad de corriente de sinterización. Al añadir Sn, la velocidad de corrosión aumenta de 11 a 12 kA. Mientras que para Ti35Nb4Sn la diferencia es ligera, con 6 %Sn se dobla al sinterizar a 12 kA. La resistencia a corrosión de la aleación Ti35Nb6Sn es comparable a la que contiene 4 %Sn mientras no trascienda los 11 kA. Es a partir de los 12 kA que el aumento del contenido de Sn empeora la resistencia a corrosión al elevarse sus velocidades de corrosión V (de 0,58 a 0,93 μm/año) y Vc (0,09 a 0,14 mdd).

La espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS) nos permite conocer las características de la interacción de la disolución compuesta por iones con un metal cuya superficie está recubierta de una capa pasiva de óxido de titanio, a través de un circuito eléctrico equivalente cuyas características eléctricas son cambiantes con la frecuencia. Se realizó el análisis de resultados con dos programas distintos: EISAnalyzer para la aleación de control Ti35Nb, y Zview para el resto de las aleaciones. Con Zview se obtuvieron los diagramas de Nyquist expuestos en las figuras 39 y 40.

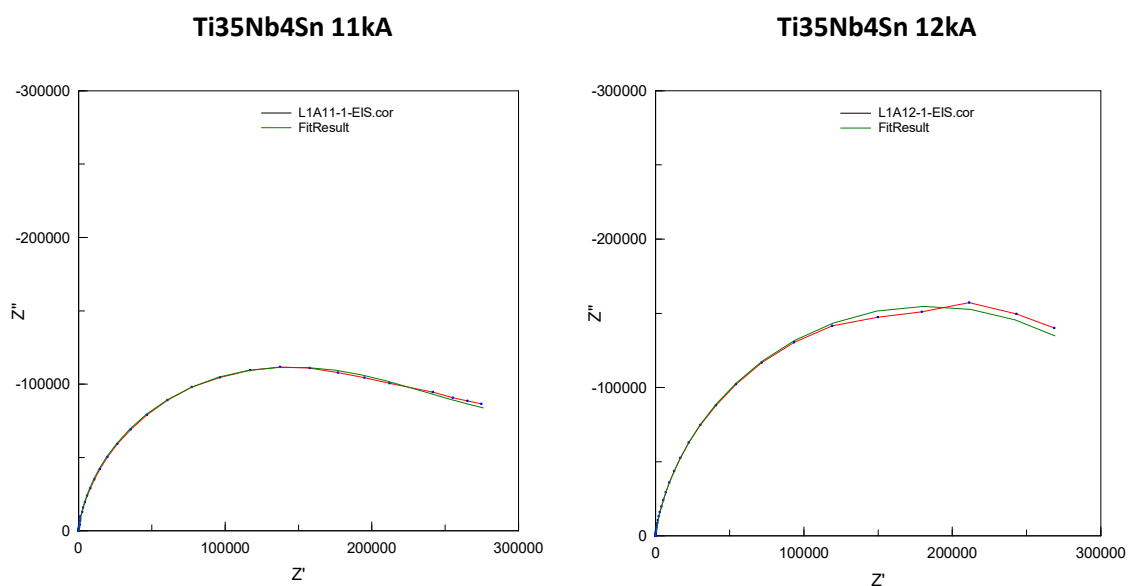


Figura 39. Gráficas obtenidas tras realizar la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS) en la aleación de Ti35Nb4Sn sinterizada a 11 y 12 kA.

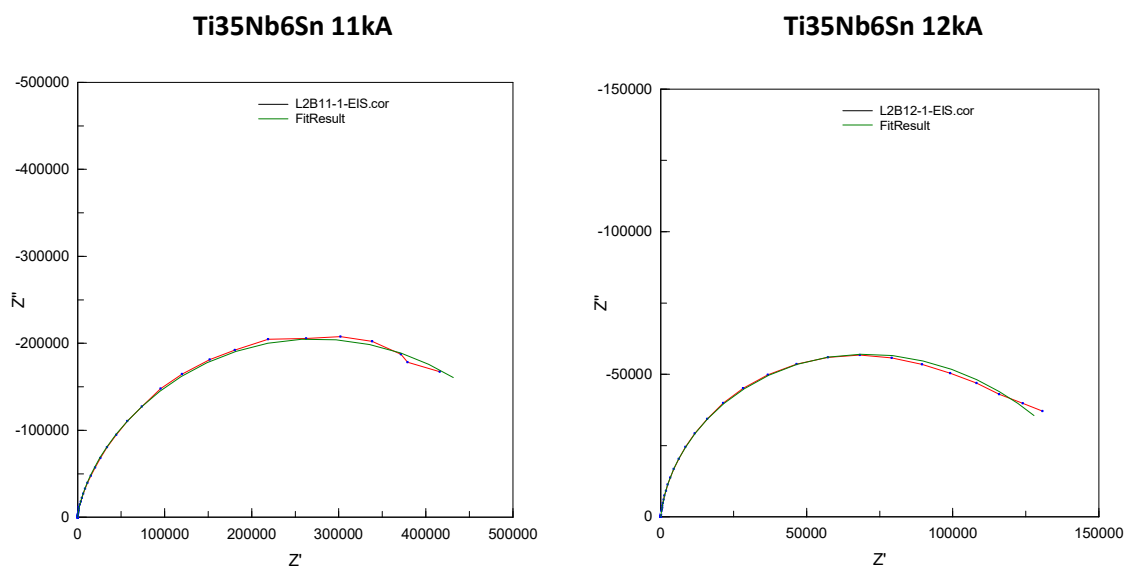


Figura 40. Gráficas obtenidas tras realizar la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS) en la aleación de Ti35Nb6Sn sinterizada a 11 y 12 kA.

Con EISAnalyzer obtuvimos los diagramas de Nyquist para las aleaciones de control como muestran las figura 41.

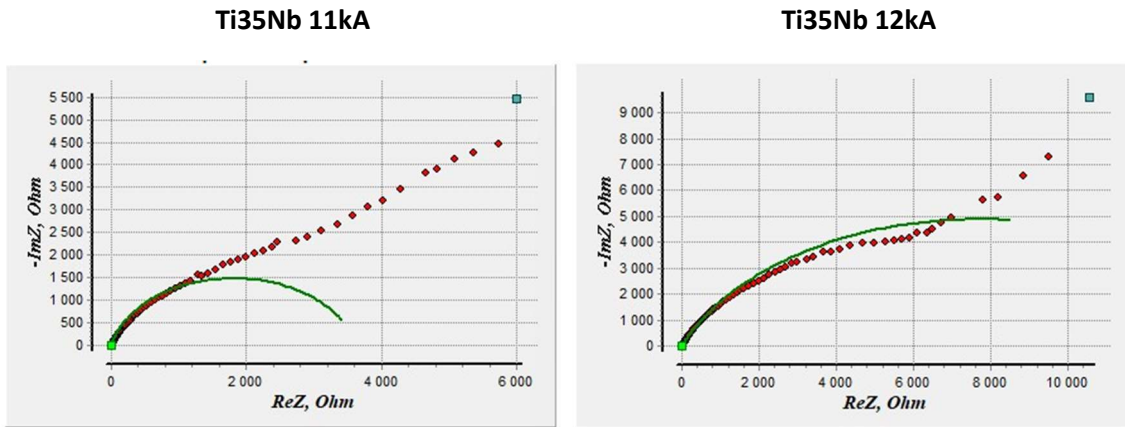


Figura 41. Gráficas obtenidas tras realizar la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS) en la aleación de Ti35Nb sinterizada a 11 y 12 kA.

Para las aleaciones de control podemos observar que obtenemos un peor ajuste. Esto puede ser debido a el proceso de sinterización ERS el cual dejo más porosidad de la deseada y por tanto se produjo una mayor defectología. Dicha defectología podría incidir en la aparición de fenómenos no electroquímicos superpuestos, que dificultan el análisis y que obligarían a una investigación más profunda.

En las figuras 42, 43 y 44, vemos representados los diagramas de Bode, tanto en módulo de la impedancia total del sistema $|Z|$ como de la fase (Theta) en función de la frecuencia.

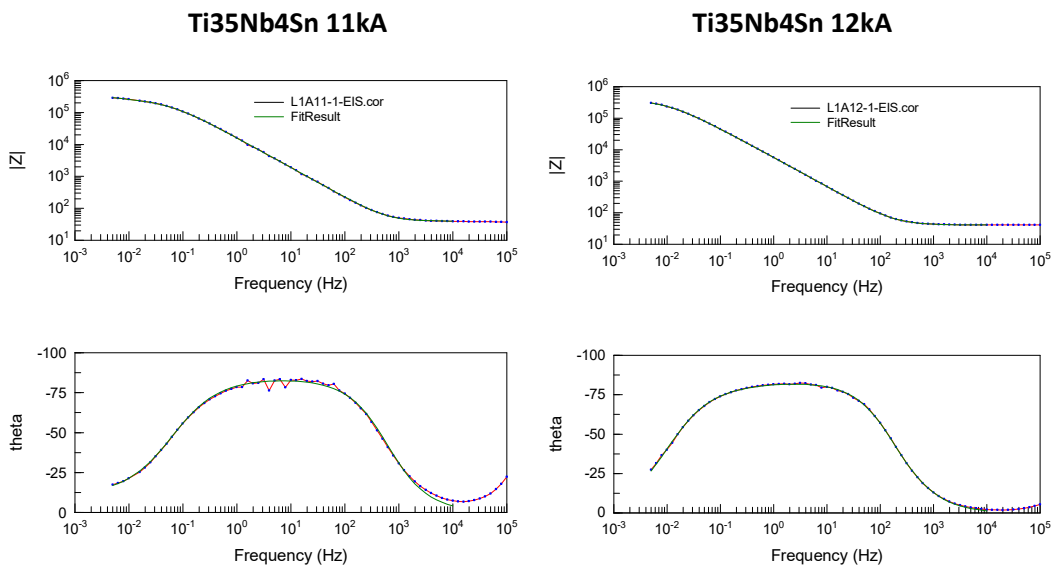


Figura 42. Diagramas de Bode (tanto en módulo, arriba; como en fase, abajo) obtenidas tras realizar la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS) en la aleación de Ti35Nb4Sn sinterizada a 11 y 12 kA.

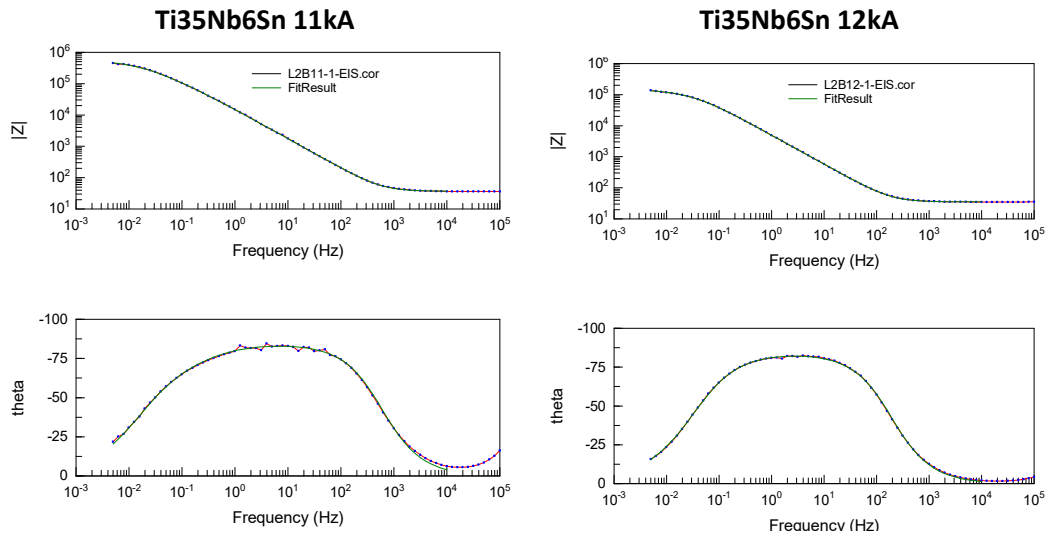


Figura 43. Diagramas de Bode (tanto en módulo, arriba; como en fase, abajo) obtenidas tras realizar la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS) en la aleación de Ti₃₅Nb₆Sn sinterizada a 11 y 12 kA.

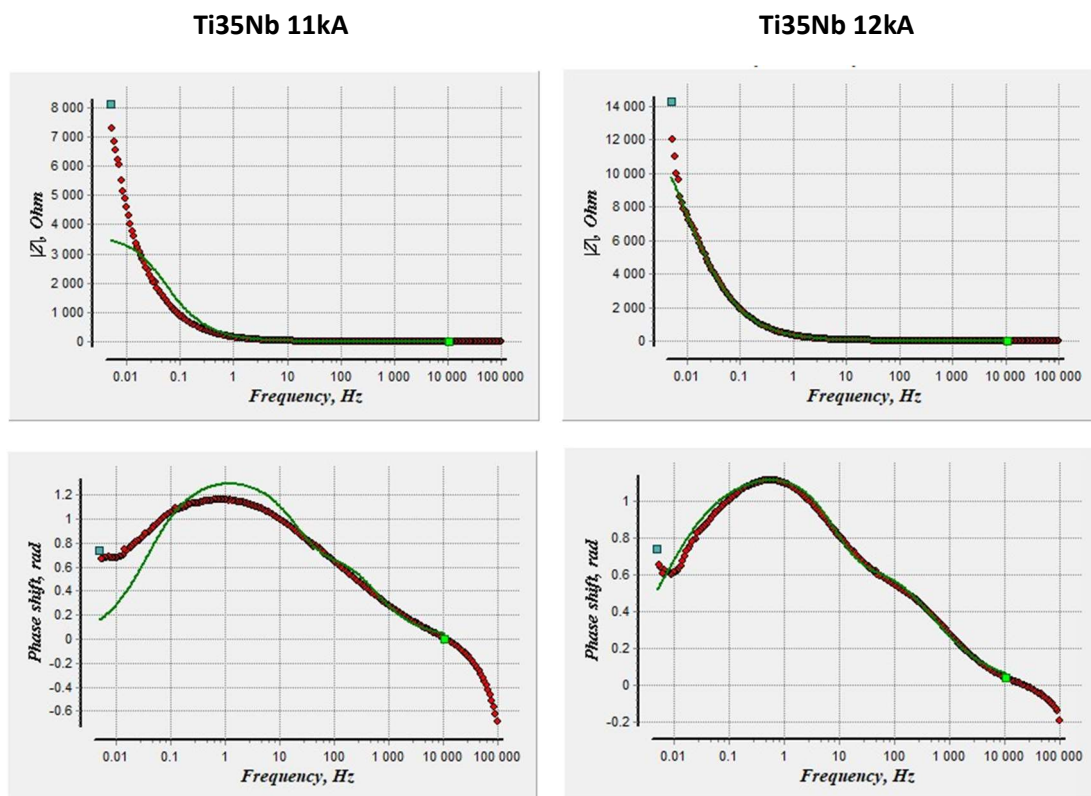


Figura 44. Diagramas de Bode (tanto en módulo, arriba; como en fase, abajo) obtenidas tras realizar la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS) en la aleación de Ti₃₅Nb sinterizada a 11 y 12 kA.

En la tabla 24 presentamos los datos obtenidos tras la modelización por medio de nuestro circuito equivalente de doble capa porosa, en la que se simula el comportamiento

eléctrico entre la superficie del metal y la disolución que penetra en una capa de TiO₂ (porosa) por un lado; y entre la superficie del metal y una capa de TiO₂ adherida y compacta; por otro.

Las aleaciones control Ti35Nb muestran baja resistencia de la capa porosa (R2), alta capacitancia del elemento de fase constante (CPE1). Por tanto, la capa barrera entre disolución y óxido de titanio es muy porosa, muy polarizada pues contiene gran cantidad de aniones y cationes, propios y de la disolución R-H. Esta parte del sistema no contribuye a impedir la transferencia de carga y a la resistencia a corrosión. Apenas se observa influencia de la intensidad (11 o 12 kA) en dichos valores. La capa de óxido de titanio adherida a la superficie del metal es más compacta y es la responsable de la resistencia a corrosión de las aleaciones Ti-Nb. R3 es elevada pero disminuye con la intensidad. También se observa en CPE2 este efecto. Su alto valor significa que la capa compacta también está muy polarizada por la cantidad de cationes de Ti y Nb, debido a la incidencia que microestructura y defectología porosa afloran en la superficie del metal. Los exponentes de la capacitancia N1 (0,61 y 0,68) nos indican que la polarización de la capa porosa produce un comportamiento dieléctrico real muy diferenciado del de un dieléctrico ideal no sujeto a defectología superficial ($N1 \geq 0,9-1,0$). N2 (0,95 y 0,88) para la capa pasiva adherida al metal confirma que dicha capa tiende a comportarse como un dieléctrico ideal en estas aleaciones, sobre todo a 11 kA.

Tabla 24. Parámetros característicos obtenidos tras la modelización por medio del circuito equivalente de doble capa porosa en el ensayo de resistencia a corrosión.

Aleación	Intensidad (kA)	R1 (Ωcm^2)	R2 ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	R3 ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	CPE1 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	N1	CPE2 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	N2
Ti35Nb	11	2	0,02	451	498	0,62	500	0,95
	12	15	0,07	20	488	0,68	357	0,88
Ti35Nb4Sn	11	39	120	1100	12	0,93	11	0,29
	12	41	35	374	15	0,97	15	0,62
Ti35Nb6Sn	11	35	117	582	12	0,94	8	0,42
	12	36	52	163	20	0,98	5	0,75

Las aleaciones con Sn muestran un mejor comportamiento a corrosión que las Ti35Nb, por lo que ya podemos admitir lo benéfico de introducir Sn. Las aleaciones Ti35Nb4Sn muestran alta resistencia de la capa porosa (R2), y baja capacitancia del elemento de fase constante (CPE1). Por tanto, la capa barrera entre disolución y óxido de titanio es poco porosa, bastante menos polarizada por una menor presencia de aniones y cationes, propios y de la disolución R-H. Esta parte del sistema contribuye a impedir la transferencia de carga y a la resistencia a corrosión. Se observa marcada influencia de la intensidad. Para 11 kA se obtienen mejores resultados que para 12 kA: mayor R2 y menor CPE1. La influencia del Sn en esta parte del sistema es más limitada. Con 6 %Sn y 11 kA las dos aleaciones Ti-Nb-Sn son muy similares. Mejora en algo la parte resistiva al pasar a 12 kA, pero CPE1 también se eleva ligeramente, lo que al final tampoco se traduce en una clara mejora del comportamiento a corrosión.

La capa de óxido de titanio adherida a la superficie del metal es más compacta y es la responsable de la resistencia a corrosión de las aleaciones Ti-Nb-Sn. R3 es muy elevada para Ti35Nb4Sn y bastante para 6% Sn pero disminuyen con la intensidad de corriente (menor a 12 kA) y con el estaño (6%). También se observa en CPE2 este efecto, aunque las diferencias son

escasas. Un menor valor de CPE2 para 6 %Sn indica que la capa está algo menos polarizada. El bajo valor de CPE2 para ambas aleaciones significa que la capa compacta también está poco polarizada por la cantidad de cationes de Ti- Nb-Sn, debido a la incidencia que microestructura y defectología porosa afloran en la superficie del metal y la dificultad de los aniones-cationes de la disolución para llegar a la superficie del metal y corroerlo. Los exponentes de la capacitancia N1 (0,93-0,98) nos indican que la polarización de la capa porosa produce un comportamiento dieléctrico real muy similar a la de un dieléctrico ideal no sujeto a defectología superficial ($N1 \geq 0,9-1,0$), y por otro lado, es bastante compacta y de porosidad-defectología muy disminuida. N2 (0,29-0,75) para la capa pasiva adherida al metal indica que dicha capa no tiende a comportarse como un dieléctrico ideal en estas aleaciones, sobre todo a 11 kA. La incidencia de la porosidad y defectología superficial del metal en la unión de la capa compacta de TiO_2 es importante, pero la baja polaridad de esta también indica que es compacta, y que los iones del electrolito R-H no llegan hasta el metal con facilidad, por lo que el balance final es de muy buena resistencia a corrosión.

6. CAPÍTULO 6: Conclusiones.

Los resultados obtenidos nos llevan a resumir las conclusiones más relevantes del presente trabajo fin de grado, en el que se ha realizado un estudio sobre las aleaciones Ti35Nb con adiciones de 4 y 6% de Sn.

6.1. Sinterizabilidad de las aleaciones Ti35NbSn por ERS.

Nuestras aleaciones muestran alta densificación (96-97%). A mayor intensidad observamos una mejora en la densificación y una reducción de la porosidad. Además, también observamos que el Sn mejora estas características.

De ambas variables, la intensidad de corriente de sinterización es más influyente.

6.2. Caracterización mecánica.

El módulo elástico está comprendido entre 77-86 GPa. Aumenta con la intensidad y el %Sn. Este presenta una mejora para evitar fallos por apantallamiento de tensiones respecto a Ti-cp y Ti6Al4V.

En cuanto al comportamiento mecánico, mejora con la intensidad. Observamos que el contenido de Sn óptimo es 4%.

Podemos afirmar que la intensidad de corriente de sinterización sigue siendo la variable más influyente.

6.3. Microestructura.

La microestructura que presenta nuestra aleación es bifásica: con mayor proporción de fase β (CC) que de α (HCP).

En el proceso ERS no se han registrado pérdidas de composición química elementales.

6.4. Liberación de iones: tasa R y velocidades de liberación.

La liberación de iones es baja o muy baja, tanto de forma elemental como para la aleación. Se observa que un aumento de la intensidad mejora el comportamiento. En cambio, el aumento de %Sn lo empeora.

La acidificación eleva estos parámetros y empeora la resistencia a las pérdidas de aleantes por sus efectos sobre Ti y Sn.

Podemos afirmar que la proporción óptima sigue siendo la de 4%Sn.

6.5. Corrosión potenciodinámica.

Las aleaciones Ti35Nb aleadas con Sn presentan muy buena resistencia a corrosión.

La adición de Sn mejora la resistencia a corrosión. Además, también observamos una mejora con sinterización a menor intensidad, 11 kA. Las aleaciones que presentan mejor comportamiento son las de 4%Sn (11 y 12 kA) y 6%Sn (12 kA).

6.6. Corrosión EIS: comportamiento de la capa pasiva con la frecuencia

Como hemos afirmado anteriormente, las aleaciones Ti35Nb aleadas con Sn presentan muy buena resistencia a corrosión.

La adición de Sn sigue mejorando las características resistivas y dieléctricas y la intensidad óptima de sinterización es la de 11 kA.

El modelo de doble capa porosa nos indica que la capa pasiva de TiO_2 sobre la aleación indica un comportamiento dieléctrico casi ideal al contacto con la disolución, y no ideal al contacto con la base metálica.

Las aleaciones que presentan un mejor comportamiento serán las que tengan contenido de Sn, en concreto: 4%Sn (11 y 12 kA) y 6%Sn (11 kA).

7. Bibliografía.

Lai-Chang Zhang* y Liang-Yu Chen*: "A Review of Biomedical Titanium Alloys: Advances recent and perspectives".

<https://www.slideserve.com/nitesh/est-hexagonal-compacta>.

Noam Eliaz*; Department of Materials Science and Engineering, Tel-Aviv University, Ramat Aviv 6997801, Israel; "Corrosion of metal biomaterials: a review"

Sebastián Díaz Becerro*; revista digital para profesionales de la enseñanza; "diferentes aspectos de la metalurgia de los polvos".

Sarabjeet Singh Sidhua*, Harpreet SinghB*, Mohamed Abdel-Hady GepreelC*: Listas de contenidos disponibles enCienciaDirecta; "A review on alloy design, biological response and strengthening of alloys β -titanium alloys as biomaterials".

JM Montes*, JA Rodríguez*, FG Cuevas*, J. Cintas*; J Mater Sci (2011) 46:5197–5207 DOI 10.1007/s10853-011-5456-1; Springer Science+Business Media, LLC 2011; "Consolidation by sintering by electrical resistance of T dust".

Pooria Afzali*, Reza Ghomashchi* y Reza H. Oskouei3*; "On the corrosion behaviour of Low-modulus titanium for medical implant applications: a Revisión".

CHAMPION, F. A.: "Procedimientos de ensayos de corrosión", Ed. Urmo. Bilbao., 1970.

POURBAIX, M. "Lecciones de Corrosión Electroquímica". Ed. Instituto Español de la Corrosión, Madrid, 1987.

ASM HANDBOOK. 9th. Vol.13 "Corrosion". A.S.M. Metals Park, Ohio, 1987.

M. Gika*, AK SingC*, R. Asokamalia*, AK GojiaK*; "Ti-based biomaterials, the ultimate choice for implants Orthopedics: A Review".

Padilla Alfaro, Daniel*, Klyatskina, Elizaveta*; "Desarrollo de aleaciones titanio-niobio-cobre y titanio-niobio plata mediante pulvimetalurgia para su aplicación como biomateriales antibacterianos".

Arvidsson, Johan*; "Procedure for the preparation of an iron-based powder".

Veríssimo, Nathalia Carolina*, Figueiredo, Raul Sebastião*, de Oliveira, Haroldo Gregório*, Rodrigues, Christiane Arruda*, Caram, Rubens*, Bertazzoli, Rodnei*; "Characterization of the photoactivity of nanotube layers grown on Ti–35Nb and Ti–35Nb–4Sn alloys".

Prado, Renata Falchete*, Rabêlo, Sylvia Bicalho*, de Andrade, Dennia Perez*, Nascimento, Rodrigo Días*, Henriques, Vinicius André Rodrigues*, Carvalho, Yasmin Rodarte*, Cairo, Carlos Alberto Alves*, de Vasconcellos, Luana Marotta Reis*; "Porous titanium and Ti–35Nb alloy: effects on gene expression of osteoblastic cells derived from human alveolar bone".

Silva, Rodrigo Sacramento*, Ribeiro, Alexandre Antunes*; "Characterization of Ti-35Nb alloy surface modified by controlled chemical oxidation for surgical implant applications".

Chapala, Praveen*, Acharyya, Swati Ghosh*, Shariff, S M*, Bhattacharjee, Amit*; "Studying the effect of composition on the in vitro wear behavior and elastic modulus of titanium-niobium-based alloys for biomedical implants".

Li, Yuhua*, Yang, Chao*, Zhao, Haidong*, Qu, Shengguan*, Li, Xiaoqiang*, Yuanyuan*; "New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications".

UHLIG, H. H. "The Corrosion Handbook". J. Wiley & Sons, N. Y.,1955.

DOCUMENTO 2: PRESUPUESTO

ÍNDICE TABLAS

Tabla 1. Cuadro de precios unitario de la mano de obra.....	1
Tabla 2. Cuadro de precios unitarios de los materiales y utillajes.....	1
Tabla 3. Cuadro de precios unitarios de la maquinaria.	2
Tabla 4. Cuadro de precios descompuestos del capítulo de planificación del proyecto.....	3
Tabla 5. Cuadro de precios descompuestos del capítulo de obtención de las aleaciones.....	3
Tabla 6. Cuadro de precios descompuestos del capítulo de la caracterización mecánica.	4
Tabla 7. Cuadro de precios descompuestos del capítulo de la caracterización microestructural.	5
Tabla 8. Cuadro de precios descompuestos del capítulo de la caracterización química.....	6
Tabla 9. Cuadro de precios descompuestos del capítulo de la redacción del proyecto.....	6
Tabla 10. Cuadro de precios del presupuesto total final.....	7

1. Presupuesto.

1.1. Cuadro coste personal.

Tabla 1. Cuadro de precios unitario de la mano de obra.

CUADRO DE PRECIOS: MANO DE OBRA		
Nº	Denominación	Precio
1	Catedrático de Universidad (Director)	51.80 €/h
2	Titular de la Escuela (Ingeniero)	31.00 €/h
3	Técnico de laboratorio (Técnico)	23.40 €/h

1.2. Cuadro coste de materiales y utillajes.

Debemos de mencionar previamente que en los precios se ha considerado el factor de amortización que sigue la ecuación (1).

$$\text{Factor Amortización} = \frac{\text{Precio de compra}}{\text{Vida útil} \cdot \text{Horas de uso al año}} \quad (1)$$

Donde la vida útil varía entre los 10 y 12 años por lo general.

Tabla 2. Cuadro de precios unitarios de los materiales y utillajes.

CUADRO DE PRECIOS: MATERIALES Y UTILLAJES		
Nº	Denominación	Precio
1	Polvos Ti (Alfa Aesar Ldt)	231.30 €/kg
2	Polvos Nb (Alfa Aesar Ldt)	841.40 €/kg
3	Polvos Sn (Alfa Aesar Ldt)	108.16 €/kg
4	Bolas acero cromado	13,20 €/ud
5	Lija grano P220 (Struers)	0.61 €/ud
6	Lija grano P500 (Struers)	0.50 €/ud
7	Lija grano P1000 (Struers)	0.50 €/ud
8	Lija grano P5000 (Struers)	0.50 €/ud
9	Resina epoxi Negra (ConduFast-Struers)	44.08 €/kg
10	Resina blanca (TransOpicBuehler)	37.45 €/kg
11	Paño de pulido MD-Largo (Struers)	19.06 €/ud
12	Suspensión olea polvo de diamante	2677.56 €/L
13	Paño de pulido MD-Chem (Struers)	30.00 €/ud
14	Suspensión de silice Coloidal (Non-Coustang Silice)	445.55 €/L
15	Agua oxigenada	1.75 €/L
16	Pipeta plástica	0.10 €/ud
17	Etanol	17.50 €/L
18	Agua destilada	0.45 €/L
19	Mistol	3.45 €/L
20	Papel de Cocina	2.17 €/ud
21	Secador	19.20 €/ud
22	Pinzas	3.58 €/ud
23	Embudo	1.52 €/ud
24	Cuchara dosificadora	0.10 €/ud

25	Guantes	0.05 €/ud
26	Recipientes	2.03 €/ud
27	Parafilm	36.90 €/ud
28	Pasta ultrasonidos base de agua	0.50 €/L
29	Electrodo Ag/AgCl 3M KCl (Metrohm AUTOLAB)	0.18 €/h
30	Contraelectrodo platino (Readiometer Analytical)	0.14 €/h
31	Termopar	0.06 €/h
32	Lámpara halógena	0.02 €/h
33	Solución plasma artificial (Ringer-Hartman)	6.78 €/L
34	Laca de uñas transparente	25.0 €/L

1.3. Cuadro coste maquinaria.

Debemos de mencionar previamente que en los precios se ha considerado el factor de amortización que sigue la ecuación (1) mencionada anteriormente.

La vida útil varía entre los 10 y 12 años por lo general.

Tabla 3. Cuadro de precios unitarios de la maquinaria.

CUADRO DE PRECIOS: MAQUINARIA			
Nº	Denominación	Precio inversión	Precio
1	Cortador LaboTom-5 (Struers)	18820 €	2.10 €/h
2	Embutidor LaboPress-3 (Struers)	13810 €	1.52€/h
3	Debastador LaboPol-25 (Struers)	11150€	1.00 €/h
4	Pulidora LaboPol-5	18120 €	1.67 €/h
5	Cámara guantes GP Campus (Jacomex)	14000 €	0.14 €/h
6	Túrbula inversina (Bioengiengineering)	6800 €	0.67 €/h
7	Molino planetario PM400 (Retch)	18000 €	1.68 €/h
8	Microscopio electrónico (MasterSizer)	245600 €	37.10 €/h
9	Balanza precisión KERN 770	1200 €	0.06 €/h
10	Bomba vacío	8600 €	0.88 €/h
11	Durómetro HD-5 (Centaur)	14500 €	0.58 €/h
12	Microdurómetro HMV (Shimadzu)	60000 €	1.34 €/h
13	Equipo ultrasonidos (Karl Echograph)	5600 €	0.63 €/h
14	Máquina universal de ensayos (Shimadzu)	46500 €	5.58 €/h
15	Prensa universal	120000 €	8.89 €/h
16	Difractómetro Bruker D2 Phaser	118000 €	13.45 €/h
17	Horno 2000207 (Selecta)	3200 €	0.17 €/h
18	ICAP-PRO ThermoScientific	140000 €	15.91 €/h
19	Potenciostato AUTOLAB	14990 €	1.74 €/h

1.4. Cuadro presupuesto descompuesto.

A continuación, observaremos en las tablas 4, 5, 6, 7, 8 y 9 el cuadro de precios descompuestos de cada capítulo presente en nuestro proyecto. Observaremos el coste total de cada una de las fases en amarillo claro (subtotal) y el coste total del capítulo en amarillo oscuro (total).

El precio unitario que se ha utilizado ha sido obtenido de las tablas 1, 2 y 3.

Tabla 4. Cuadro de precios descompuestos del capítulo de planificación del proyecto.

CUADRO DE PRECIOS: PLANIFICACIÓN DEL PROYECTO				
Capítulo	Denominación	Precio	Horas	Precio total
1. Reunión inicial de planificación del proyecto	Personal			
	Catedrático de Universidad (Director)	51.80 €/h	4 h	207.20 €
	Titular de la Escuela (Ingeniero)	31.00 €/h	4 h	124.00 €
	SUBTOTAL			331.20 €
2. Revisión bibliográfica	Personal			
	Titular de la Escuela (Ingeniero)	31.00 €/h	15 h	465.00 €
	SUBTOTAL			465.00 €
TOTAL			796.20 €	

Tabla 5. Cuadro de precios descompuestos del capítulo de obtención de las aleaciones.

CUADRO DE PRECIOS: OBTENCIÓN DE LAS ALEACIONES				
Capítulo	Denominación	Precio	Cant.	Precio total
1. Selección de elementos de la aleación y composición	Personal			
	Catedrático Universidad Director)	51.80 €/h	4 h	207.20 €
	Titular de la Escuela (Ingeniero)	31.00 €/h	4 h	124.00 €
	SUBTOTAL			331.20 €
2. Obtención y caracterización de la aleación	Personal			
	Técnico de laboratorio (Técnico)	23.40 €/h	3.5 h	81.90 €
	Materiales			
	Polvo Ti	231.30 €/kg	3 g	0.69 €
	Polvo Nb	841.40 €/kg	3 g	2.52 €
	Polvo Sn	108.16 €/kg	3 g	0.33 €
	Maquinaria y utillajes			
	Balanza precisión KERN 770	0.06 €/h	1 h	0.06 €
	Cuchara dosificadora	0.10 €/ud	1 ud	0.10 €
	Recipientes	2.03 €/ud	3 ud	6.09 €
	Cámara guantes GP Campus	0.14 €/h	1 h	0.14 €
	Microscopio electrónico	4.29 €/h	1 h	4.29 €
	SUBTOTAL			96.12 €
3. Mezclado	Personal			
	Técnico de laboratorio (Técnico)	23.40 €/h	4 h	93.60 €
	Materiales			
	Polvo Ti	231.30 €/kg	3 g	0.69 €
	Polvo Nb	841.40 €/kg	3 g	2.52 €
	Polvo Sn	108.16 €/kg	3 g	0.33 €
	Bolas acero cromado	13,20 €/ud	3 ud	39.60 €

	Maquinaria y utillajes			
	Balanza precisión KERN 770	0.06 €/h	0.50 h	0.03 €
	Túrbula inversina	0.67 €/h	0.50 h	0.34 €
	Molino planetario PM400	1.68 €/h	0.90 h	1.52 €
	Cámara guantes GP Campus	0.14 €/h	0.25 h	0.04 €
	Recipientes	2.03 €/ud	3 ud	6.09 €
			SUBTOTAL	193.48 €
4. Compactación y sinterización	Personal			
	Técnico de laboratorio (Técnico)	23.40 €/h	4 h	93.60 €
	Transportista	9.50 €/h	4 h	40.00 €
	Maquinaria y utillajes			
	Prensa hidráulica universal	8.89 €/h	6 h	53.34 €
	Matriz	0.48 €/h	6 h	2.88 €
			SUBTOTAL	189.82 €
TOTAL				810.62 €

Tabla 6. Cuadro de precios descompuestos del capítulo de la caracterización mecánica.

CUADRO DE PRECIOS: CARACTERIZACIÓN MECÁNICA				
Capítulo	Denominación	Precio	Cant.	Precio total
1. Ensayo dureza y microdureza	Personal			
	Técnico de laboratorio (Técnico)	23.40 €/h	3 h	70.20 €
	Maquinaria y utillajes			
	Durómetro	0.58 €/h	3 h	1.74 €
	Microdurómetro	1.34 €/h	3 h	4.02 €
			SUBTOTAL	75.96 €
2. Obtención módulo elástico	Personal			
	Técnico de laboratorio (Técnico)	23.40 €/h	2.7 h	63.18 €
	Maquinaria y utillajes			
	Pasta ultrasonidos base de agua	0.50 €/h	2.7 h	1.35 €
	Equipo ultrasonidos	0.63 €/ud	2.7 h	1.70 €
			SUBTOTAL	66.23 €
3. Estudio del comportamiento a flexión en voladizo	Personal			
	Técnico de laboratorio (Técnico)	23.40 €/h	5 h	117 €
	Maquinaria y utillajes			
Máquina universal de ensayos Shimadzu	5.58 €/h	5 h	27.90 €	
			SUBTOTAL	27.90 €
TOTAL				170.09 €

Tabla 7. Cuadro de precios descompuestos del capítulo de la caracterización microestructural.

CUADRO DE PRECIOS: CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL				
Capítulo	Denominación	Precio	Cant.	Precio total
1. Preparación metalográfica	Personal			
	Técnico de laboratorio (Técnico)	23.40 €/h	16 h	374.40 €
	Materiales			
	Lijas	0.50 €/ud	3 ud	1.50 €
	Resina epoxi Negra	37.45 €/kg	200 g	7.49 €
	Paño de pulido MD-Largo	19.06 €/ud	1 ud	19.06 €
	Suspensión polvo de diamante	2677.56 €/L	0.06 L	160.65 €
	Paño de pulido MD-Chem	30.00 €/ud	1 ud	30.00 €
	Suspensión de Sílice Coloidal	445.55 €/L	0.2 L	89.11 €
	Maquinaria y utillajes			
	Embutidor LaboPress-3 (Struers)	1.52€/h	5 h	7.60 €
Debastador LaboPol-25 (Struers)	1.00 €/h	7 h	7.00 €	
Pulidora LaboPol-5	1.67 €/h	4 h	6.68 €	
			SUBTOTAL	703.49 €
2. Estudio de la porosidad por Arquímedes	Personal			
	Técnico de laboratorio (Técnico)	23.40 €/h	2 h	46.80 €
	Materiales			
	Agua destilada	0.45 €/L	1 L	0.45 €
	Maquinaria y utillajes			
	Balanza precisión KERN 770	0.06 €/h	1.6 h	0.10 €
Bomba vacío	0.88 €/h	0.4 h	0.36 €	
			SUBTOTAL	47.71 €
3. Determinación de las fases mediante DRX	Personal			
	Técnico de laboratorio (Técnico)	23.40 €/h	3 h	70.20 €
	Maquinaria y utillajes			
Difractómetro Bruker D2 Phaser	13.45 €/h	26 h	349.70 €	
			SUBTOTAL	419.90 €
4. Análisis microestructura mediante SEM	Personal			
	Técnico de laboratorio (Técnico)	23.40 €/h	5 h	117.00 €
	Maquinaria y utillajes			
Microscopio electrónico	37.10 €/h	5 h	185.50 €	
			SUBTOTAL	302.50 €
			TOTAL	1473.60 €

Tabla 8. Cuadro de precios descompuestos del capítulo de la caracterización química.

CUADRO DE PRECIOS: CARACTERIZACIÓN QUÍMICA				
Capítulo	Denominación	Precio	Cant.	Precio total
1. Estudio de liberación de iones	Personal			
	Técnico de laboratorio (Técnico)	23.40 €/h	29 h	678.60 €
	Materiales			
	Secador	19.20 €/ud	1 ud	19.20 €
	Recipientes	2.03 €/ud	12 ud	24.36 €
	Parafilm	36.90 €/ud	0.01 ud	0.37 €
	Plasma artificial Ringer-Hartmann	6.78 €/L	3 L	20.34 €
	Lijas	0.50 €/ud	3 ud	1.50 €
	Resina Blanca	37.45 €/kg	200 g	7.49 €
	Paño de pulido MD-Largo	19.06 €/ud	1 ud	19.06 €
	Suspensión polvo de diamante	2677.56 €/L	0.06 L	160.65 €
	Paño de pulido MD-Chem	30.00 €/ud	1 ud	30.00 €
	Laca de uñas	30.00 €/L	0.01 L	0.30 €
	Maquinaria y utillajes			
	Horno	0.17 €/h	1460 h	248.20 €
	ICAP-PRO ThermoScientific	15.91 €/h	5 h	79.55 €
Embutidor LaboPress-3 (Struers)	1.52€/h	5 h	7.60 €	
Debastador LaboPol-25 (Struers)	1.00 €/h	9 h	9.00 €	
Pulidora LaboPol-5	1.67 €/h	7 h	11.69 €	
			SUBTOTAL	1317.91 €
2. Estudio de la resistencia a corrosión	Personal			
	Técnico de laboratorio (Técnico)	23.40 €/h	38 h	889.20 €
	Materiales			
	Electrodo Ag/AgCl 3M KCl	0.18 €/h	36 h	6.48 €
	Contraelectrodo platino	0.14 €/h	36 h	5.04 €
	Termopar	0.06 €/h	36 h	2.16 €
	Lámpara halógena	0.02 €/h	36 h	0.72 €
	Plasma artificial Ringer-Hartmann	6.78 €/L	1 L	6.78 €
	Maquinaria y utillajes			
	Potenciostato AUTOLAB	0.06 €/h	36 h	2.16 €
			SUBTOTAL	912.52 €
			TOTAL	2230.43 €

Tabla 9. Cuadro de precios descompuestos del capítulo de la redacción del proyecto.

CUADRO DE PRECIOS: REDACCIÓN PROYECTO				
Capítulo	Denominación	Precio	Cant.	Precio total
1. Redacción memoria	Personal			
	Titular de la Escuela (Ingeniero)	31.00 €/h	190 h	5890.00 €
			SUBTOTAL	5890.00 €
2. Revisión	Personal			
	Catedrático Universidad Director)	51.80 €/h	20 h	1036.00 €
			SUBTOTAL	1036.00 €
			TOTAL	6926.00 €

1.5. Presupuesto de ejecución por contrata.

Obtenemos el presupuesto de ejecución material sumando los precios descompuestos totales obtenidos en las tablas 4, 5, 6, 7, 8 y 9.

Obtenemos el presupuesto de ejecución por contrata añadiéndole al presupuesto de ejecución material unos gastos generales del 13% y un beneficio industrial del 6%, y posteriormente, una vez ha sido incrementado, añadimos finalmente un 21% de IVA.

Tabla 10. Cuadro de precios del presupuesto total final.

CUADRO DE PRECIOS: PRESUPUESTO TOTAL	
Capítulo	Precio total
1. Planificación del proyecto	796.20 €
2. Obtención de las aleaciones	810.62 €
3. Caracterización mecánica	170.09 €
4. Caracterización microestructural	1473.60 €
5. Caracterización química	2230.46 €
6. Redacción proyecto	6926.00 €
PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL	
	12406.97 €
Gastos generales (13%)	1612.91 €
Beneficio industrial (6%)	744.42 €
	14764.30 €
IVA (21%)	3100.50 €
PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN POR CONTRATA	
	17864.80 €

El presupuesto de ejecución por contrata asciende al coste total de **DIECISIETE MIL OCHOCIENTOS SESENTA Y CUATRO EUROS CON OCHENTA CENTIMOS.**