



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIEROS  
INDUSTRIALES VALENCIA

Curso Académico:

## **AGRADECIMIENTOS**

En este apartado, me gustaría agradecer, en primer lugar, el apoyo de los profesores de este Trabajo Fin de Grado (TFG), que han estado siempre a mi disposición para resolver posibles necesidades, obstáculos o percances, además de dudas sobre cómo desarrollar el proyecto.

Por otro lado, agradecer a mi familia, por el apoyo recibido, a pesar de las limitaciones económicas, y el incansable esfuerzo por llegar a donde he llegado, siempre anteponiendo los estudios a cualquier necesidad.

Por último, no puedo olvidarme de mi novia, Laura, por llenar mi vida desde que entraste en ella, porque a pesar de todas las dificultades con las que nos hemos encontrado, hemos sabido superarlas juntos, porque el amor es el arma más fuerte que hay para combatir todas las adversidades, y junto con la paciencia y la entrega, hemos conseguido crear un escudo impenetrable pase lo que pase, gracias por todo, mi amor.

## **RESUMEN**

El presente documento que recoge este Trabajo Fin de Grado de la ETSII pretende investigar las condiciones necesarias para el desarrollo de nanotubos de rutilo en dos aleaciones de titanio mediante la técnica de anodizado. Una de ellas, el Ti-6Al-4V, es más conocida, por lo que podemos extraer información para comenzar a partir de una base. El otro material es una aleación Ti-21Nb, un nuevo material del que se pretende averiguar la posibilidad de crear dichos nanotubos. Todo ello tiene como fin valorar económicamente el diseño de un laboratorio con las condiciones establecidas y su rentabilidad para el posible anodizado de pequeños implantes biomédicos.

**Palabras Clave:** Anodizado, titanio, rutilo, nanotubos

## **RESUM**

El present document que arreplega aquest Treball Fi de Grau de l'ETSEI pretén investigar les condicions necessaries per el desenvolupament de nanotubs de rútil en dos aliatges de titani mitjançant la tècnica de anoditzat. Una d'elles, el Ti-6Al-4V, es més coneguda, pel que podem extraure informació per a començar a partir d'una base. L'altre material es un aliatge Ti-21Nb, un nou material del que es pretén esbrinar la possibilitat de crear aquests nanotubs. Tot això té com a fi valorar econòmicament el disseny d'un laboratori amb les condicions establertes i la seua rentabilitat per el possible anoditzat de petits implants biomèdics.

**Paraules clau:** Anoditzat, titani, rútil, nanotubs

## **ABSTRACT**

This document contained in this Final Project of the ETSII aims to investigate the necessary conditions for the development of rutile nanotubes into two titanium alloys by the anodizing technique. One of them, the Ti-6Al-4V, is better known, so we can extract information to start from a base. The other material is a Ti-21Nb alloy, a new material that is intended to ascertain the possibility of creating such nanotubes. All this is designed to economically evaluate the design of a laboratory with the set conditions and profitability for possible anodizing of small biomedical implants.

**Keywords:** Anodizing, titanium, rutile, nanotubes

# ÍNDICE

## DOCUMENTOS CONTENIDOS EN EL TFG

- Memoria
- Presupuesto

## ÍNDICE DE LA MEMORIA

1. Introducción .....	8
1.1. Objetivo del documento .....	8
1.2. Motivaciones .....	8
1.3. Titanio .....	9
1.4. Anodizado .....	14
2. Procedimiento experimental .....	16
2.1. Método de investigación .....	16
2.2. Preparación de las muestras .....	16
2.3. Preparación de las disoluciones .....	18
2.4. Montaje experimental .....	18
2.5. Desarrollo experimental .....	20
2.6. Lavado de las muestras .....	21
2.7. Análisis de las muestras en el microscopio .....	22
3. Resultados y discusión .....	23
3.1. Resultados de Ti-6Al-4V en pulido de 500 .....	23
3.2. Resultados de Ti-21Nb en pulido de 500 .....	36
3.3. Resultados de Ti-6Al-4V en pulido de 1000.....	41
3.4. Resultados de Ti-21Nb en pulido de 1000 .....	48
3.5. Medición de la altura de los nanotubos .....	55

4. Conclusión y Bibliografía .....	62
4.1. Conclusión .....	62
4.2. Bibliografía .....	63

#### **ÍNDICE DEL PRESUPUESTO**

1. Necesidad del presupuesto.....	66
2. Precio Unitario de cada Capítulo.....	66
3. Medición de Capítulos y Presupuesto General .....	69

2015-2016

# MEMORIA



Javier Jesús Ruiz Salinas  
Universitat Politècnica de Valencia  
2015-2016



# **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN**

## **1.1. OBJETIVO DEL DOCUMENTO**

El objetivo de este documento que recoge el Trabajo de Fin de Grado (en adelante TFG) presentado en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Valencia (en adelante ETSII) de la Universitat Politècnica de València (en adelante UPV), es desarrollar el diseño de un laboratorio o una pequeña planta piloto para la producción de nanotubos de rutilo (óxido de titanio).

Para ello a lo largo de las sucesivas páginas y de los siguientes capítulos se ilustra el desarrollo de este TFG.

De forma más detallada, los objetivos que se pretenden desarrollar en este TFG son los siguientes:

- En primer lugar, realizar un análisis bibliográfico y obtener información acerca del estado actual sobre el anodizado de aleaciones de titanio, especialmente la obtención de nanotubos de rutilo.
- En segundo lugar, investigación del desarrollo de nanotubos de rutilo en una nueva aleación de titanio con niobio (Ti-21Nb), a partir del conocimiento de parámetros clave dentro del anodizado de aleaciones conocidas, en nuestro caso, a partir de la aleación Ti-6Al-4V.
- Finalmente, y en tercer lugar, desarrollo de planta piloto para la obtención de estos recubrimientos en laboratorio y análisis de las posibilidades de industrialización para grandes superficies y/o pequeñas piezas, incluyendo su estimación económica.

En definitiva, el objetivo es plantear y diseñar la posible implantación de una planta piloto de anodizado y desarrollo de nanotubos de rutilo en un nuevo material, estimando todos los costes oportunos.

## **1.2. MOTIVACIONES**

El propósito de este TFG es poder establecer el diseño de un laboratorio o una pequeña planta en donde poder desarrollar el proceso de creación de nanotubos de rutilo mediante el anodizado de pequeñas piezas de aleaciones de titanio.

Por lo que se ha podido comprobar, el titanio y sus aleaciones son un material rígido, resistente a la corrosión y biocompatible, así como su óxido, por lo que ha cobrado bastante importancia en el ámbito de la biomedicina. Sin embargo, el desgaste o posibles sustancias en nuestro cuerpo pueden deteriorar el material e ir contaminando al organismo de escamas de titanio.

El objetivo de este anodizado es protegerlo frente a la corrosión o desgaste que puede aparecer en su uso como implante en el cuerpo humano. Esta capa posee un tamaño variable de un orden de magnitud de micras de espesor, y debido a su morfología, tiene gran interés dentro de la biomedicina, ya que además de protegerlo de su corrosión, se puede aprovechar como almacenamiento de fármacos, para provocar una liberación controlada y evitar así posibles inflamaciones, reacciones a cuerpos extraños o ayudar a su cicatrización.

### **1.3. TITANIO**

El titanio es el noveno elemento más común de la tabla periódica y el cuarto metal más abundante en el planeta, por detrás del aluminio, el hierro y el magnesio. Sin embargo, no se puede encontrar en la naturaleza titanio en estado puro ni en grandes cantidades, por lo tanto, conlleva un alto coste y una elevada dificultad en su extracción y procesado, aumentando el precio del producto final.

Nos lo podemos encontrar como óxido en los minerales ilmenita, rutilo y esfena. Para su obtención, el óxido de titanio se tritura y se trata con cloro, con lo que se obtiene tetracloruro de titanio, un líquido volátil. Después se reduce con magnesio o sodio en una cámara de hierro cerrada para producir titanio metálico, y se funde para moldear lingotes. Este método de obtención del titanio se conoce como método Kroll.

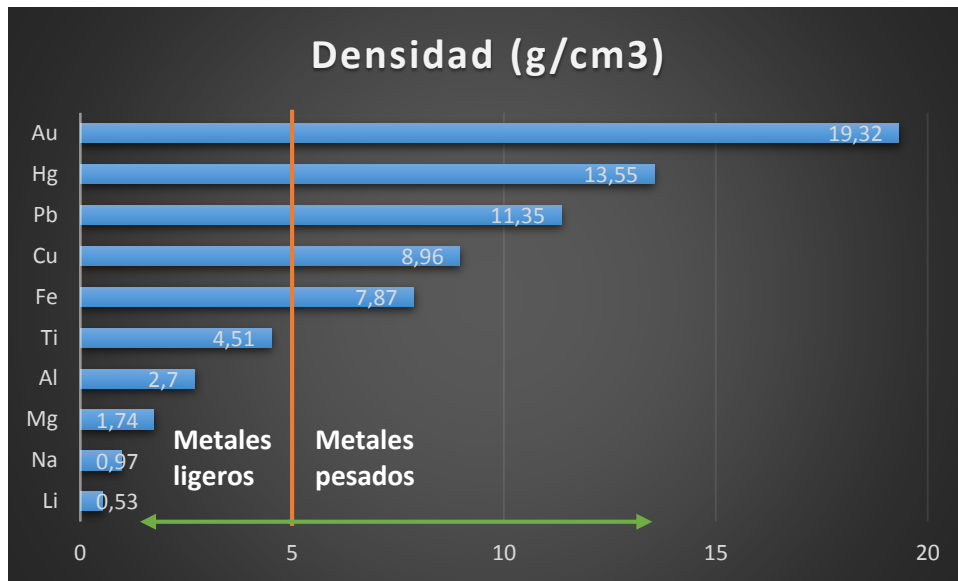
Es un elemento metálico duro, refractario y de color gris plateado, que se usa principalmente para preparar aleaciones ligeras y fuertes, localizado dentro de los metales de transición del sistema periódico.

#### **1.3.1 Propiedades**

Las propiedades más importantes del titanio son:

- Elevada resistencia a la corrosión. Se trata de un metal muy estable frente a la corrosión (casi tan resistente como el acero inoxidable), siendo resistente frente incluso a sustancias agresivas, como la mayoría de ácidos, bases o sales iónicas. Únicamente es soluble en ácido fluorhídrico y en ácido sulfúrico en caliente. Esta característica hace que este material sea idóneo para aplicaciones en el sector aeroespacial, en la industria química y en medicina.
- Alta resistencia mecánica. Posee una resistencia mecánica bastante alta, comparándose en ocasiones con la del acero.
- El metal es extremadamente frágil en frío, pero es muy maleable y dúctil al rojo vivo moderado.
- Baja densidad. La densidad del titanio elemental es  $4'51 \text{ g/cm}^3$ , justo por debajo del límite que divide a los metales entre metales ligeros y pesados, el cual se sitúa en  $5 \text{ g/cm}^3$ . El titanio se considera dentro del grupo de metales ligeros, siendo éste el más pesado de los metales ligeros, tal y como se muestra en la Figura 1.

Figura 1. Densidad de diferentes elementos metálicos



- Mal conductor de la electricidad y el calor. En comparación con otros materiales, posee unos valores muy inferiores de conductividad, como podemos ver en las Tablas 1 y 2:

Tabla 1. Conductividades eléctricas de diversos materiales en S/m.

Metal	Conductividad Eléctrica (S/m) x 10 <sup>6</sup>
<b>Titanio</b>	<b>2,34-2,38</b>
Grafeno	96
Plata	63
Cobre	59,6
Oro	45,5
Aluminio	37,8
Wolframio	18,2
Hierro	15,3

Tabla 2. Conductividades térmicas de diversos materiales en W/(K·m).

Material	$\lambda$
Acero	47-58
Aluminio	237
Zinc	106-140
<b>Titanio</b>	<b>21,9</b>
Níquel	52,3
Oro	308,2
Plata	406,1-418,7
Cobre	372,1-385,2
Diamante	2300

Por lo demás, en esta tabla se recogen sus propiedades principales:

**Tabla 3. Propiedades principales del titanio**

<b>Símbolo químico</b>	Ti
<b>Número atómico</b>	22
<b>Grupo, Período, Bloque</b>	4, 4, d
<b>Aspecto</b>	Gris plateado
<b>Densidad</b>	4507 kg/m <sup>3</sup>
<b>Masa atómica</b>	47.867 u
<b>Radio medio</b>	140 pm
<b>Radio atómico</b>	176 pm
<b>Radio covalente</b>	136 pm
<b>Configuración electrónica</b>	[Ar] 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>
<b>Electrones por capa</b>	2, 8, 10, 2
<b>Estados de oxidación</b>	4
<b>Óxido</b>	Anfótero
<b>Estructura cristalina</b>	Hexagonal
<b>Estado</b>	sólido
<b>Punto de fusión</b>	1941 K
<b>Punto de ebullición</b>	3560 K
<b>Calor de fusión</b>	15.45 kJ/mol
<b>Presión de vapor</b>	0,49 Pa a 1933 K
<b>Electronegatividad</b>	1,54
<b>Calor específico</b>	520 J/(kg·K)
<b>Conductividad eléctrica</b>	2,38 × 10 <sup>6</sup> S/m
<b>Conductividad térmica</b>	21,9 W/(m·K)
<b>Potencial de ionización</b>	658,8 kJ/mol

### 1.3.2 Aleaciones

Aunque el titanio sea un buen material, es un material poco resistente y bastante dúctil en comparación a otros materiales que hasta ahora conozcamos, además de otras propiedades como conductividades. Por ello se han desarrollado y creado una multitud de aleaciones, además de las que todavía quedan por desarrollar. La mayoría de ellas se han creado por su aumento considerable de la resistencia mecánica y la dureza, pero también por su resistencia a la corrosión. Sin embargo, unas aleaciones son más comunes que otras, como por ejemplo:

**Ti-6Al-4V:** Es la aleación que usaremos como base para investigar y conocer los parámetros necesarios para el buen desarrollo y creación de nanotubos de rutilo. Posee elevada resistencia mecánica y térmica (soporta temperaturas muy elevadas). Es muy común en el ámbito de los implantes de prótesis óseas o dentales.

**Ti<sub>3</sub>Al<sub>8</sub>V<sub>6</sub>Cr<sub>4</sub>Zr<sub>4</sub>Mo:** Posee una elevada resistencia a la corrosión y soporta temperaturas muy elevadas. Es ideal para su uso en aplicaciones marinas y en motores de aviones.

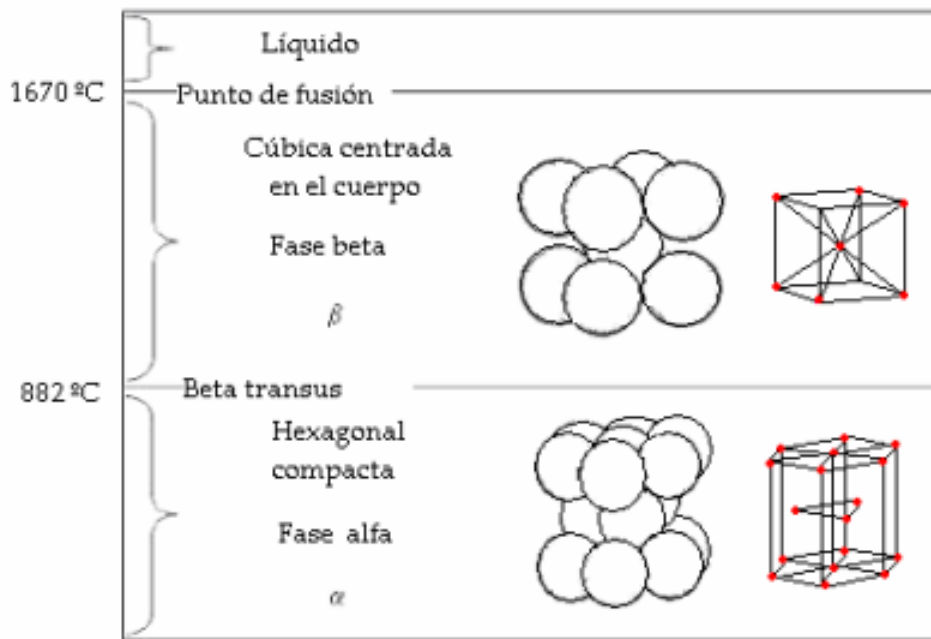
Ti<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>Sn<sub>4</sub>Zr<sub>6</sub>Mo: También conocido como Ti6246. Tiene importancia cuando se obtiene en la técnica del temple, donde adquiere una altísima resistencia mecánica.

En definitiva, existen numerosas aleaciones con numerosas aplicaciones en función de sus propiedades. Sin embargo, el titanio puede adquirir un tipo de estructura dependiendo del efecto estabilizador del metal con el que este aleado, por lo que sus aleaciones se pueden clasificar en tres grupos:

- Elementos neutros o alfa-beta ( $\alpha$ - $\beta$ )
- Elementos betágenos o estabilizadores de la fase  $\beta$ .
- Elementos alfégenos o estabilizadores de la fase  $\alpha$ .

El titanio tiene una estructura cristalina hexagonal compacta (denominada alfa) que se transforma a 885 °C en estructura cúbica centrada en el cuerpo (denominada beta). Los elementos aleantes favorecen la formación de una u otra estructura. En la Figura 2 podemos observar los dos tipos de estructura presentes en el titanio:

**Figura 2. Estructuras  $\alpha$  y  $\beta$  del titanio**



El aluminio, por ejemplo, estabiliza la estructura alfa, elevando la temperatura de la transformación alfa-beta. Otros elementos  $\alpha$ -estabilizadores son el oxígeno, el galio o el germanio.

El cromo, el hierro, el molibdeno, el niobio, el manganeso y el vanadio disminuyen la temperatura de transformación, estabilizando la fase beta a menores temperaturas.

Por último, otros metales, como el estaño, se consideran como neutros o aleaciones alfa-beta, es decir, no favorecen a ninguna fase.

Estas aleaciones, como hemos comentado anteriormente, modifica sus propiedades mecánicas y resistencias a la corrosión, entre otras. Según el tipo de estabilización presente en la aleación,



#### 1.4 ANODIZADO

Para mejorar las propiedades superficiales del titanio manteniendo sus buenas propiedades macroscópicas, se le puede someter a diversos tratamientos superficiales, entre ellos el de la oxidación.

Existen distintas técnicas para llevar a cabo la oxidación superficial del titanio permitiendo su coloración, como son el tratamiento térmico, el procesado con plasma o la oxidación electrolítica, también denominada anodización, siendo esta la más utilizada en la industria.

El anodizado o anodización es un proceso electroquímico en el cual se forma una fina capa o película de óxido (capa anódica) en la superficie del metal de forma controlada mediante perfiles de voltaje.

Cuando escuchamos este término, lo primero que se nos cruza por la mente es el coloreado del material, pues es una de sus características, pero en sí el proceso de anodizado es una forma de proteger el material en contra de los agentes atmosféricos o su entorno en general.

Tras el extruido o decapado (tratamientos de limpieza), este material entra en contacto con el aire y forma por sí solo una delgada película de óxido con un espesor más o menos regular de 0,01 micrómetros, la cual tiene algunas mínimas propiedades protectoras.

Con el proceso de anodizado, se obtiene de manera artificial capas de óxido de mucho mayor espesor y con mejores características de protección que las capas naturales, que pueden ir desde los 25 o 30  $\mu\text{m}$  para decoración y protección, hasta los 100  $\mu\text{m}$  de endurecimiento superficial (Anodizado Duro).

Este proceso de anodización tiene unas propiedades beneficiosas para los implantes, como son:

1. Limpieza de residuos tanto orgánicos como inorgánicos de la superficie del biomaterial.
2. Mejora de la resistencia a la corrosión del implante.
3. Disminución de la liberación de iones del titanio al medio fisiológico.
4. Aumento de la dureza superficial así como de la resistencia al desgaste o abrasión.
5. La capa de anodizado es más dura que las capas obtenidas pintando con resina sintética.
6. El anodizado no puede ser pelado ni escamado, ya que la capa de óxido forma parte del metal base.
7. El anodizado le da al material una apariencia de superficie metálica muy superior a la que se puede lograr con pinturas orgánicas.
8. El anodizado no es afectado por la luz solar, mientras que todos los recubrimientos orgánicos pueden eventualmente fallar debido a la exposición a los rayos ultravioleta.
9. Posibilidad de control de la capa de óxido.
10. La capa de óxido formada es también biocompatible y es mucho más inerte que cualquier recubrimiento orgánico.

Por otro lado, el anodizado también tiene la propiedad de crear nanotubos de rutilo en la superficie del titanio. Estos nanotubos han despertado gran interés tanto en medicina como en otros ámbitos donde recientemente se ha descubierto propiedades semiconductoras con diversas funciones, por ejemplo: en dispositivos de fotoelectroquímica/fotocatálisis (con capacidad de generación de gas hidrógeno), celdas electrocrómicas, sensores de gases o celdas solares (celdas sensibilizadas por colorante).

La ciencia y la ingeniería actuales, especialmente en estos momentos en que se incrementa la preocupación por detener el fenómeno del calentamiento global, tiene como uno de sus objetivos principales lograr un uso eficiente de la energía solar. Estos recientes descubrimientos han abierto un abanico de nuevas posibilidades de obtener energía de forma eficiente.



## **CAPÍTULO 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### **2.1. MÉTODO DE INVESTIGACIÓN**

Para la realización de este proyecto, en primer lugar se probará con un material más conocido para la creación de nanotubos de rutilo: Ti-6Al-4V

Se trata de una aleación bastante común y usada habitualmente en implantes biomédicos, así como en aplicaciones militares, navales y marinas, aeroespacial o en industria química, por lo que podemos encontrar una mayor cantidad de información para tener una base.

En cuanto al proceso, éste será potencioestático, es decir, durante su anodizado se mantendrá constante el voltaje. Para valorar tanto cualitativa como cuantitativamente el desarrollo de nanotubos de rutilo, se ha elegido enfatizar en dos parámetros de investigación, fijando el tiempo en 1 hora, y con posibles variaciones en cada parámetro, los cuales van a ser:

- Voltaje: 15, 25 y 35 V
- Grado de pulido: 500, 1000

Tras el anodizado, se analizarán las muestras para ver cómo ha afectado cada una de las variaciones de cada parámetro, y tras obtener una muestra óptima, se procederá a ver el efecto que tiene dicho anodizado sobre las muestras de nuestro objeto, la aleación de Ti-21Nb, y si es posible la creación de nanotubos.

### **2.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS**

Antes de todo, se procederá a la preparación de las muestras. Para ello se tienen que cortar las piezas que se nos han proporcionado, tanto de Ti-6Al-4V como de Ti-21Nb. Dichas muestras se cortarán con un espesor de 1,5 mm, y una dimensión de 1,5 cm x 0,5 cm. Para ello, se usará una cortadora de precisión de marca Struers como la que se muestra en las Figuras 4 y 5:

**Figuras 4 y 5: Cortadora de precisión Struers**



Sin embargo, antes de usar la cortadora, hay que asegurarse de que esté todo correctamente, tanto la sujeción de la pieza, como que haya agua en el circuito o que el agujero por donde sale el chorro de agua apunta correctamente al disco. También determinar la velocidad de corte y de giro del disco, para que no haya sobrecarga en el corte.

Tras cortar las muestras necesarias, se continúa desbastando y puliendo las muestras con las que se realizarán los sucesivos experimentos. Para realizar esta fase, se usará una pulidora de disco de marca Struers, como se muestra a continuación en la Figura 6:

**Figura 6: Pulidora de disco Struers**



Según el tipo de pulido a desear, se debe colocar un tipo de disco u otro, en nuestro caso, discos de 500 y 1000.

Más tarde, con un pequeño punzón y un martillo se le hará una muesca para saber qué cara de la muestra irá enfrentada al cátodo.

En cuanto al cátodo, utilizaremos una lámina de acero inoxidable como tal para permitir el paso de la corriente a través de la disolución electrolítica.

### 2.3. PREPARACIÓN DE LAS DISOLUCIONES

#### 2.3.1 Electrolito

Para la preparación del electrolito, observando distintas fuentes de investigación y antecedentes, se ha decidido preparar dos disoluciones diferentes. La primera se compone de 1 litro de la siguiente disolución:

- $\text{H}_3\text{PO}_4$  1M a partir de un frasco de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  de 85% de pureza, es decir, unos 68 ml para 1 litro de disolución:

$$\frac{0,59 \text{ ml/g} \cdot 98 \text{ g/mol}}{0,85} = 68 \text{ ml}$$

- NaF al 0,8% en peso a partir de un frasco del 99%, es decir, 8,08 g para 1 litro de disolución.

La segunda disolución se compone de 900 ml de la disolución anterior, a la cual se le ha añadido 100 ml de una disolución tampón de citrato sódico y ácido cítrico anhidro 0,1M, formando una disolución de 1 litro también.

#### 2.3.2 Decapado

Esta disolución se prepara para eliminar cualquier contaminación o suciedad superficial, como huellas, filamentos, restos de óxidos formados previamente, etc.

Dicha disolución, de la cual se prepara un litro, se compone de:

- 80 % de  $\text{HNO}_3$  de un frasco al 63 %
- 20 % de HF de un frasco al 48 %

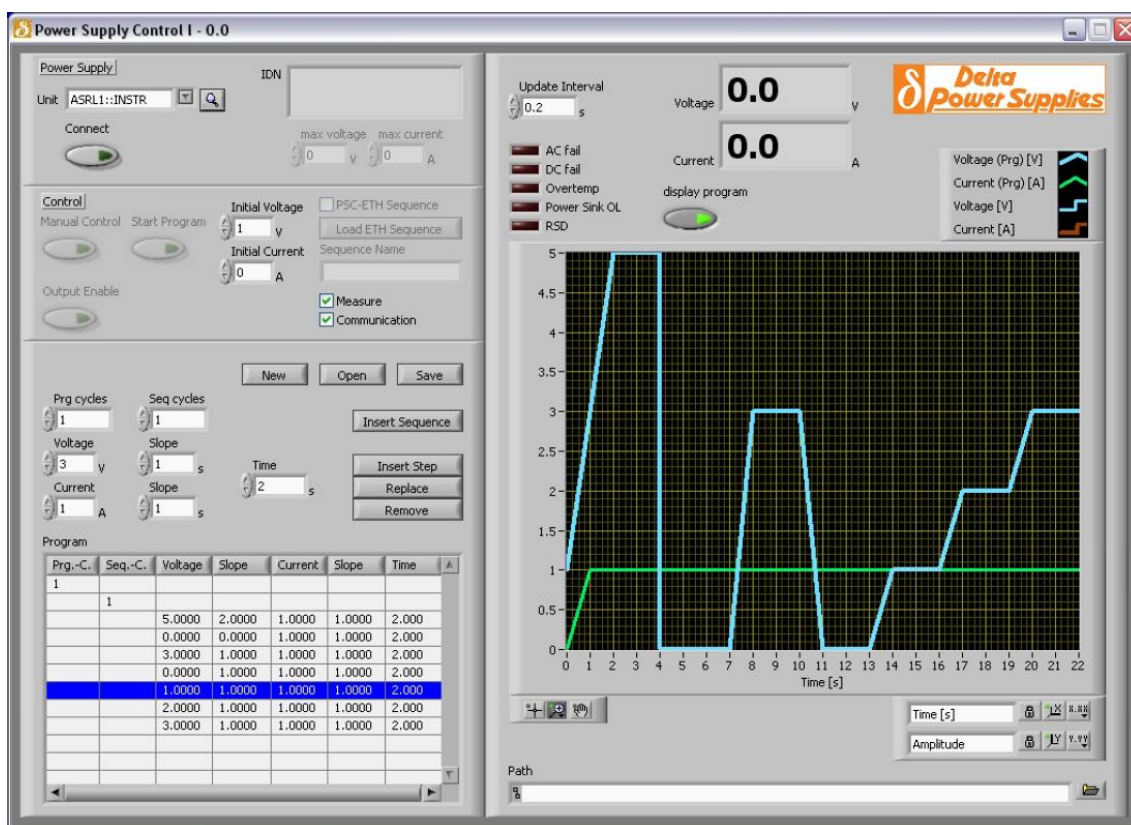
Los recipientes de ambas disoluciones han sido etiquetados, así como los recipientes donde se van a almacenar los desechos generados durante el anodizado.

### 2.4. MONTAJE EXPERIMENTAL

Para realizar el experimento, se debe tener a nuestra disposición:

- Una fuente de alimentación de la marca Delta Elektronika, modelo SM 400-AR-8 (Autoranging output), capaz de generar voltajes de hasta 400 V e intensidades de hasta 8 A.
- Un ordenador conectado a la fuente de alimentación, con un software de ordenador preparado específicamente para dicha fuente, desde el cual se puede regular de forma automatizada el proceso electroquímico, tanto de forma continua, como en forma de pulsos eléctricos. Además, es capaz de tomar datos de tiempo, voltaje e intensidad en los intervalos que se deseen determinar previamente. En la Figura 7 se muestra una captura de pantalla del software utilizado:

Figura 7: Software de la fuente de alimentación Delta Elektronika



- Un vaso de precipitados de plástico de unos 100 ml, donde se realizará la reacción de anodizado (para evitar riesgos de desgaste por el ataque del ácido en el vidrio). Además, se necesitarán unos cuantos vasos más de plástico, de 50 o 100 ml para el decapado, para el lavado de la muestra con carbonato de sodio y para sus posteriores lavados con agua destilada.
- Unas pinzas de sujeción y su respectivo soporte, las cuales sujetarán las pinzas eléctricas de la fuente de alimentación. De esta forma se pueden fijar a una altura determinada las pinzas eléctricas donde sujetarán tanto la muestra como la pieza que actuará de cátodo. Es es muy importante tener controlada dicha altura, ya que las pinzas no pueden tocar en ningún momento la disolución del electrolito, pues contaminarían la muestra y provocaría la corrosión de la pinza.
- Un agitador magnético, junto con el imán. Esto nos ayudará a mantener una pequeña agitación que evitará la acumulación de burbujas tanto en la muestra como en el cátodo. Además, permitirá una mejor transferencia de carga.
- Una lámina de acero inoxidable que hará de cátodo en la reacción de anodizado. Es muy importante a la hora del montaje tener en cuenta el significado del color de los cables: el cable negro debe sujetar el cátodo (acero inoxidable), y el cable rojo debe sujetar el ánodo o pieza a anodizar (muestra de titanio), ya que si no, se producirá una deposición de los componentes del acero inoxidable, como son el hierro, el níquel, etc. sobre la superficie de la muestra.

Una vez estando todo a punto, se procedería al desarrollo del experimento.

## 2.5. DESARROLLO EXPERIMENTAL: ANODIZADO

Para la realización del anodizado, previamente se debe realizar el decapado de la pieza para eliminar cualquier contaminante u óxido que se haya formado anteriormente.

Para ello, se sumerge una muestra en un vaso que contenga la disolución decapante, con cantidad suficiente para cubrir la pieza. En el caso del Ti-6Al-4V, las muestras se mantendrán sumergidas y agitando durante 1,5 minutos (90 segundos). En el caso del Ti-21Nb, las muestras son muy reactivas frente a la disolución decapante, por lo que con unos 10-15 segundos es suficiente. Este paso de decapado se realizará previamente al anodizado de cada muestra, y la disolución decapante se verterá al recipiente que vaya a contener dicha disolución desechada.

Tras ese tiempo, se lava la muestra con agua destilada, y se coloca en la pinza correspondiente (cable rojo), así como la lámina de acero inoxidable (cable negro). En ese tiempo, se introducirán los parámetros necesarios en el programa del ordenador, para realizar el anodizado deseado.

El motivo de usar el programa es simplemente para tomar datos de voltaje e intensidad, y para efectuar de forma automática los pulsos en los tiempos deseados. Sin embargo, este programa ha dado algunos problemas, ya que se paraba a medias de la experimentación. Por ello, como la idea principal es proporcionar un determinado voltaje de forma continua, se ha decidido usar la fuente de alimentación de forma manual, controlando uno mismo los parámetros a fijar. Para ello, hay que leer y entender un sencillo manual esquematizado en donde se explica los pasos a seguir, tal y como muestra la Figura 8:

**Figura 8: Manual de la fuente de alimentación Delta Elektronika**



### Puesta en funcionamiento con control manual:

1. Revisar que todo este conectado y convenientemente aislado.
2. Poner el interruptor principal en la posición (1). El panel de tensión y corriente marcarán 0, todos los LED estarán apagados a excepción de los situados encima de los reguladores de tensión y corriente. De no ser así consulta el manual.
3. Ajuste de las condiciones
  - a) Mantener pulsado el botón de ajustes (DISPLAY SETTINGS) y girar el regulador de tensión hasta que en el indicador marque la tensión deseada (max 400V).
  - b) Mantener pulsado el botón de ajustes (DISPLAY SETTINGS) y girar el regulador de corriente hasta que en el indicador marque la corriente deseada (max 8A).
4. Pulsar el botón de salida (OUTPUT ON/OFF), se iluminará el LED superior y la fuente suministrará la tensión y/o corriente previamente ajustadas, viéndose los mismos en los respectivos indicadores.
5. Pasado el tiempo estipulado, pulsar nuevamente el botón de salida (OUTPUT ON/OFF), se apagará el LED y los indicadores de tensión y corriente volverán a 0 en unos segundos.
6. Apagar la fuente poniendo el interruptor principal en la posición (0), en unos 15 seg. Se apagará completamente.
7. Recoge la fuente.

\\pulvimat5\Equipos\Fuente\_Alimentacion\_SM400AR8\Guia\_Rapida.pptx

Por último, tras estar todo colocado correctamente, se introducirán las muestras sujetas en el vaso donde se produzca la reacción de anodizado, bajando las pinzas de sujeción todo lo posible

para evitar un uso excesivo de electrolito. Por último, se añade el electrolito con mucho cuidado, evitando que la disolución entre en contacto con las pinzas metálicas, e inmediatamente se comenzará el anodizado pulsando el botón de salida de corriente (OUTPUT ON/OFF), esperando el tiempo necesario establecido por nosotros para que la reacción finalice.

## 2.6. LAVADO DE LAS MUESTRAS

Tras finalizar el tiempo estimado para el anodizado, se desconectará la fuente pulsando de nuevo el botón de salida de corriente para evitar el paso de corriente y, retirando el vaso que contiene el electrolito de forma rápida, se cogerá la muestra y, tras rociarle con un buen chorro de agua destilada, se limpiará correctamente la muestra. Para ello, se deben realizar los siguientes pasos:

- Paso 1: Sumergir la muestra en un vaso de precipitados con 25 ml de agua pura, agitando durante 15 seg.
- Paso 2: Sumergir la muestra en un vaso de precipitados con 25 ml de una disolución 0.25 M de carbonato de sodio monohidratado, agitando también durante 15 seg.
- Paso 3: Sumergir la muestra en un vaso de precipitados con 25 ml de agua pura, agitando durante otros 15 seg, para eliminar cualquier resto de carbonato o impureza.
- Paso 4: Introducir la muestra en un pequeño frasco lleno de etanol 96%, y meter dicho frasco en una máquina de lavado con ultrasonidos durante 5 minutos, como se muestra en la Figura 9.
- Paso 5: Secar la muestra con un secador de pelo y guardar en un sitio seguro y aislado del ambiente.

**Figura 9: Máquina de lavado por ultrasonido**



## **2.7. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS EN EL MICROSCOPIO**

Tras realizar todo el proceso experimental del anodizado, se procede a visualizar las muestras y poder comprobar si se han alcanzado los objetivos con éxito y tomar medidas de espesor de la capa de óxido y de los nanotubos.

Para ello, se utiliza, en primer lugar, un microscopio de tipo SEM o FESEM. Las principales diferencias entre ambos están en la precisión de las imágenes, donde se obtiene mucha más calidad y aumentos de visión en el caso del FESEM.

Son sistemas de microscopía electrónica con las que podemos obtener imágenes de calidad sobre superficies a unos aumentos de visión extraordinarios. De esta forma se puede comprobar si se ha conseguido obtener nanotubos, así como su tamaño de diámetro.

Si todo ha salido bien y se ha comprobado la existencia de nanotubos en la superficie, toca averiguar cuál es el espesor de la capa de óxido o la altura de los nanotubos. Con un microscopio de tipo FESEM no se puede, ya que las imágenes que se toman son sobre las superficies.

En este caso se utiliza un microscopio de tipo FIB. Es un sistema de microscopía electrónica en la cual se puede girar la muestra en el ángulo que se desee. Además, tiene integrado un cañón de galio, con el que se puede agujerear la muestra atacándola con iones de galio en el lugar exacto y con la geometría y profundidad que se desee.

De esta forma, si se inclina la muestra al ángulo que se crea conveniente, se puede obtener medidas de espesor de la capa formada, teniendo en cuenta el ángulo a la hora de realizar los cálculos pertinentes.

## **CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **3.1. RESULTADOS DE TI-6AL-4V EN PULIDO DE 500**

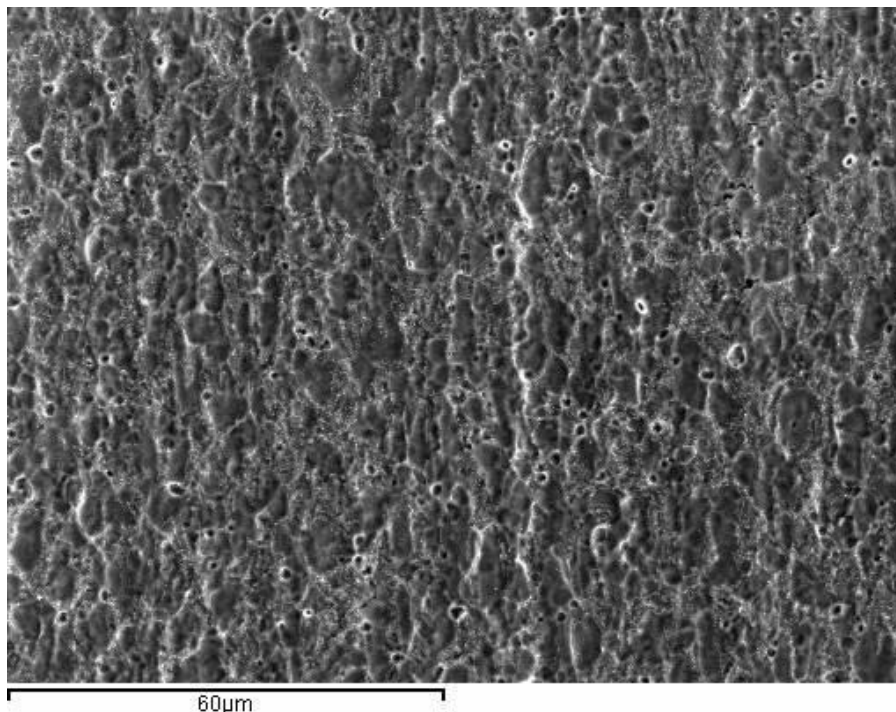
#### **3.1.1. Resultados en electrolito con citrato sódico/ácido cítrico**

En primer lugar, se comenzó a hacer pruebas con las muestras de Ti-6Al-4V, realizando el experimento con el electrolito que contiene citrato sódico/ácido cítrico, pensando que sería mejor una disolución con un pH menor que facilitara una construcción más lenta, pero más compacta.

Se tomó el voltaje como primer parámetro a tener en cuenta, dejando fijos los parámetros de grado de pulido (500) y tiempo (1h), realizando experimentaciones a 15, 25 y 35 V. Tras realizar el anodizado de las muestras, se analizarán utilizando un microscopio de tipo SEM o FESEM, donde se tomarán las imágenes que se deseen a distintos aumentos.

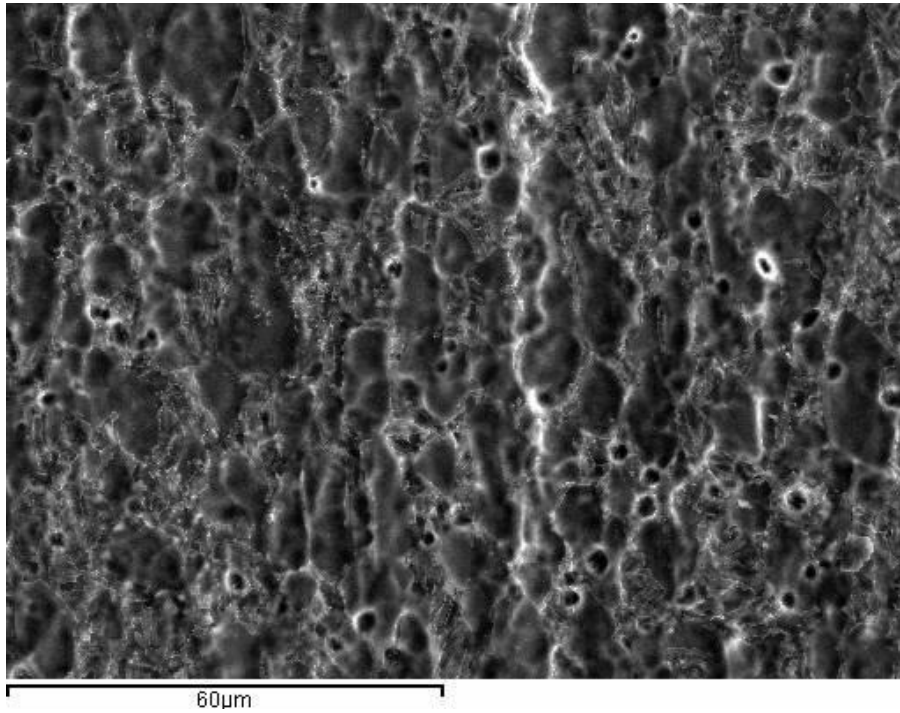
Las imágenes tomadas por el microscopio se recogen en las Figuras 10 a 12:

**Figura 10: Superficie de Ti-6Al-4V tras anodizado a 15 V-1 hora**

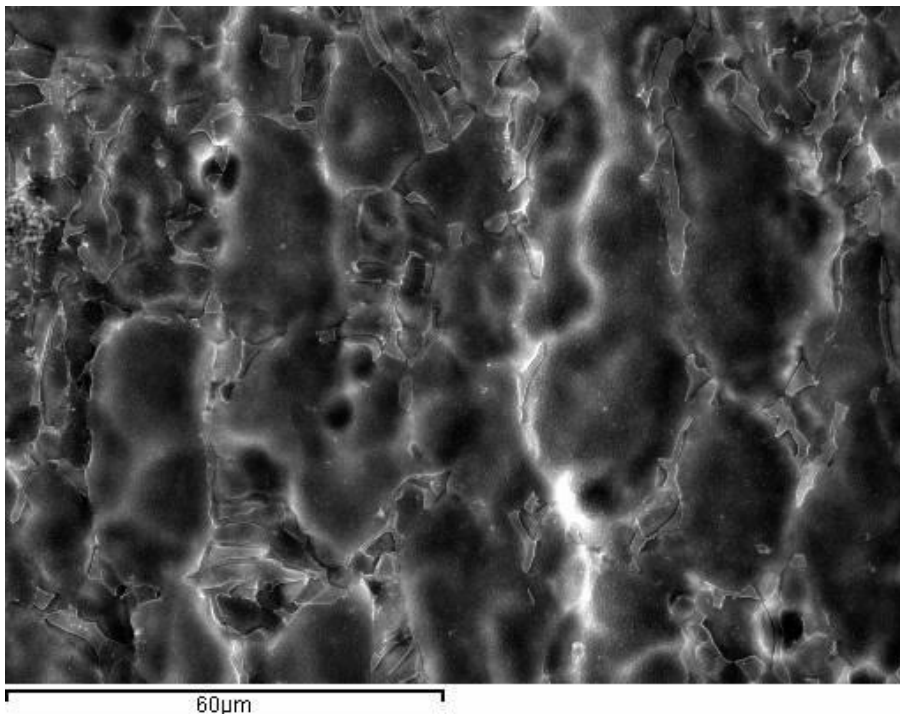




**Figura 11: Superficie de Ti-6Al-4V tras anodizado a 25 V-1 hora**

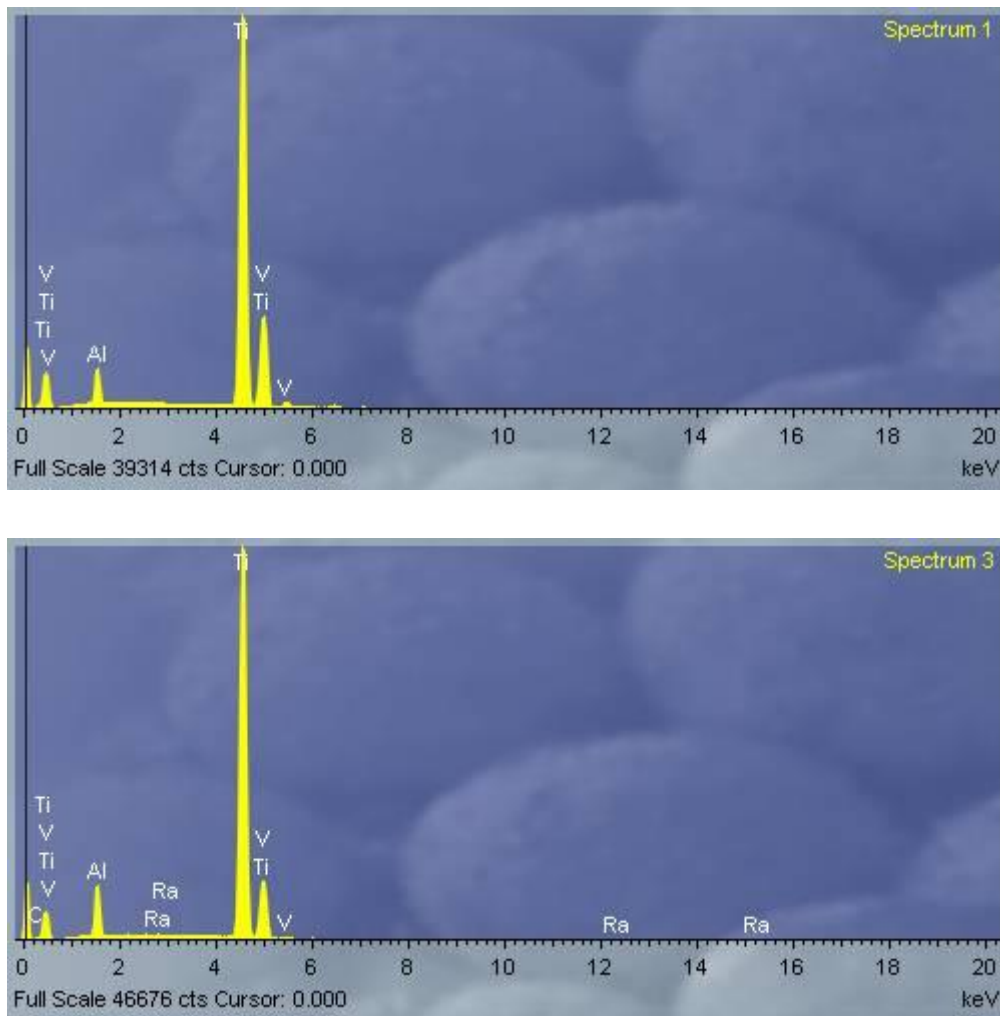


**Figura 12: Superficie de Ti-6Al-4V tras anodizado a 35 V-1 hora**



Sin embargo, como se puede observar en las imágenes anteriores, no han salido para nada los nanotubos, así como tampoco existe indicio de formación de ninguna capa de óxido, según se muestra en el análisis de composición de la superficie de la Figura 13, donde no aparece en ningún momento el oxígeno:

**Figura 13: Composición de la superficie tras el anodizado del Ti-6Al-4V**



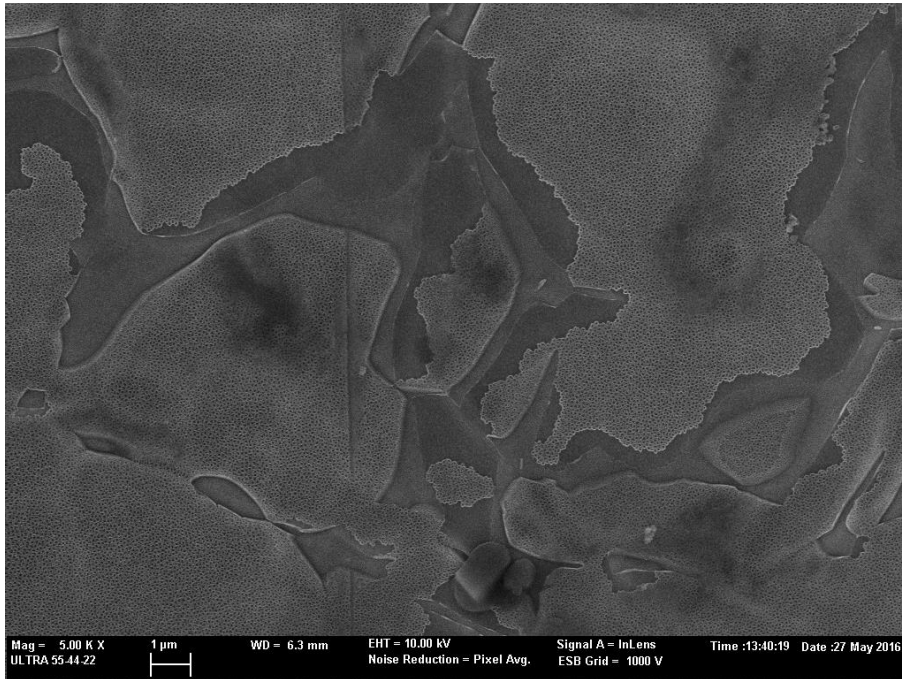
Esto ha llevado a pensar que este electrolito no es válido, ya que disuelve el óxido formado; tal vez por la excesiva lentitud de su formación, que provoca una velocidad de disolución mayor que la de su creación.

### 3.1.2 Resultados en electrolito sin citrato sódico/ácido cítrico

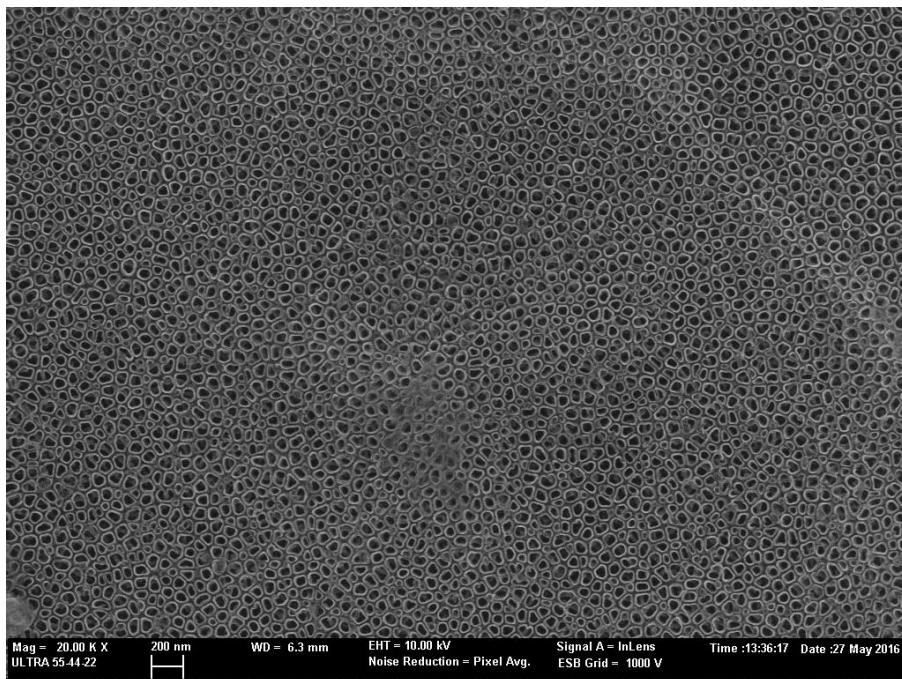
Por ello, se decidió tomar la decisión de cambiar la composición del electrolito, creando una disolución sin citrato sódico/ácido cítrico, como se ha descrito más arriba en el apartado de "Preparación de las disoluciones".

Esta disolución presenta un pH mayor, por lo que debe ser más agresivo frente a la reacción de anodizado. Efectivamente, se puede ver en las Figuras 14 a 21, como en función de los voltajes, se obtienen diferentes resultados bastante favorables en cuanto a la creación de nanotubos.

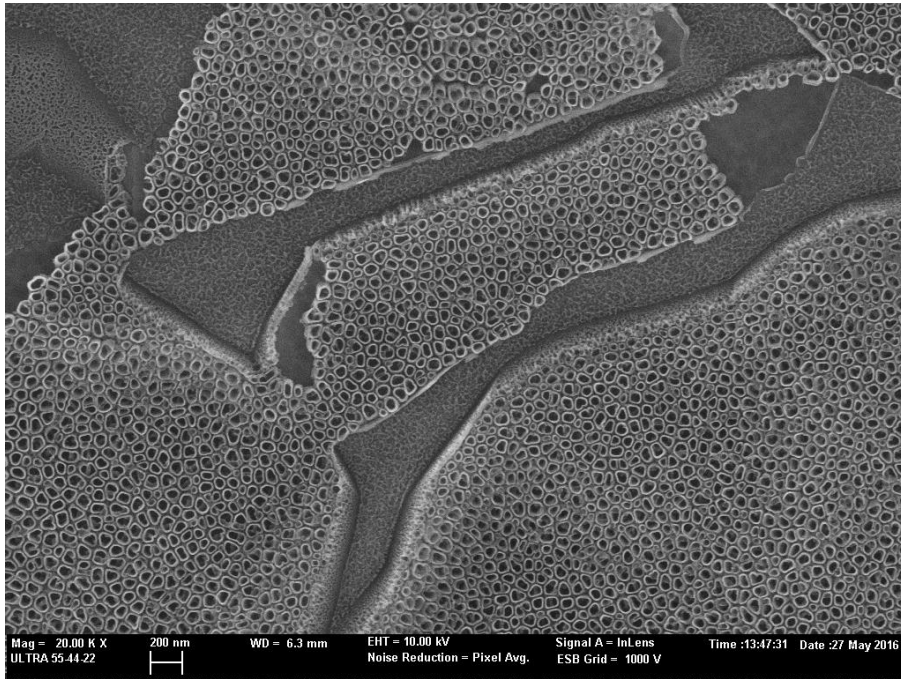
**Figura 14: Superficie de Ti-6Al-4V tras anodizado a 15 V-1 hora**



**Figura 15: Superficie aumentada de Ti-6Al-4V tras anodizado a 15 V-1 hora**



**Figura 16: Bordes de grano de Ti-6Al-4V tras anodizado a 15 V-1 hora**



**Figura 17: Bordes de grano de Ti-6Al-4V tras anodizado a 15 V-1 hora**

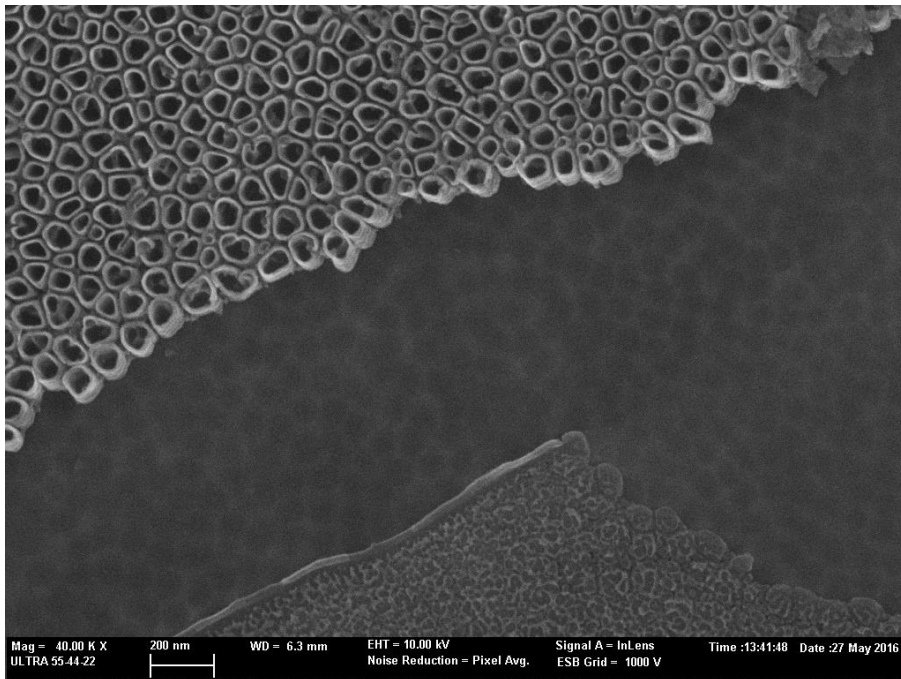


Figura 18: Superficie de Ti-6Al-4V tras anodizado a 35 V-1 hora

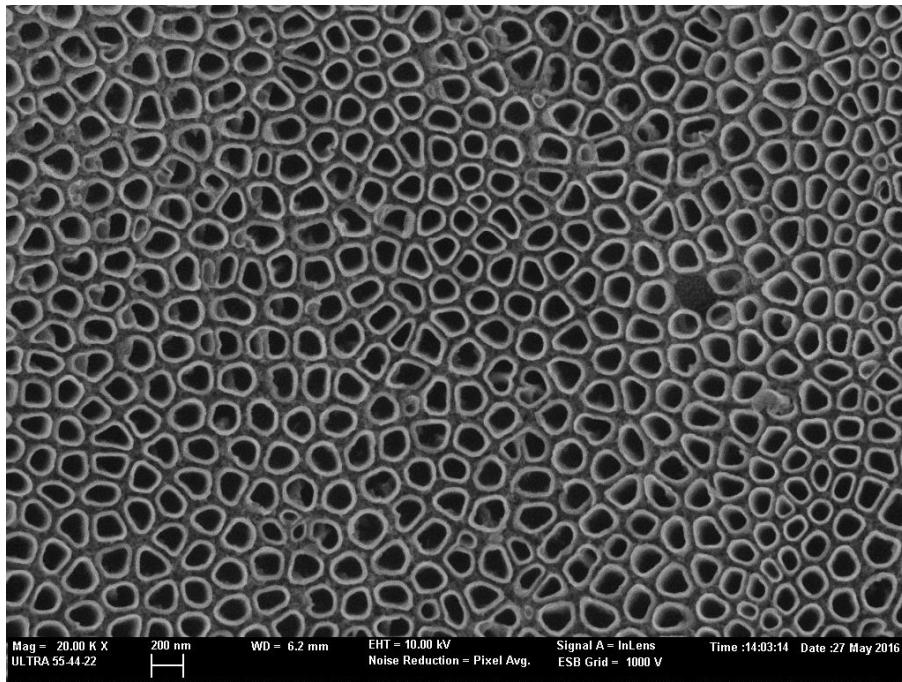


Figura 19: Superficie aumentada de Ti-6Al-4V tras anodizado a 35 V-1 hora

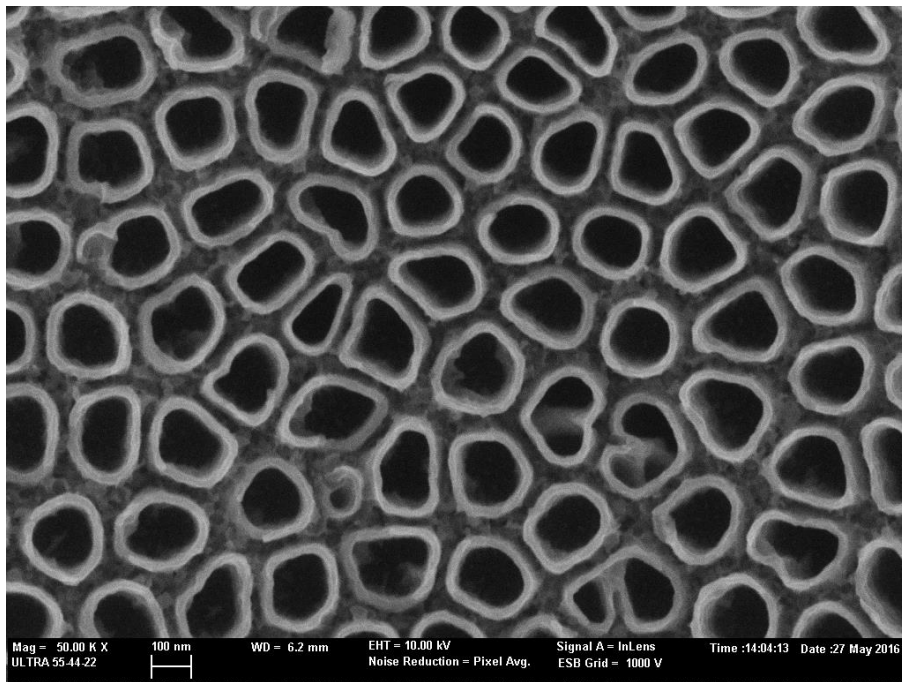


Figura 20: Diámetro de nanotubos de Ti-6Al-4V tras anodizado a 35 V-1 hora

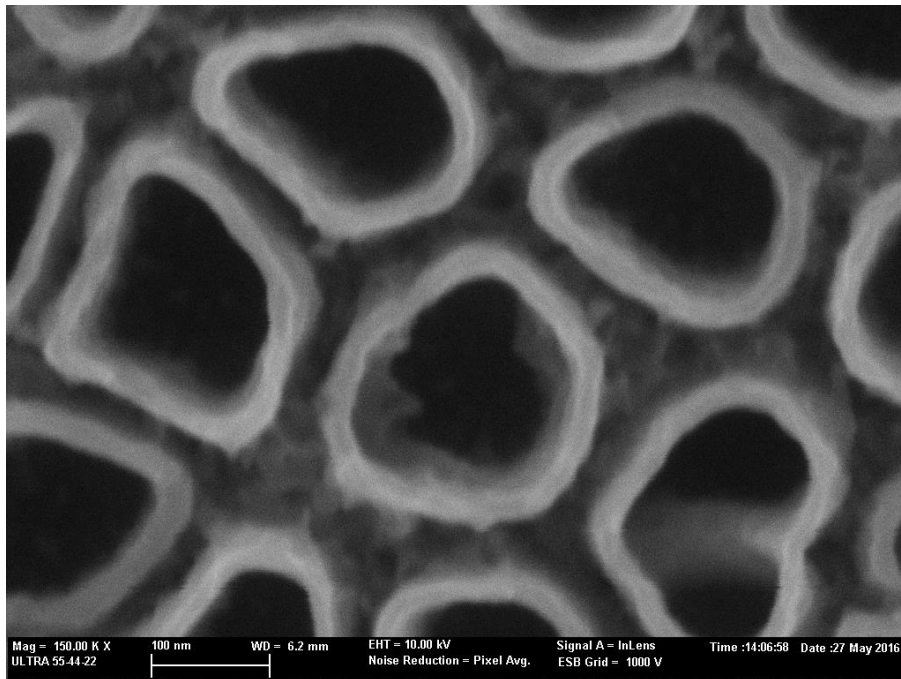
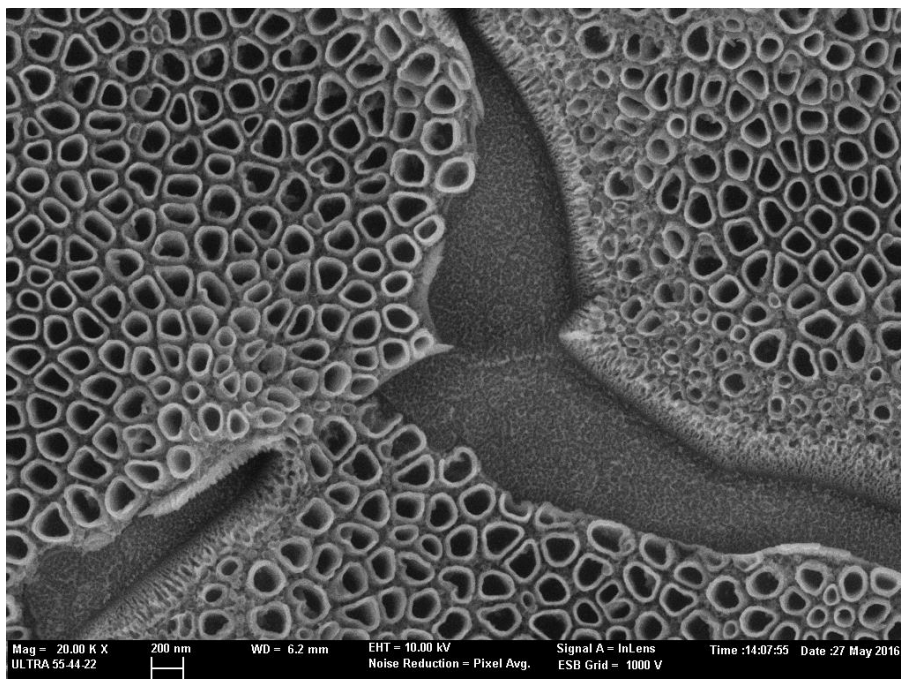
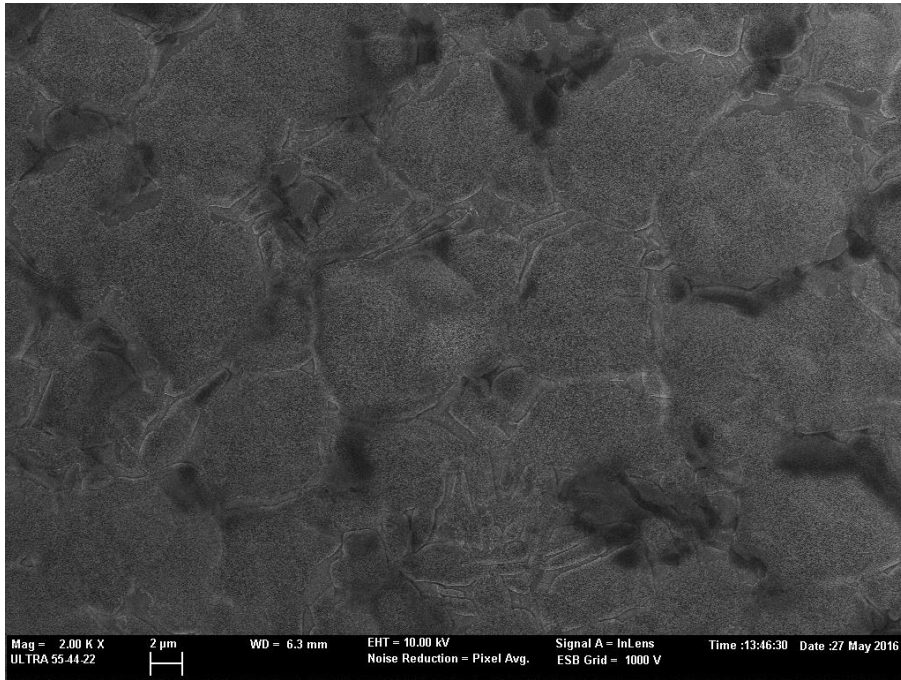


Figura 21: Bordos de grano de Ti-6Al-4V tras anodizado a 35 V-1 hora

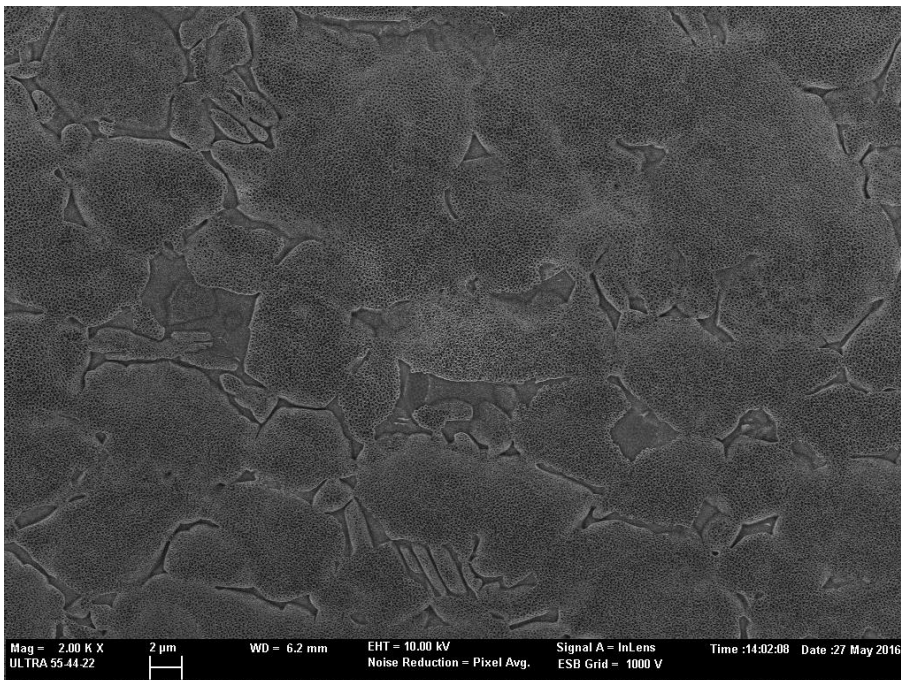


Es llamativo comprobar como los nanotubos se agrupan en los distintos granos que componen las muestras de la aleación, y como en los bordes de grano no es posible la formación de nanotubos. Esto es posible que suceda por la acumulación de tensiones entre los granos, que provoca inestabilidad en dichos bordes, como se muestra en las Figuras 22 y 23:

**Figura 22: Superficie granular de Ti-6Al-4V tras anodizado a 15 V-1 hora**



**Figura 23: Superficie granular de Ti-6Al-4V tras anodizado a 35 V-1 hora**

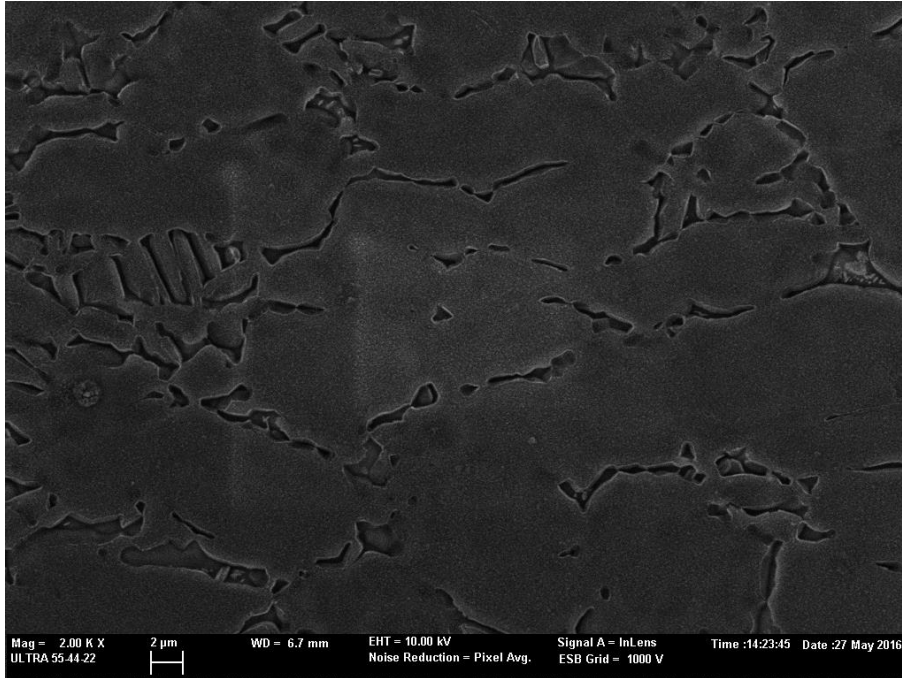


Aparte de los voltajes mencionados anteriormente, se decidió probar el efecto que tiene aplicar un voltaje más elevado en menor tiempo, para mostrar que tipo de estructuras se han creado y analizar la excesiva esponjosidad de la capa de óxido creada.

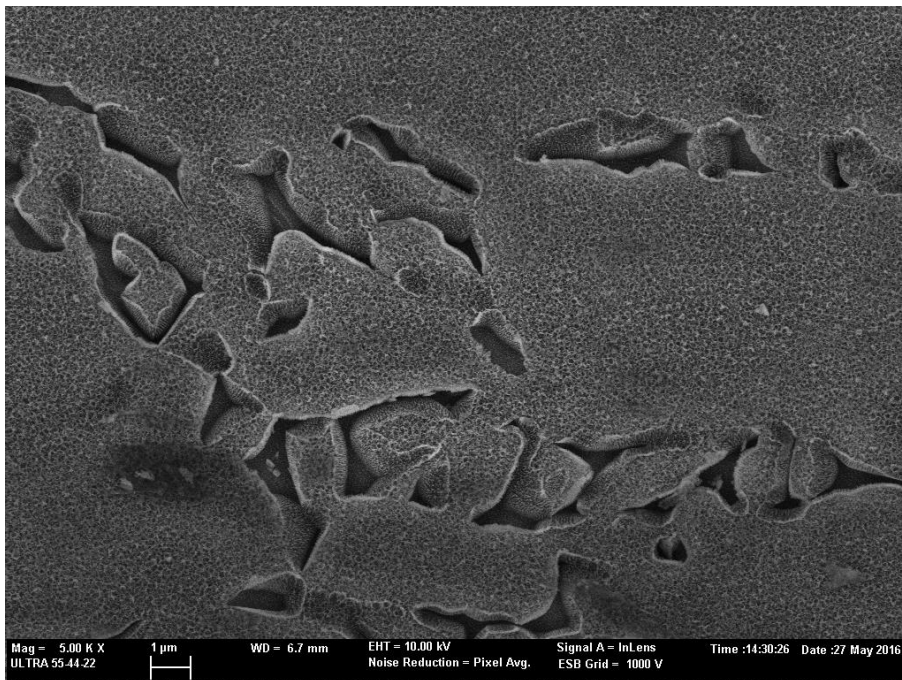
Para ello, se aplicó un potencial de 70 V, durante 15 y 30 minutos, ya que además, pasados esos 30 minutos, se observaban efectos extraños durante la reacción, como la aparición y

desprendimiento de una gran cantidad de burbujas, como si de una pastilla efervescente se tratara, lo cual no es algo normal en una reacción de este tipo. En las Figuras 24 a 31 podemos ver las consecuencias de aplicar un voltaje tan alto:

**Figura 24: Superficie de Ti-6Al-4V tras anodizado a 70 V-15 minutos**

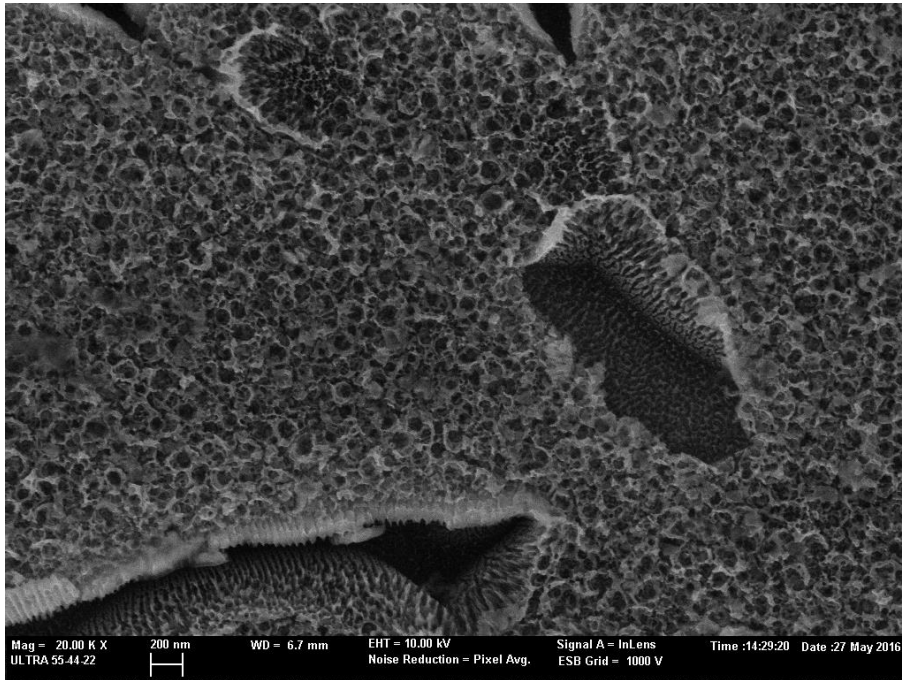


**Figura 25: Superficie de Ti-6Al-4V tras anodizado a 70 V-15 minutos**

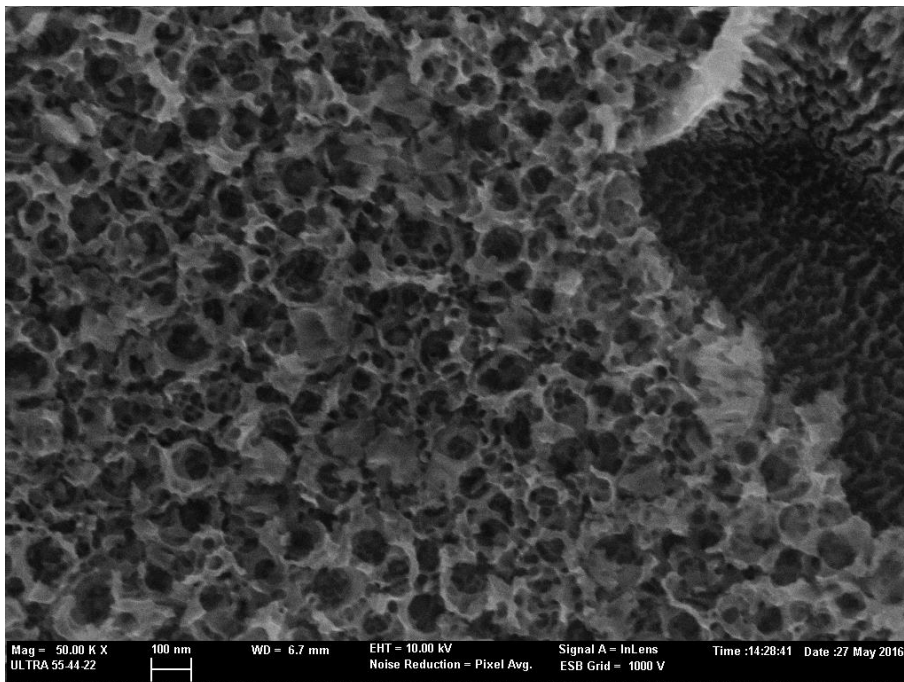




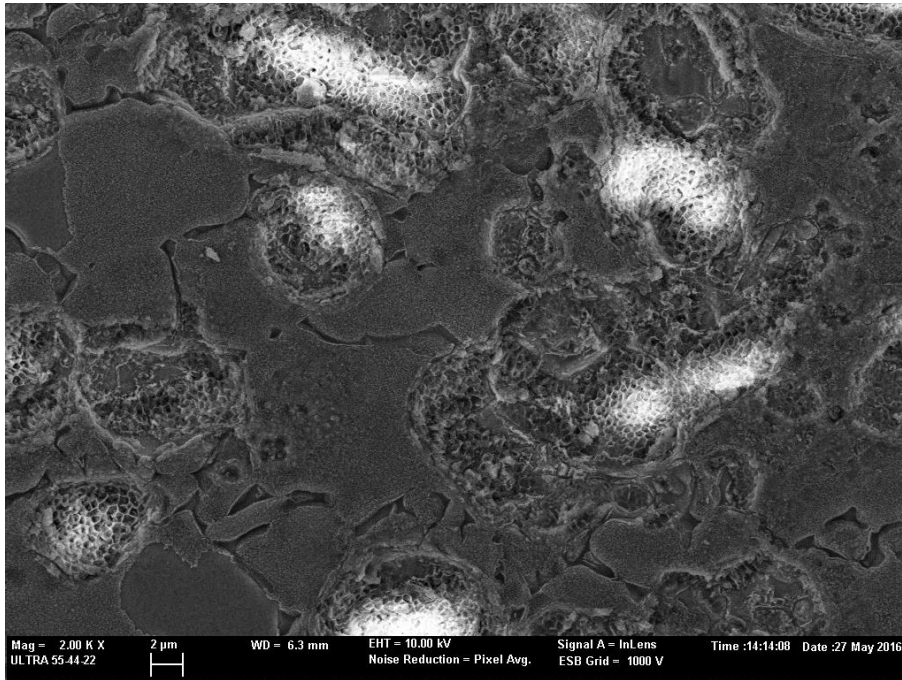
**Figura 26: Superficie aumentada de Ti-6Al-4V tras anodizado a 70 V-15 minutos**



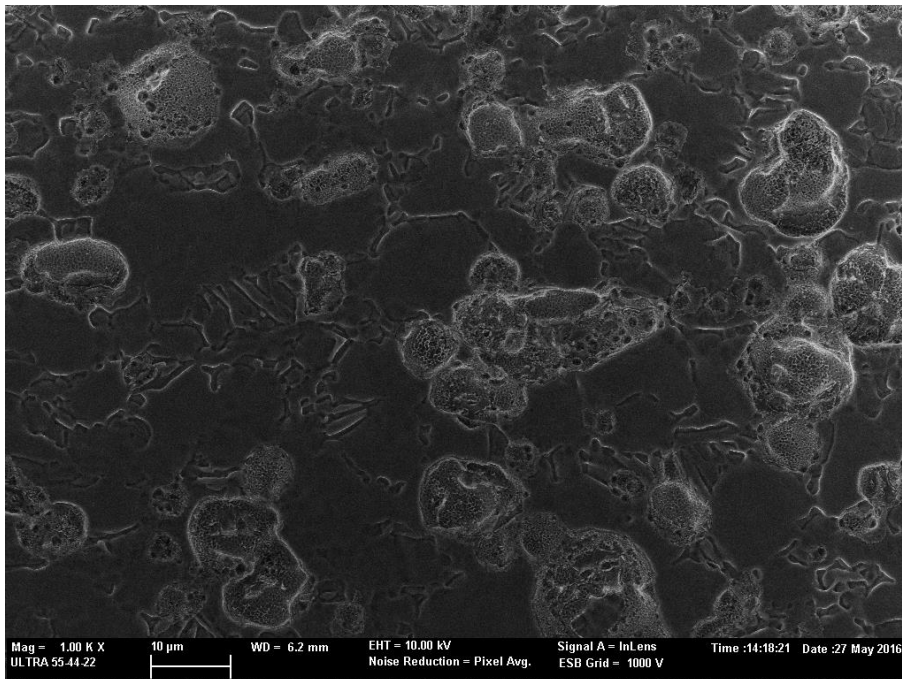
**Figura 27: Cavidades formadas en Ti-6Al-4V tras anodizado a 70 V-15 minutos**



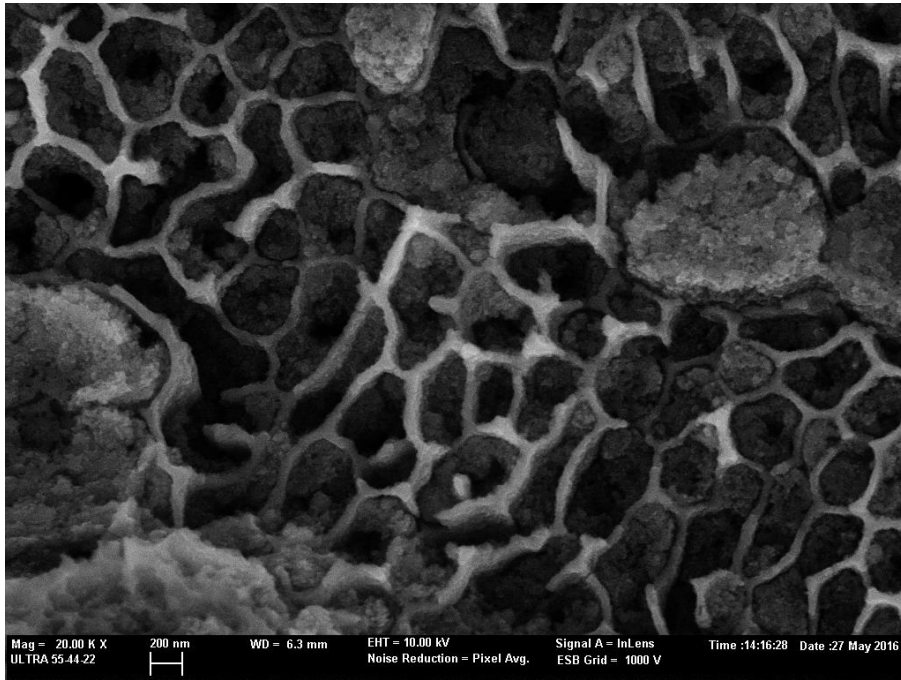
**Figura 28: Superficie de Ti-6Al-4V tras anodizado a 70 V-30 minutos**



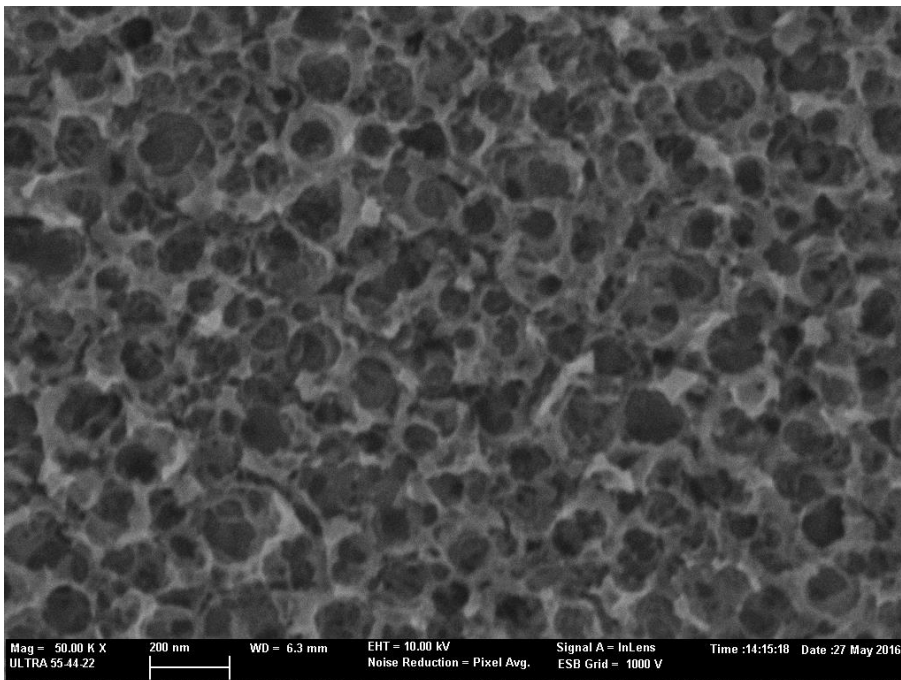
**Figura 29: Superficie de Ti-6Al-4V tras anodizado a 70 V-30 minutos**



**Figura 30: Cavidades formadas en Ti-6Al-4V tras anodizado a 70 V-30 minutos**



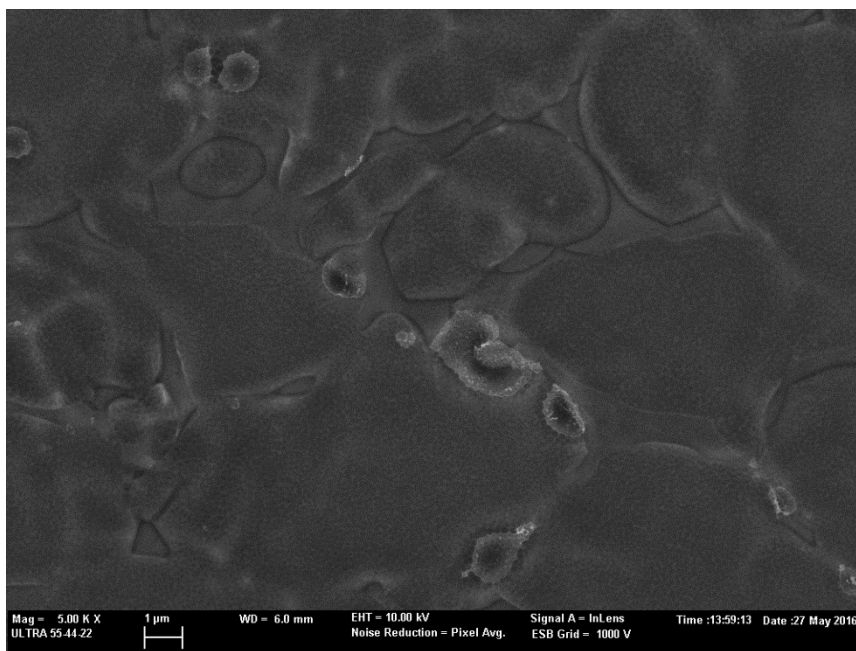
**Figura 31: Cavidades formadas en Ti-6Al-4V tras anodizado a 70 V-30 minutos**



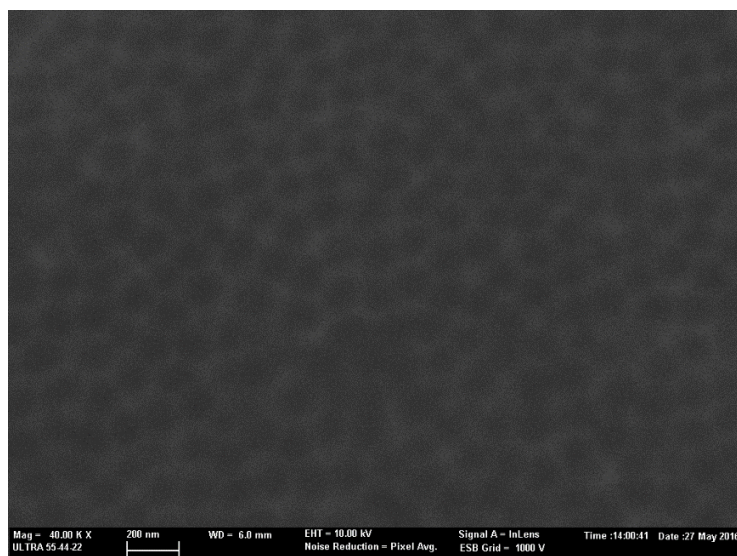
Se puede comprobar que son unas estructuras bastante llamativas, como si se tratase de esponjas marinas, lo cual también tienen un importante interés, aunque no es ese el objetivo de este trabajo.

En cuanto a la experimentación realizada a 25 voltios, no se sabe cuál fue el fallo exactamente, pero se puede deducir, en función de la evolución de la intensidad durante el experimento, que, o bien no hacía buen contacto entre las pinzas, lo cual provocaba una pésima conducción de la electricidad, o bien, es posible que una excesiva creación de nanotubos impidiera el paso de la corriente y esto provocara la disolución de dichos nanotubos. En cualquier caso, cabe destacar que si se puede observar en la Figura 32 y 33 la aparición de “huellas” de nanotubos en la superficie, por lo que indica que se han creado o estaban a punto de crearse.

**Figura 32: Superficie de Ti-6Al-4V tras anodizado a 25 V**



**Figura 33: Superficie de Ti-6Al-4V tras anodizado a 25 V**



### 3.2. RESULTADOS DE TI-21NB EN PULIDO DE 500

Conociendo ya el efecto que tiene el electrolito y los distintos voltajes en las muestras de Ti-6Al-4V, se decidió probar esos efectos en las muestras de Ti-21Nb. Puesto que la mayor cantidad de nanotubos se ha obtenido en la muestra de 35 V, se ha tomado este valor de voltaje para realizar el anodizado en este material.

Sin embargo, siendo desconocedor del efecto y velocidad de reacción que existe durante el decapado, la idea primera era mantener la muestra sumergida durante 90 segundos. Sin embargo, apenas se pudo mantener 60 segundos, ya que la muestra se volvió negra a causa de la corrosión excesiva del metal. Tras comprobar esto, se decidió realizar dos anodizados, uno con esta muestra, y otro con una muestra similar, pero con un anodizado de unos 15 segundos, las cuales podemos comprobar en las Figuras 34 a 42:

**Figura 34: Superficie de Ti-21Nb tras anodizado a 35 V y 60 segundos de decapado**

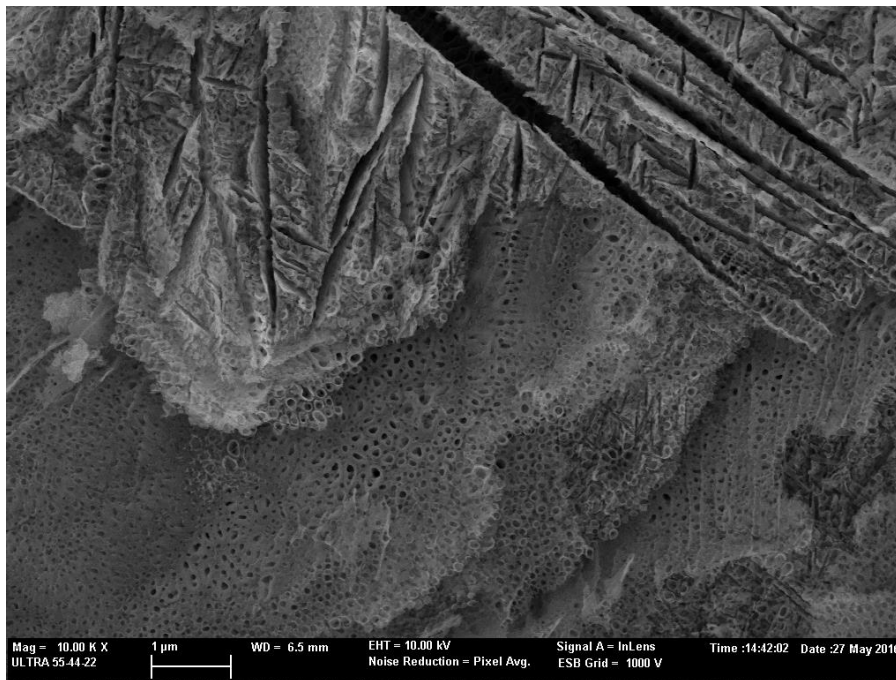


Figura 35: Superficie de Ti-21Nb tras anodizado a 35 V y 60 segundos de decapado

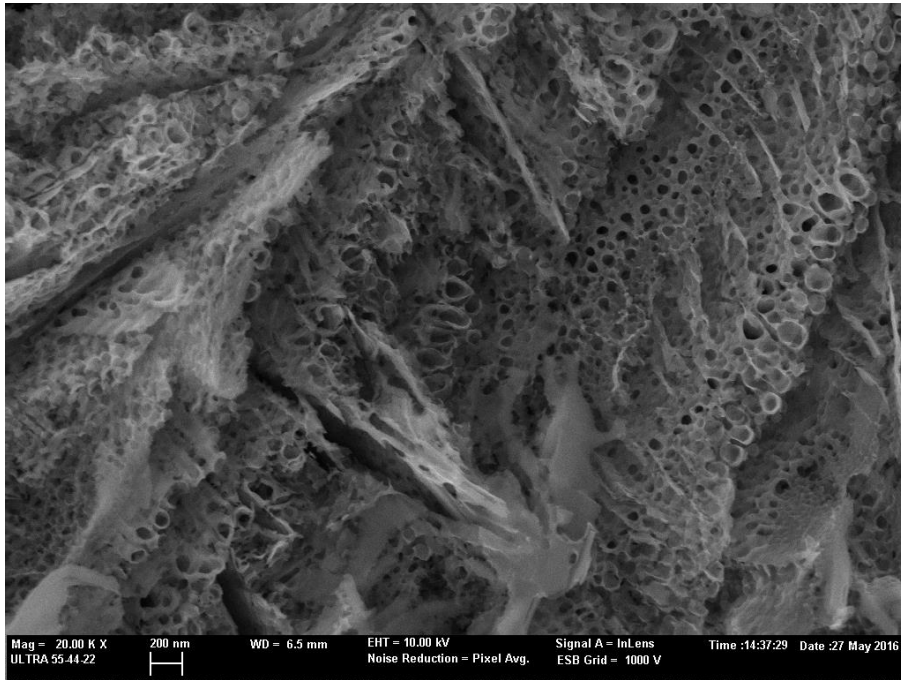
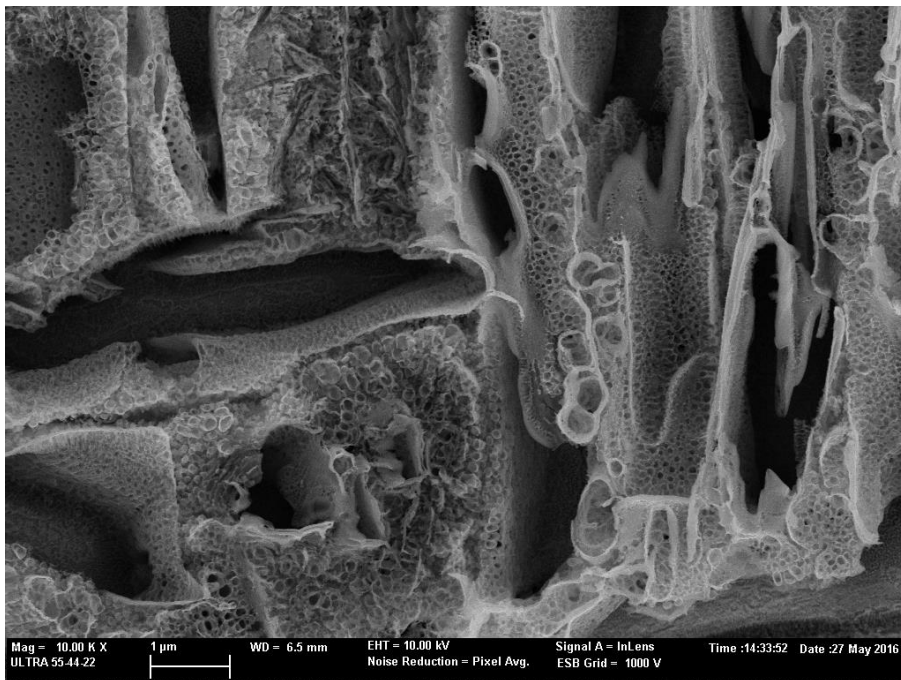
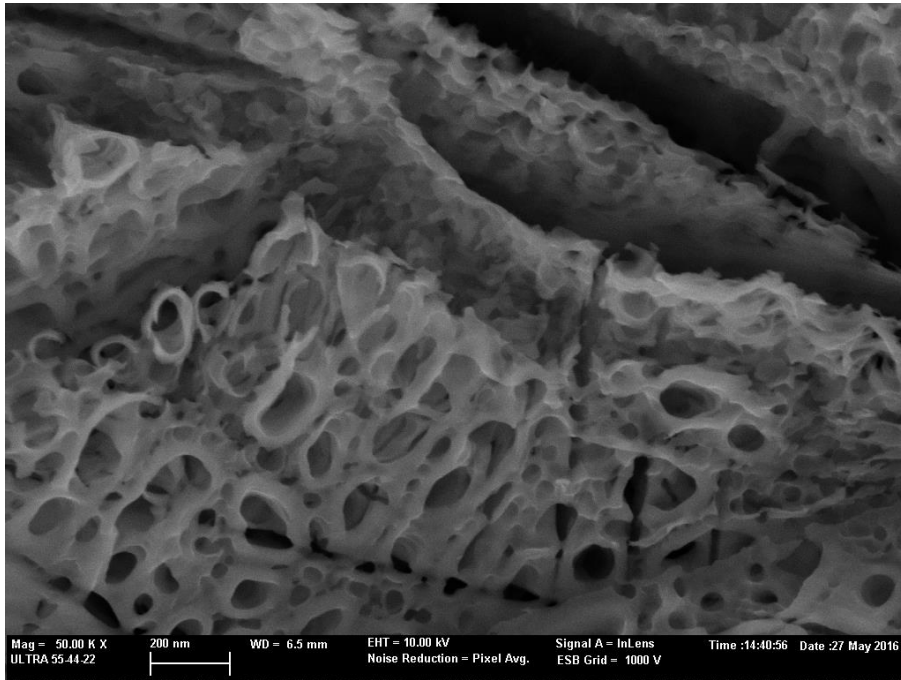


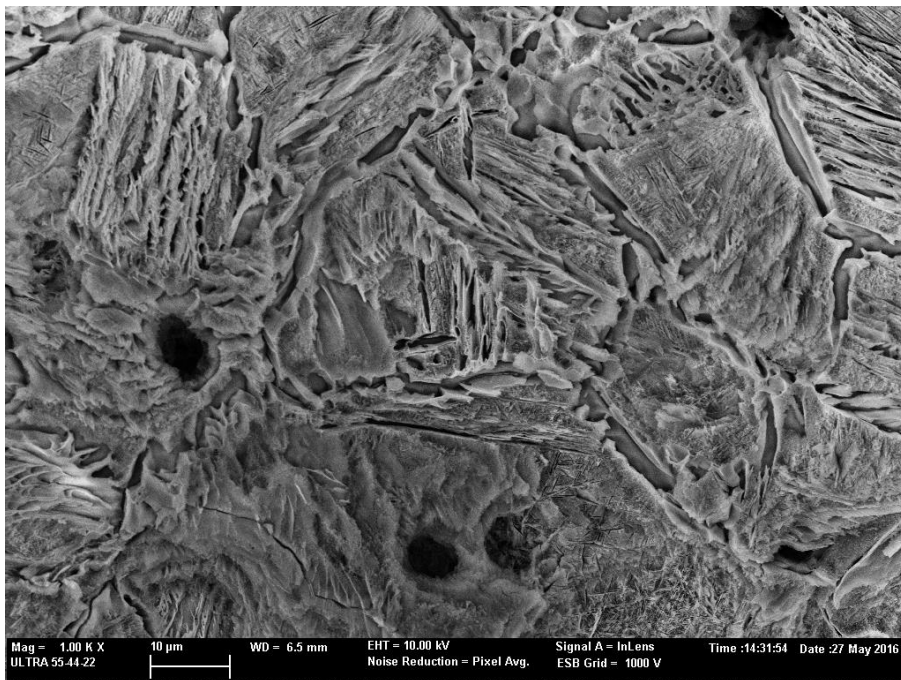
Figura 36: Superficie de Ti-21Nb tras anodizado a 35 V y 60 segundos de decapado



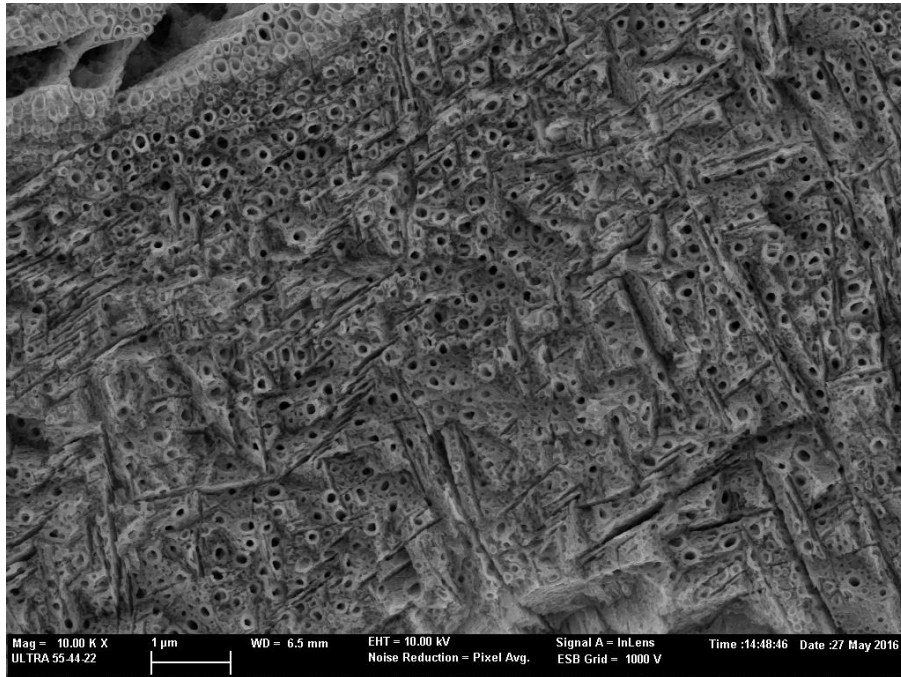
**Figura 37: Superficie ampliada de Ti-21Nb tras anodizado a 35 V y 60 segundos de decaído**



**Figura 38: Superficie granular de Ti-21Nb tras anodizado a 35 V y 60 segundos de decaído**



**Figura 39: Superficie de Ti-21Nb tras anodizado a 35 V y 15 segundos de decapado**



**Figura 40: Superficie ampliada de Ti-21Nb tras anodizado a 35 V y 15 segundos de decapado**

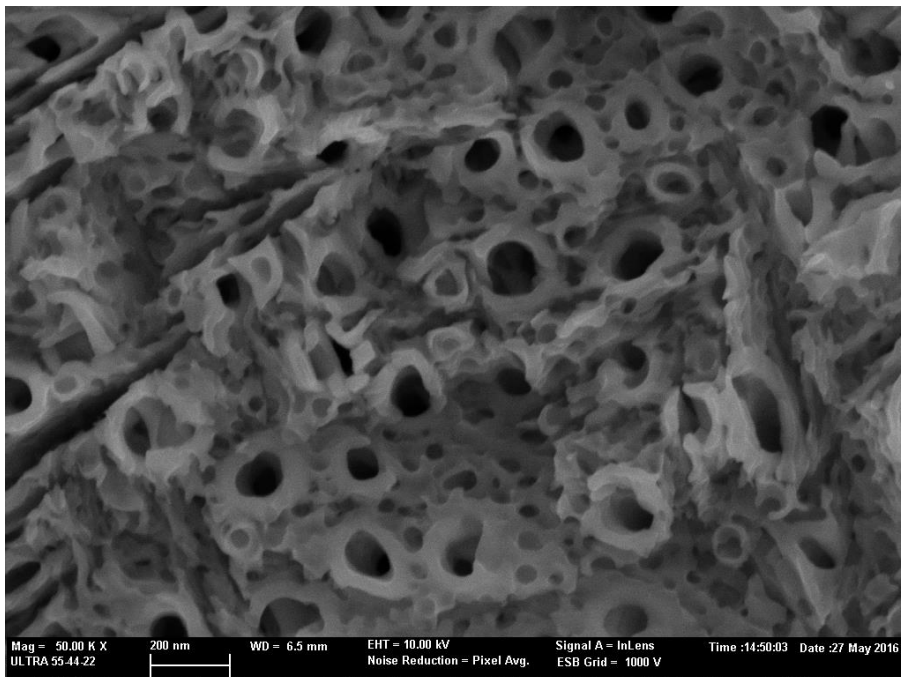




Figura 41: Superficie granular de Ti-21Nb tras anodizado a 35 V y 15 segundos de decapado

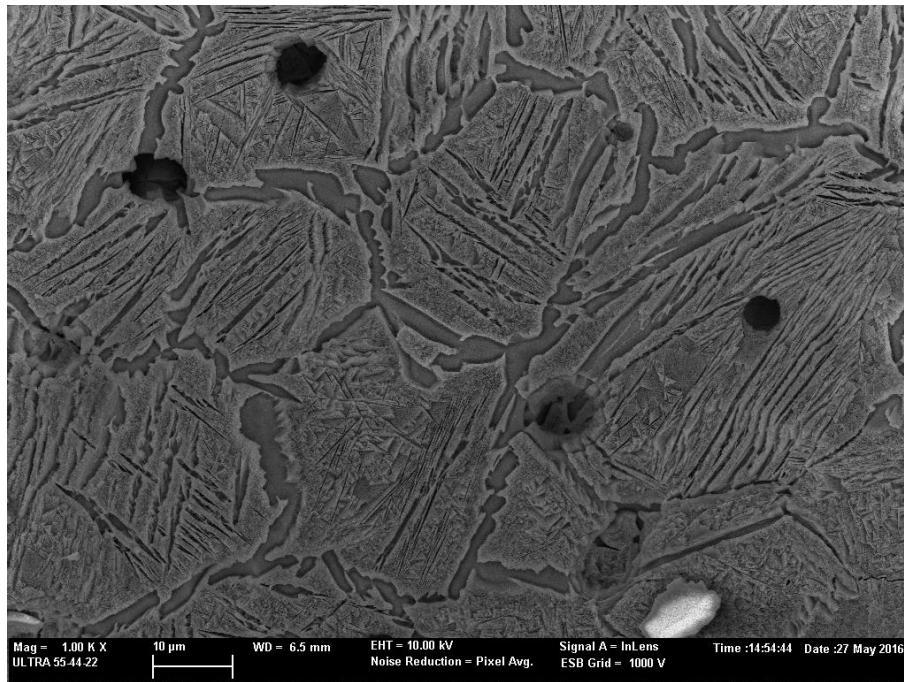
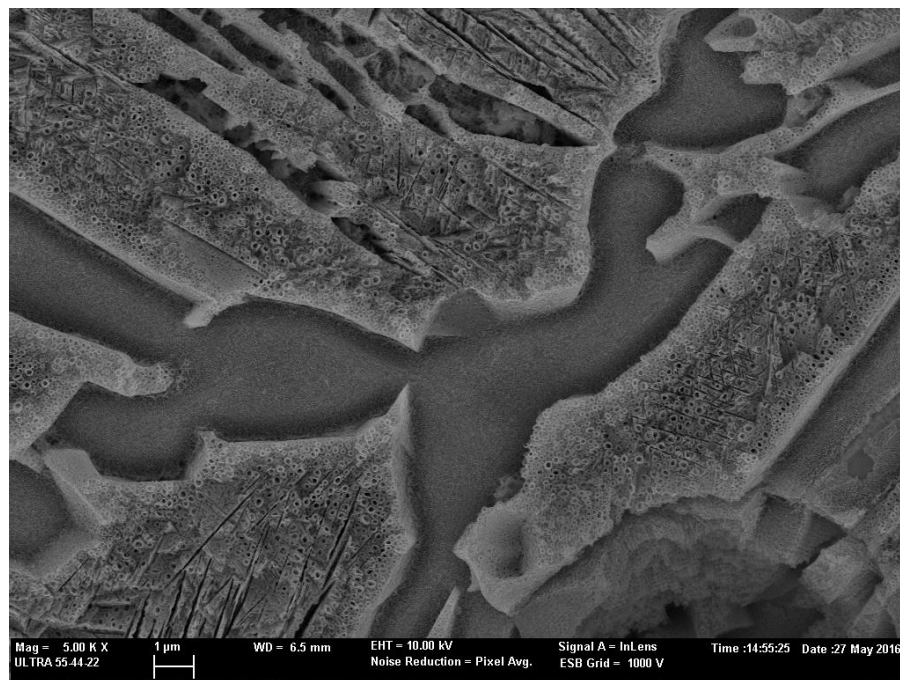


Figura 42: Bordos de grano de Ti-21Nb tras anodizado a 35 V y 15 segundos de decapado



En primer lugar, si observamos estas imágenes, podemos comprobar que se ha logrado la creación de nanotubos en la superficie, aunque en una proporción mucho menor que en el Ti-6Al-4V, debido a la combinación del titanio y el niobio. Si detallamos un poco más, podemos ver diferencia entre la muestra de 60 segundos de decapado frente al de 15, tanto en su superficie, donde difieren bastante en cuanto a la rugosidad, como en la creación de nanotubos, donde se produce de forma más regular y consistente en el decapado de menor tiempo, como se suponía.

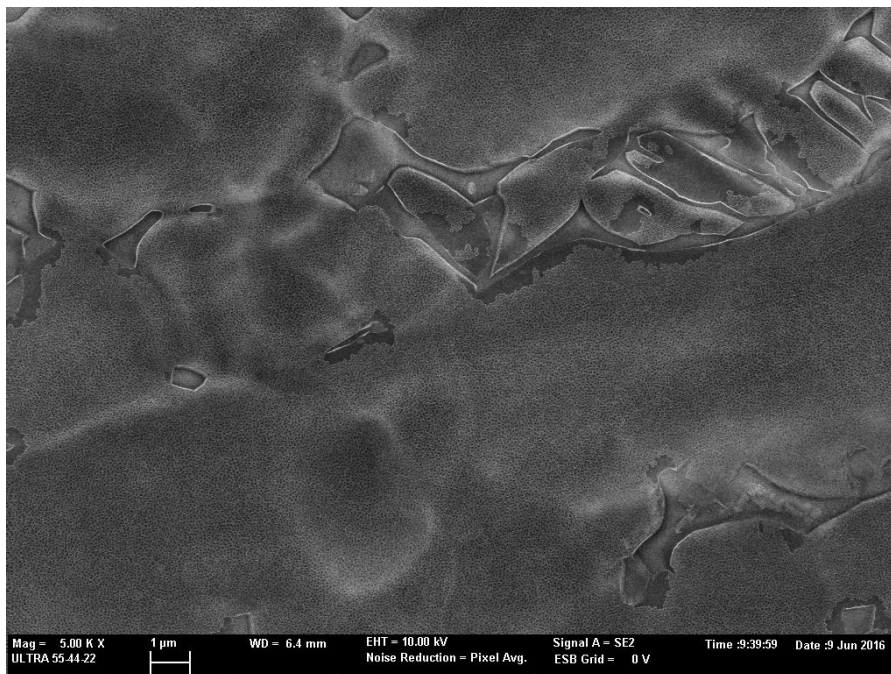
También podemos fijarnos en que, como ocurre con la aleación Ti-6Al-4V, los nanotubos y la superficie en general se agrupa en granos de metal, limitados por los bordes de grano que poseen una estructura diferente.

Además, como era de esperar, se puede observar una superficie demasiado irregular y rugosa, ya que se trata de un material muy poroso, algo que se puede ver a simple vista, en comparación al Ti-6Al-4V. Esto nos lleva a pensar que es necesario ajustar otros parámetros, como puede ser el grado de pulido o el tiempo.

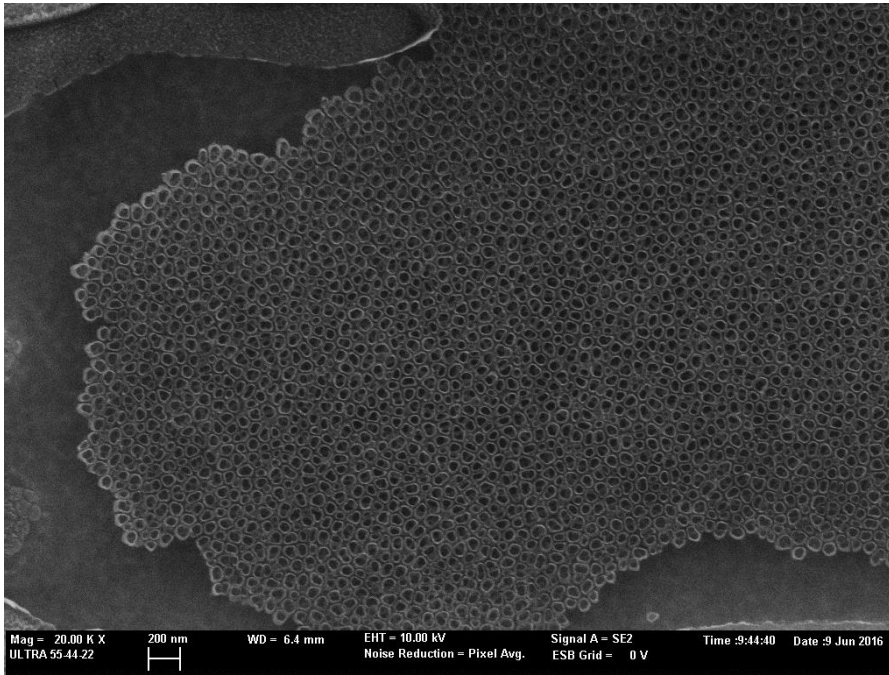
### 3.3. RESULTADOS DE TI-6AL-4V EN PULIDO DE 1000

Tras probar con un pulido de 500, se decide realizar las mismas experimentaciones, pero con un pulido de 1000, más fino que el anterior, para comprobar si el estado de la superficie puede afectar al crecimiento de nanotubos. Para ello, se volverá a recurrir al microscopio FESEM, donde se obtienen las siguientes imágenes (Figuras 43 a 48):

**Figura 43: Superficie de Ti-6Al-4V tras anodizado a 15 V-1 hora**



**Figura 44: Superficie de Ti-6Al-4V tras anodizado a 15 V-1 hora**



**Figura 45: Superficie ampliada de Ti-6Al-4V tras anodizado a 15 V-1 hora**

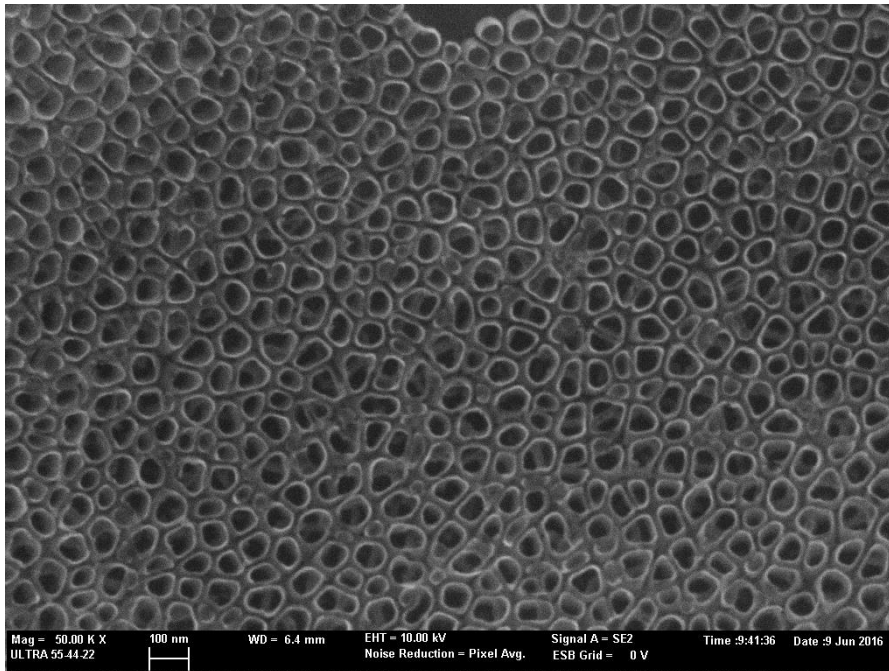


Figura 46: Superficie de Ti-6Al-4V tras anodizado a 25 V-1 hora

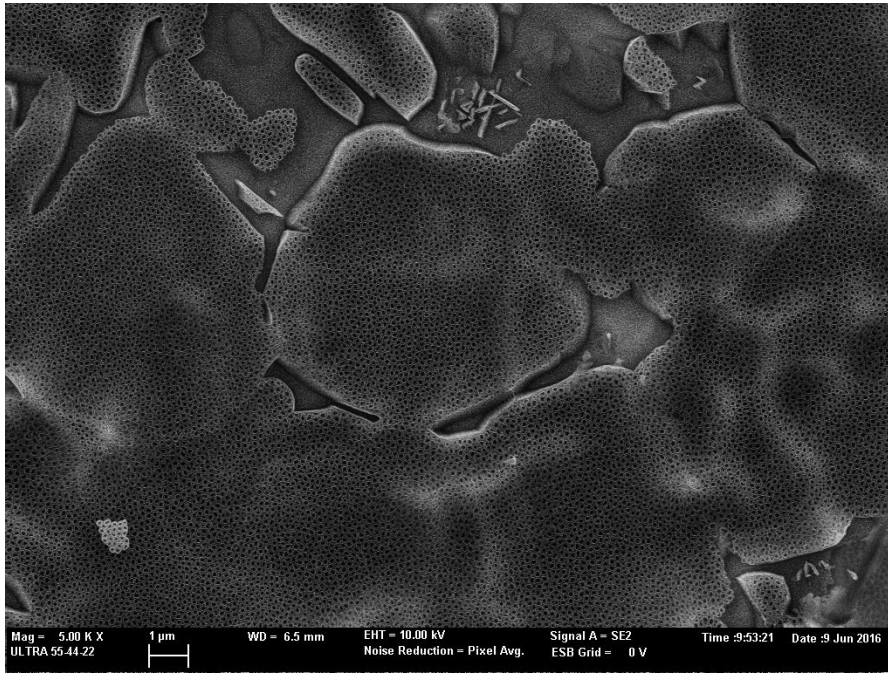
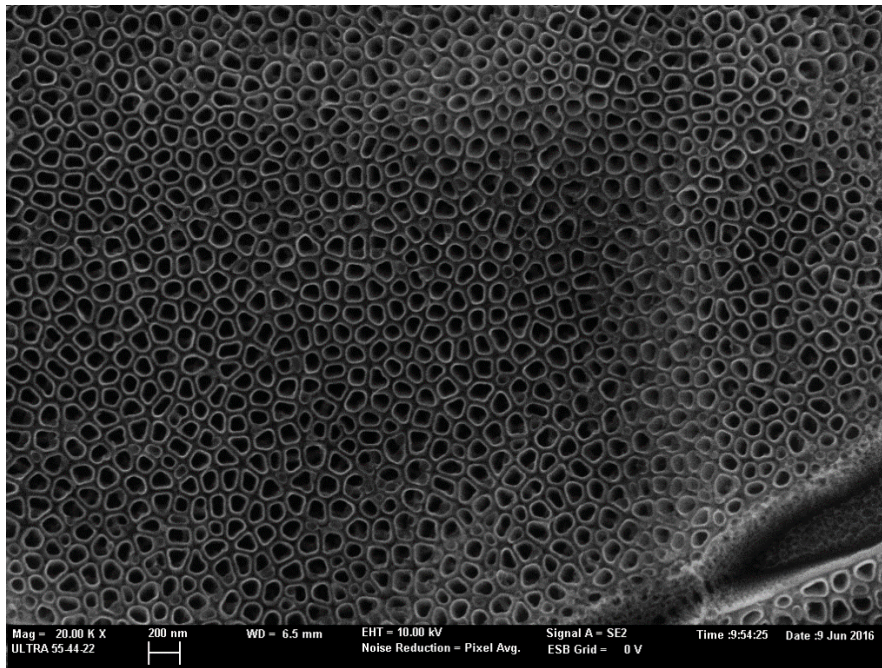
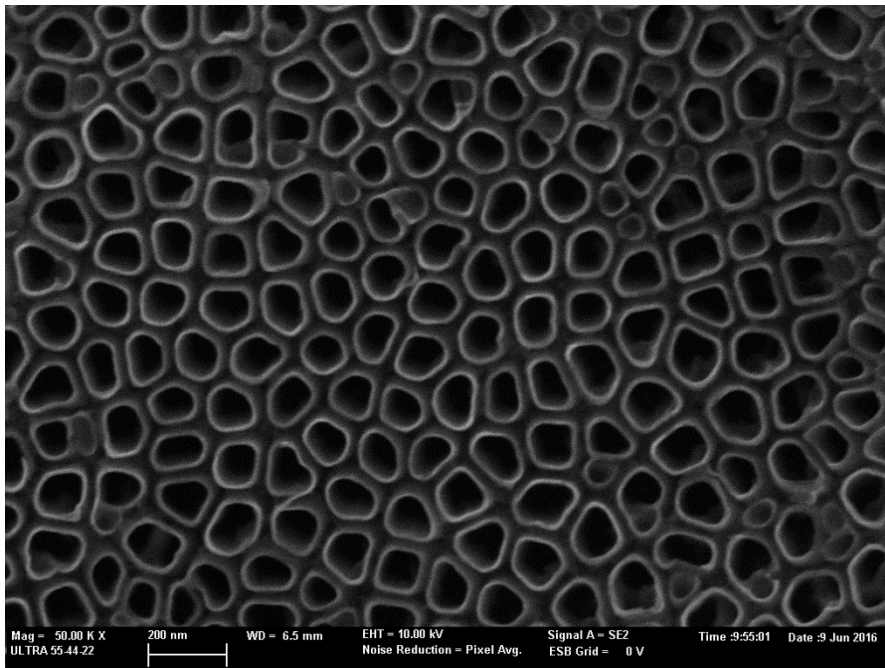


Figura 47: Superficie de Ti-6Al-4V tras anodizado a 25 V-1 hora

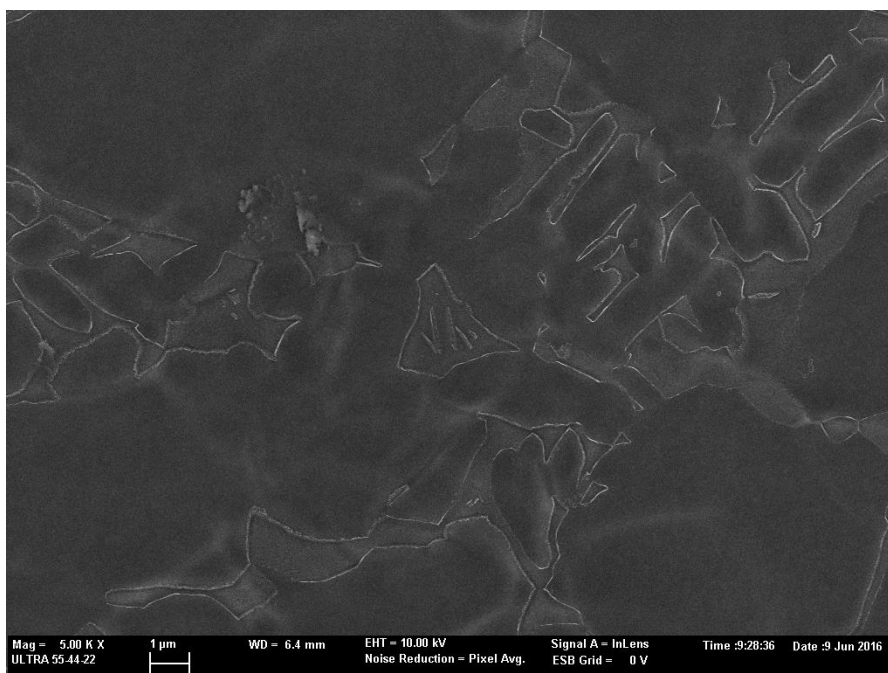


**Figura 48: Superficie de Ti-6Al-4V tras anodizado a 25 V-1 hora**

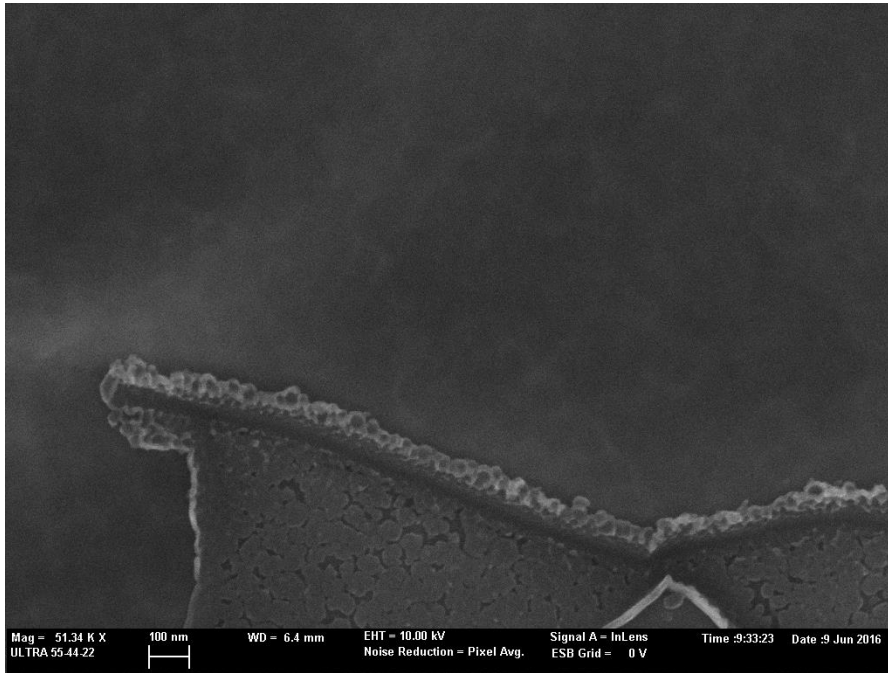


Efectivamente, se ha vuelto a conseguir la obtención de nanotubos en las muestras de dicha aleación. Sin embargo, no se encuentran repartidos de la misma forma en toda la superficie, si no que estas imágenes corresponden a zonas más altas de la muestra, cercanas a las pinzas y al aforado del electrolito. Pero si bajamos a zonas más bajas, y por lo tanto, más en contacto con el seno del electrolito, lo que obtenemos es bastante diferente y extraño, como podemos comprobar en las Figuras 49 a 54:

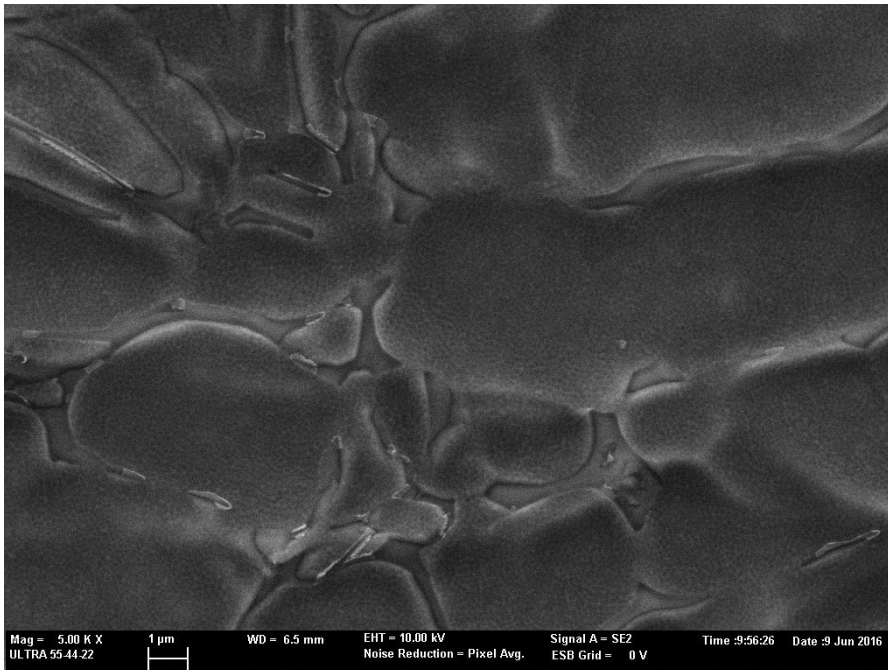
**Figura 49: Superficie de Ti-6Al-4V tras anodizado a 15 V-1 hora**



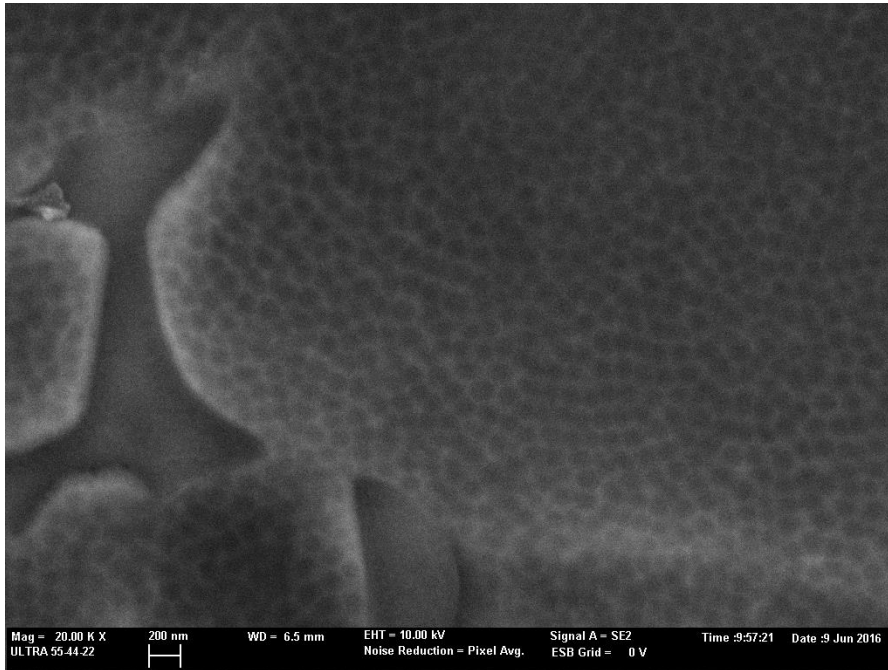
**Figura 50: Superficie ampliada de Ti-6Al-4V tras anodizado a 15 V-1 hora**



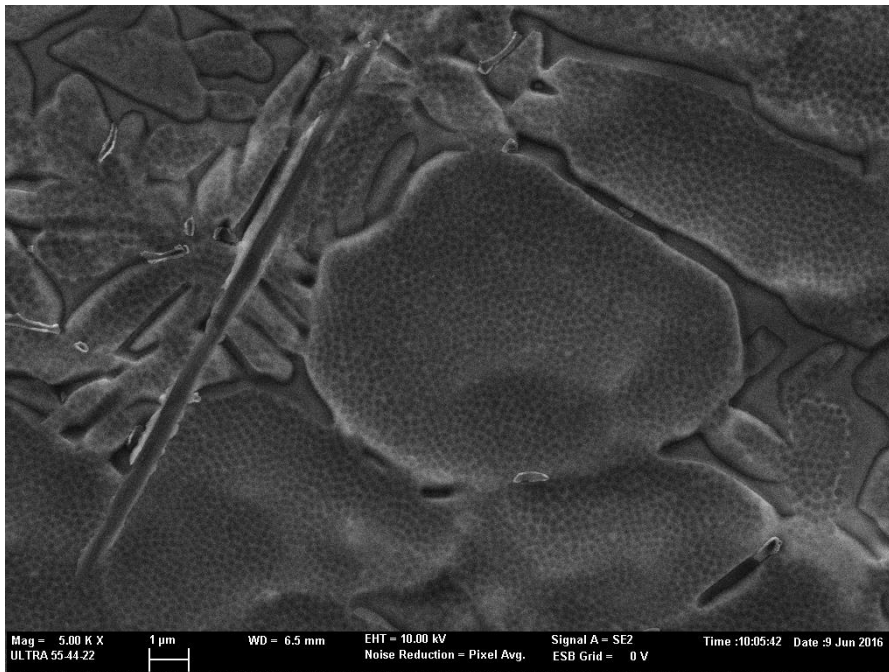
**Figura 51: Superficie de Ti-6Al-4V tras anodizado a 25 V-1 hora**



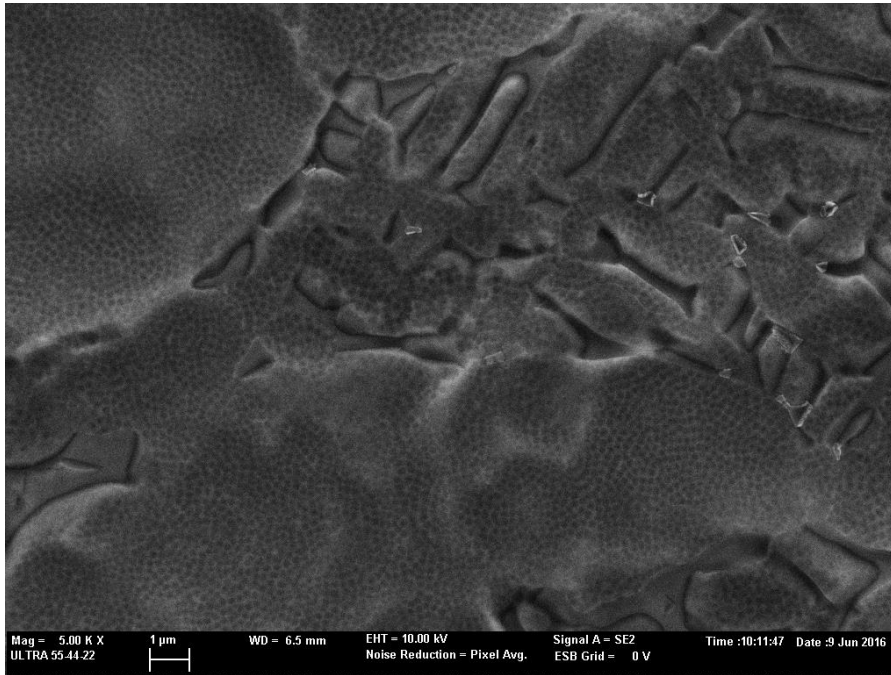
**Figura 52: Superficie ampliada de Ti-6Al-4V tras anodizado a 25 V-1 hora**



**Figura 53: Superficie de Ti-6Al-4V tras anodizado a 35 V-1 hora**



**Figura 54: Superficie de Ti-6Al-4V tras anodizado a 35 V-1 hora**



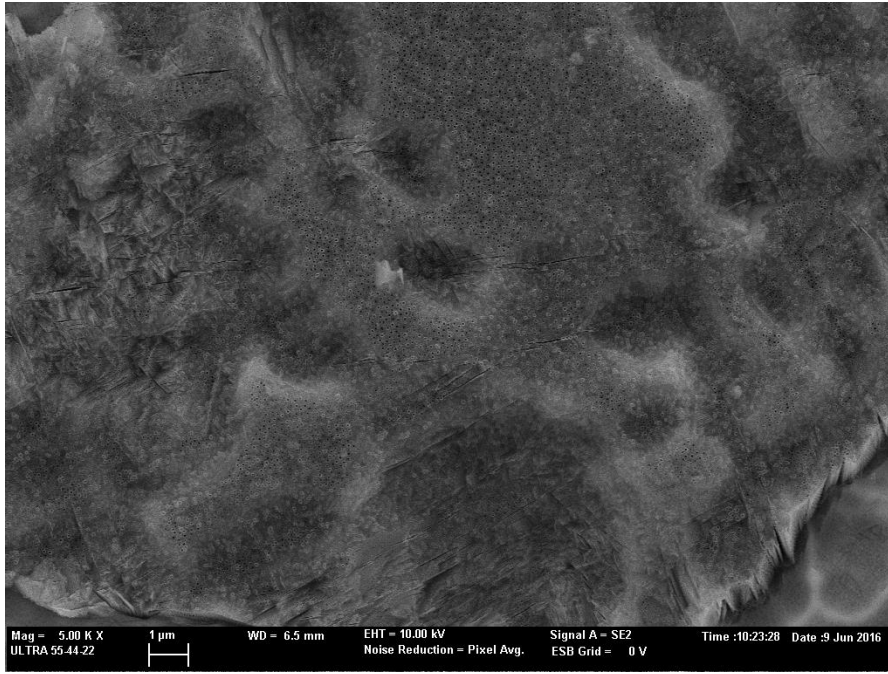
Como se puede comprobar, hay evidencias de que existen nanotubos, sobre todo en 25 y 35 V, pero no están huecos del todo, si no que da la sensación de que se ha creado una capa de óxido homogénea sobre toda la superficie. Aunque está todavía por comprobar, se puede llegar a la idea de que, una vez alcanzado el grosor máximo que permite el paso de corriente, deja de anodizarse, y se crea una capa de óxido homogénea propia del metal sumergido en un baño ácido.



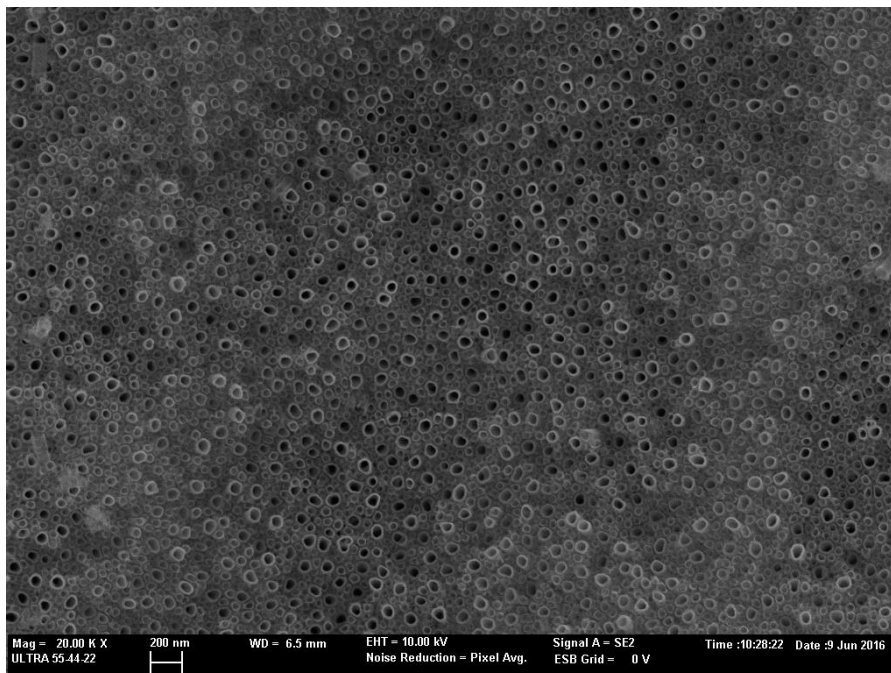
### 3.4 RESULTADOS DE TI-21NB EN PULIDO DE 1000

Tras estos resultados, se desea comprobar las consecuencias que pueden tener en la aleación Ti-21Nb, pero tal y como se puede comprobar en las Figuras 55 a 63, los resultados son mucho mejores de lo pensado:

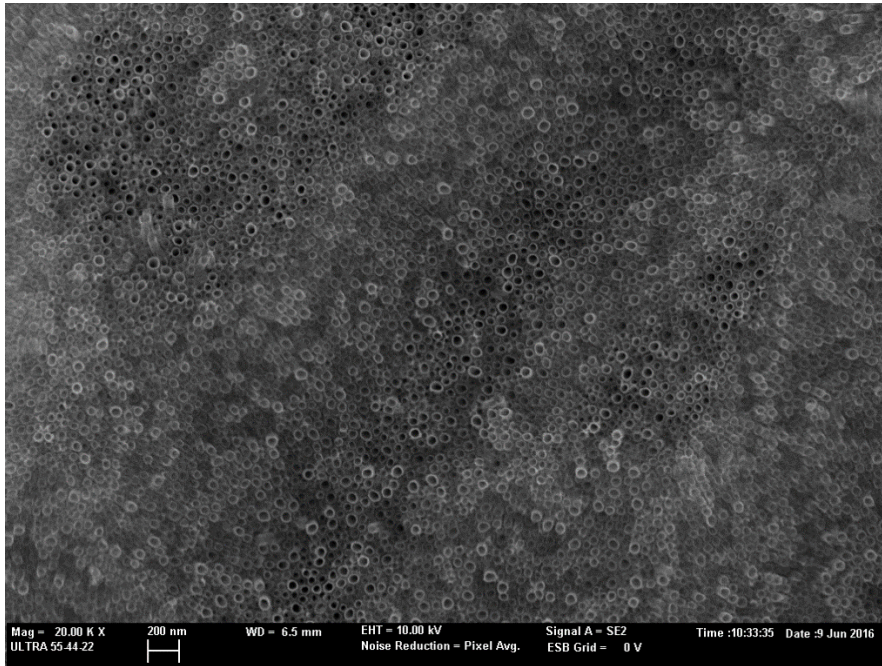
**Figura 55: Superficie de Ti-21Nb tras anodizado a 15 V-1 hora**



**Figura 56: Superficie de Ti-21Nb tras anodizado a 15 V-1 hora**



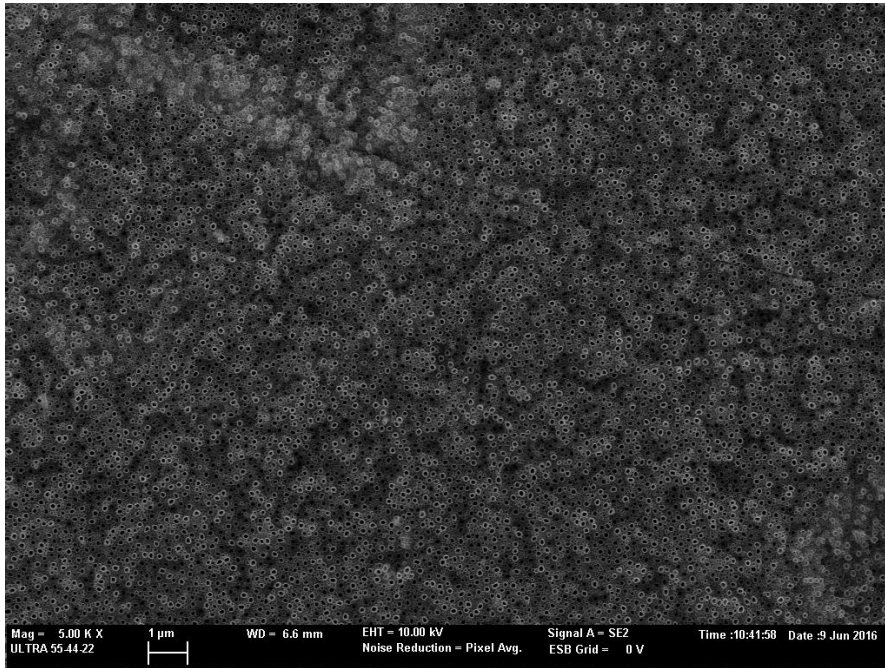
**Figura 57: Superficie de Ti-21Nb tras anodizado a 15 V-1 hora**



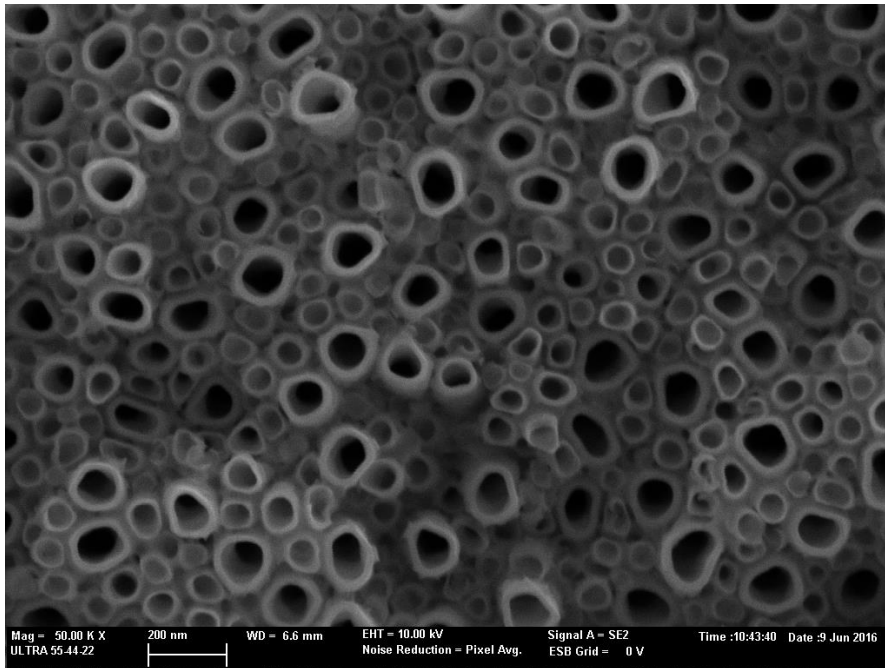
**Figura 58: Superficie de Ti-21Nb tras anodizado a 25 V-1 hora**



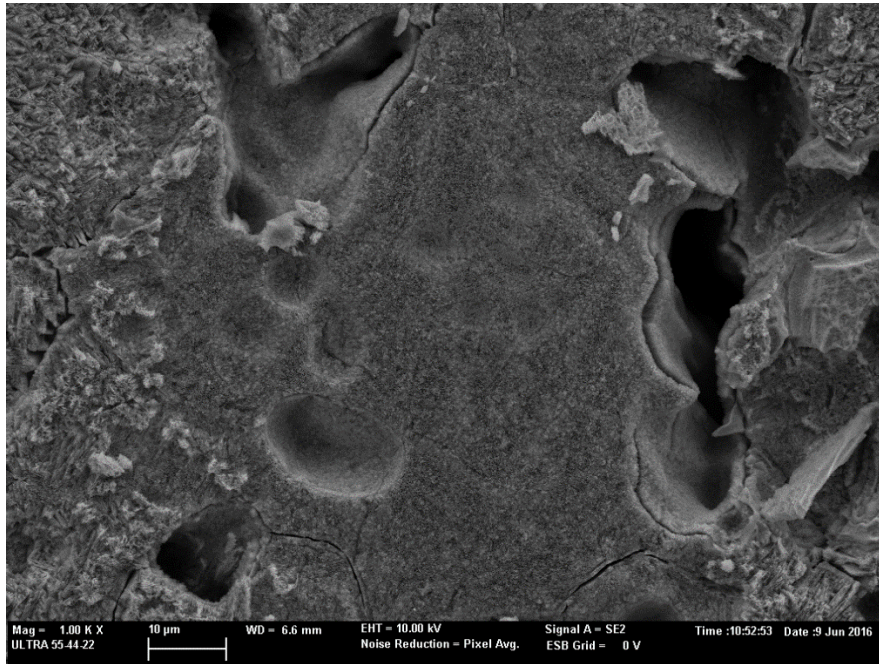
**Figura 59: Superficie de Ti-21Nb tras anodizado a 25 V-1 hora**



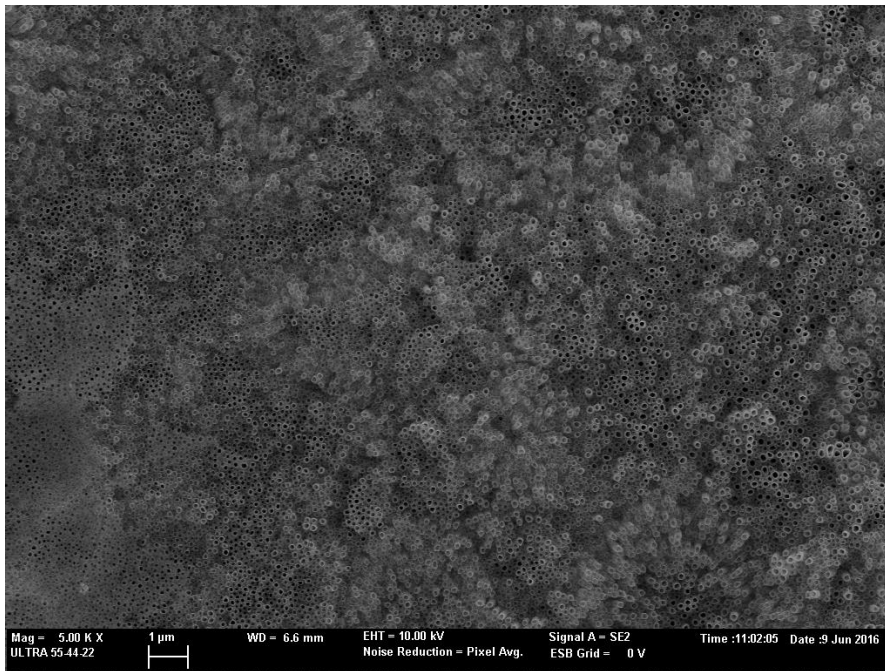
**Figura 60: Superficie ampliada de Ti-21Nb tras anodizado a 25 V-1 hora**



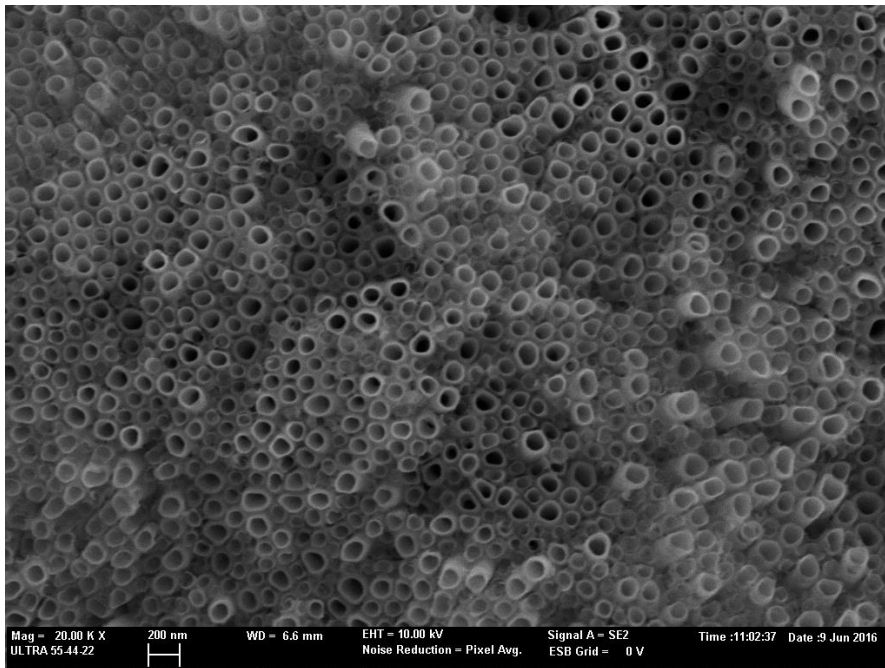
**Figura 61: Superficie de Ti-21Nb tras anodizado a 35 V-1 hora**



**Figura 62: Superficie de Ti-21Nb tras anodizado a 35 V-1 hora**



**Figura 63: Superficie ampliada de Ti-21Nb tras anodizado a 35 V-1 hora**

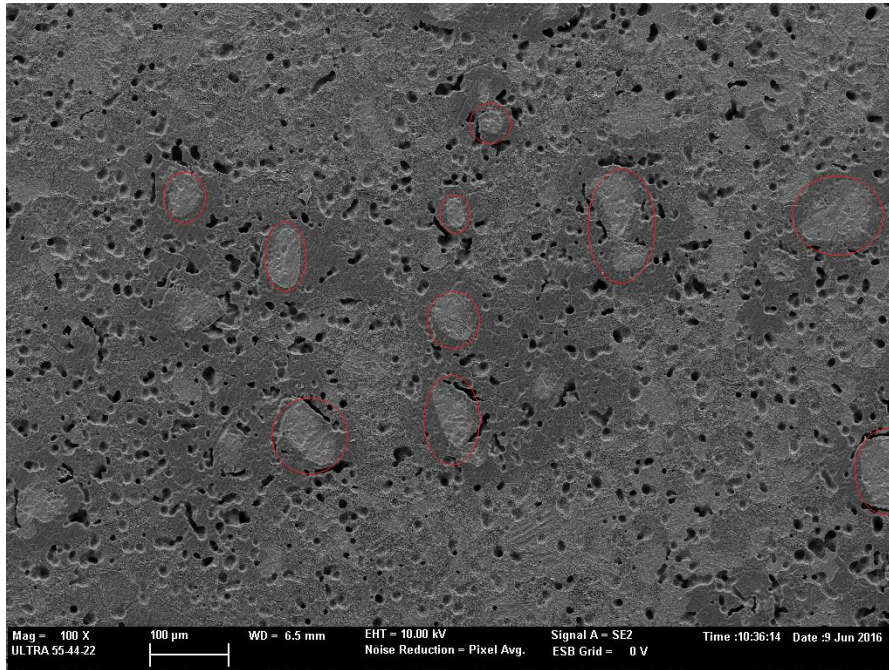


Tras observar todas las imágenes, se puede ver como en el caso del Ti-21Nb sí que ha influido bastante el hecho de tener una superficie más lisa y regular, que le ha permitido crear nanotubos de una forma más compacta y uniforme.

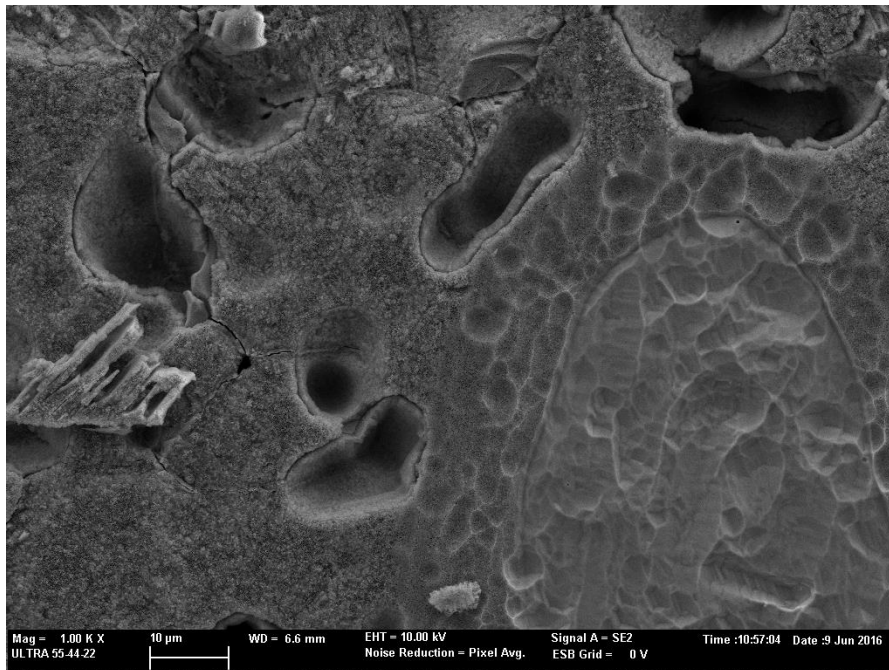
Otra cosa a tener en cuenta son los granos de niobio que aparecen a lo largo de la superficie, y que crean otro tipo de superficie, ya que no es un material del que puedan crearse nanotubos, por lo que existen diversas superficies alrededor del grano con distintas estructuras y morfologías.

Por toda la superficie existen granos de niobio fáciles de identificar por su diferencia de color y apariencia: En las Figuras 64 a 68 se puede contemplar la superficie del material y su efecto tras el anodizado:

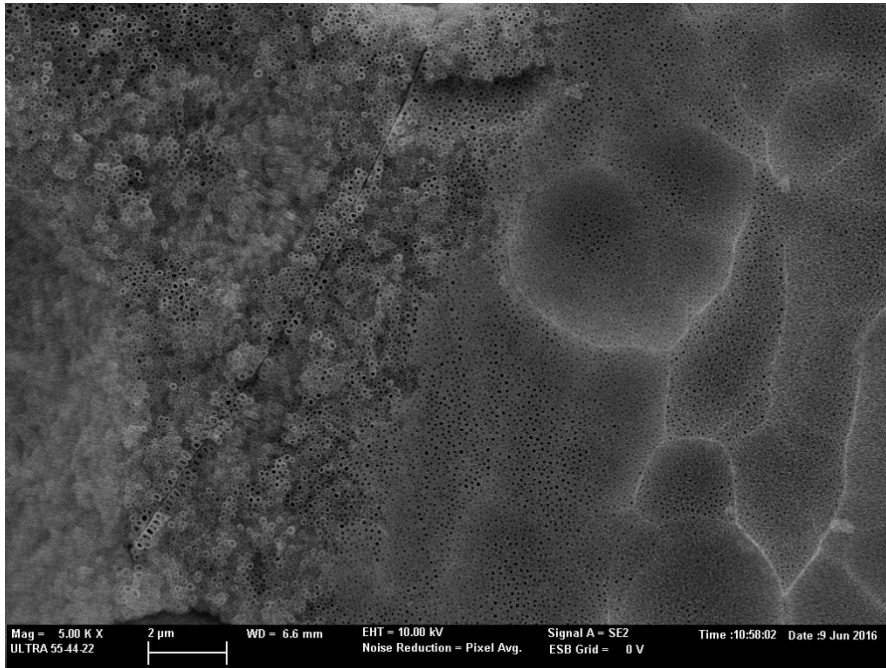
**Figura 64: Granos de niobio en superficie de Ti-21Nb tras anodizado**



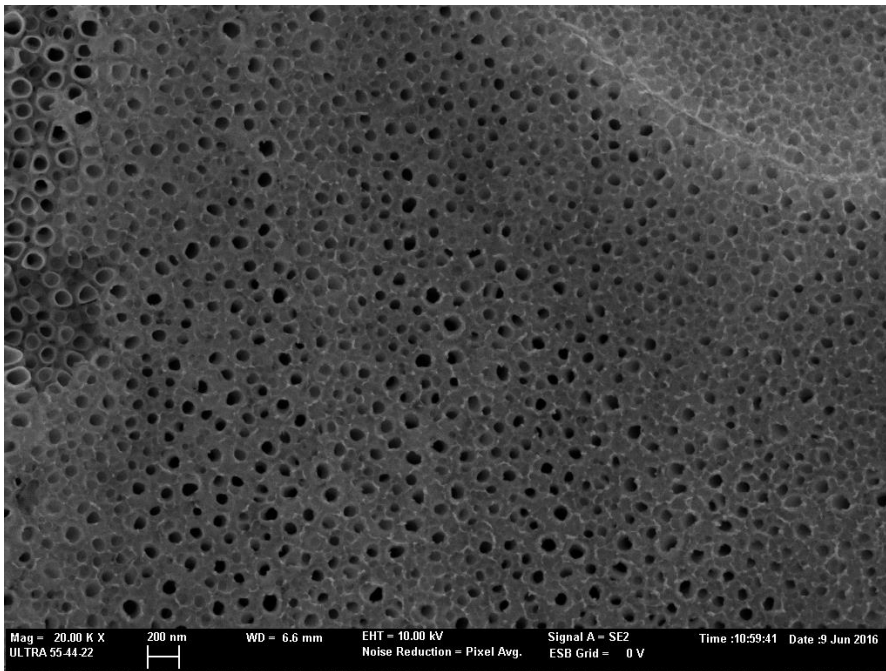
**Figura 65: Superficie de Ti-21Nb en bordes de grano de niobio**



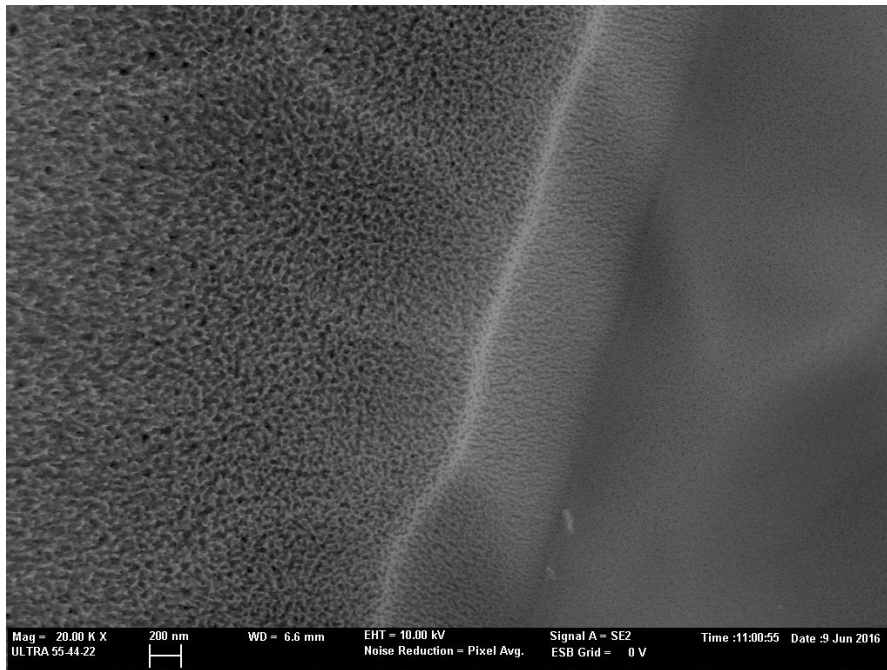
**Figura 66: Superficie de Ti-21Nb en bordes de grano de niobio**



**Figura 67: Zona intermedia de Ti-21Nb en grano de niobio**



**Figura 68: Superficie de grano de niobio en Ti-21Nb**



Los granos se pueden diferenciar por su color gris más claro, normalmente rodeado de una zona oscura de titanio, seguramente en estructura beta, ya que el niobio es un estabilizador beta. Si se fijan en las imágenes de más aumento, se puede ver claramente que existen tres zonas diferenciadas:

- Zona de titanio beta
- Zona de grano de niobio
- Zona intermedia, donde se unen ambas fases

En la zona de titanio beta se forman nanotubos como en cualquier zona del material, sin embargo, en la zona intermedia, los nanotubos que se forman son más pequeños, y rodeados a su alrededor por óxido del material, y con una altura aparentemente menor. Por último, conforme nos acercamos a la zona de grano del niobio, los poros se convierten en porosidades de muy reducido tamaño, de apariencia esponjosa, hasta alcanzar el propio grano, de carácter más compacto y sin apenas porosidad.

### **3.5. MEDICIÓN DE LA ALTURA DE LOS NANOTUBOS**

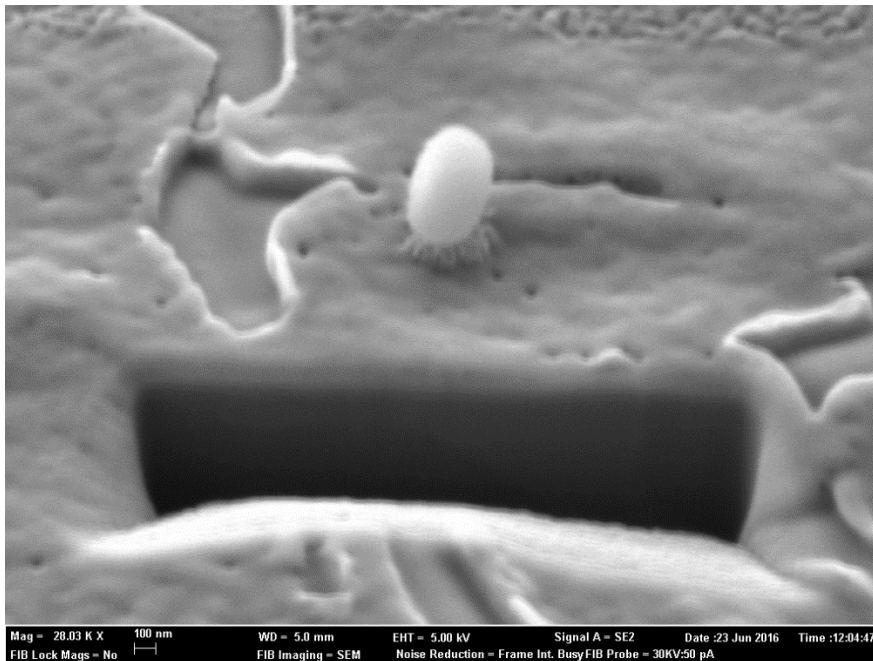
#### **3.5.1. Nanotubos en Ti-6Al-4V**

Por último, es interesante poder medir la altura media que son capaces de alcanzar los nanotubos. Para ello, se ha decidido usar un microscopio FIB y se le ha atacado con iones de galio para agujerear la muestra y comprobar la profundidad de los nanotubos. Además, este microscopio permite girar la muestra de forma que se puede ver la superficie de la forma más horizontal posible, y así poder calcular la altura de forma más precisa.

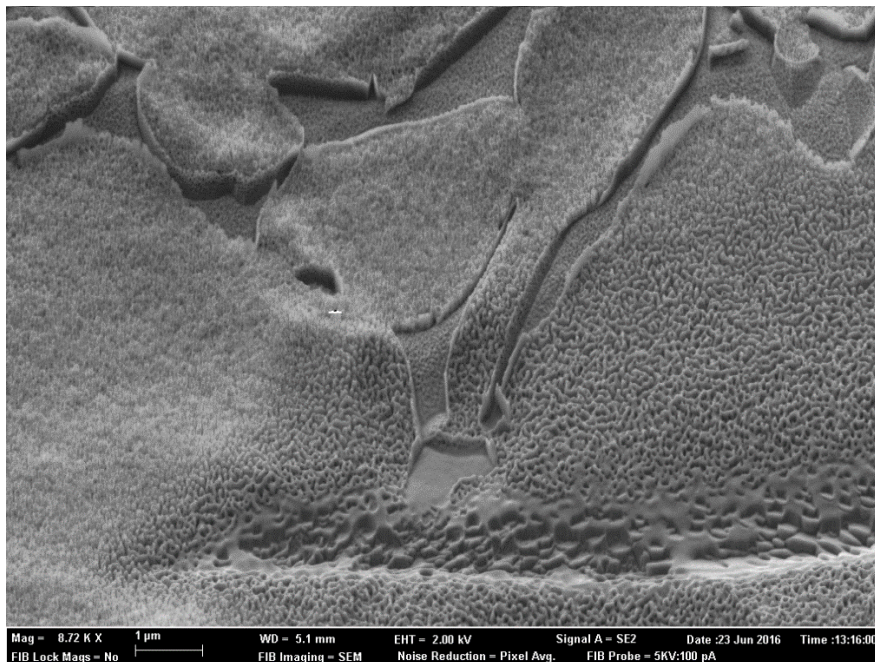
Para ello, se ha tomado una muestra de cada material, anodizadas ambas a 15 V. Sin embargo, como se puede ver en las Figuras 69 y 70, cuando se intentó realizar el agujero para tomar imágenes de la superficie, los resultados no son los esperados:



**Figura 69: Agujero en Ti-6Al-4V a 500 pA de intensidad**



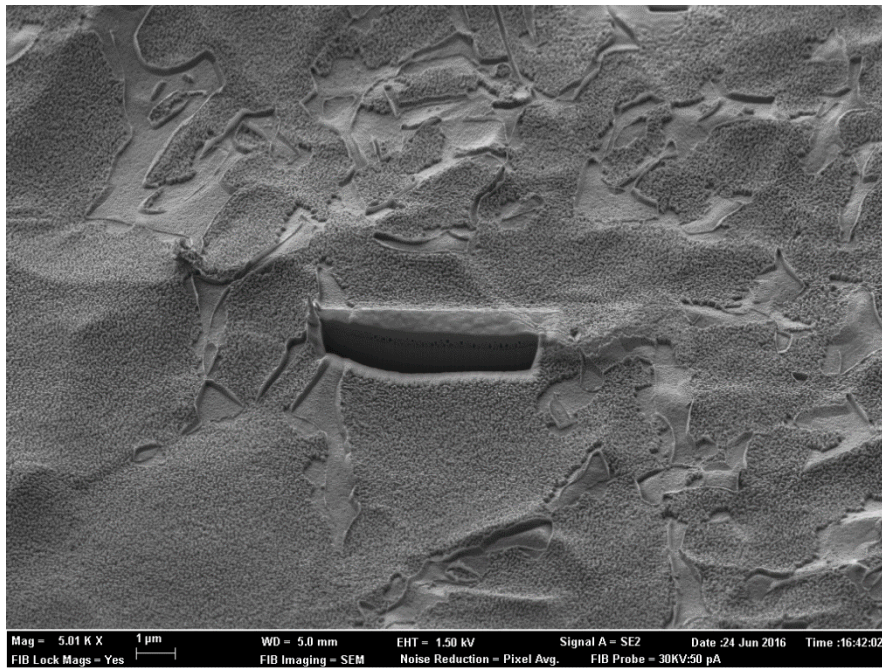
**Figura 70: Creación de agujero en Ti-6Al-4V a 100 pA de intensidad**



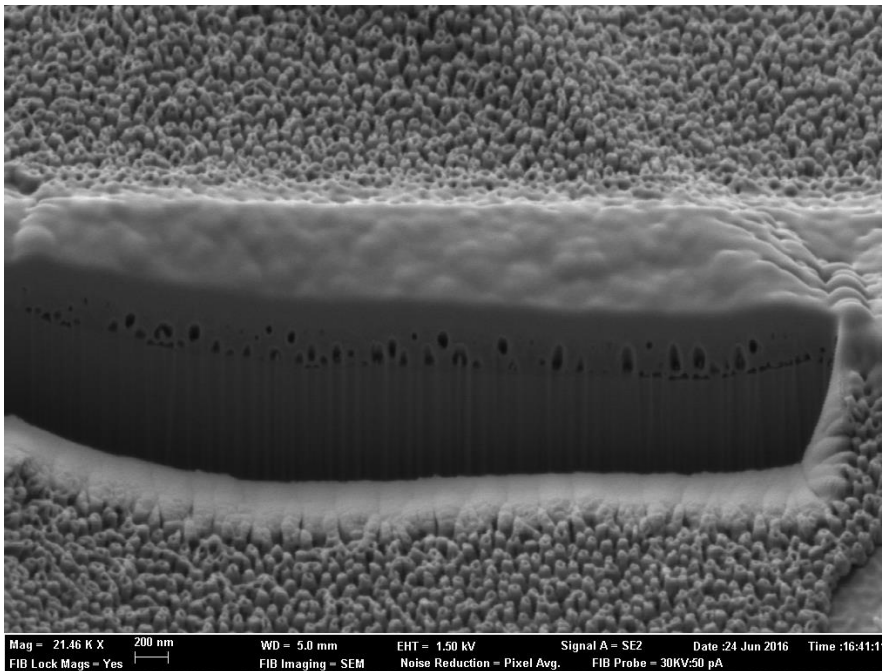
Como se puede comprobar, los nanotubos son tan sensibles al ataque con iones de galio, que toda la superficie próxima a la zona del agujero se derrite, formándose una capa homogénea de óxido y destruyendo así todos los nanotubos creados. Son tan sensibles, que solamente con enfocar con el microscopio ya provoca la destrucción de los nanotubos.

Por ello, se tomó la decisión de aplicarle una fina capa de platino a la superficie donde se le iba a hacer el orificio, obteniendo así los resultados que podemos ver en la Figura 71 y 72:

**Figura 71: Creación de agujero en Ti-6Al-4V a 100 pA con capa de platino**

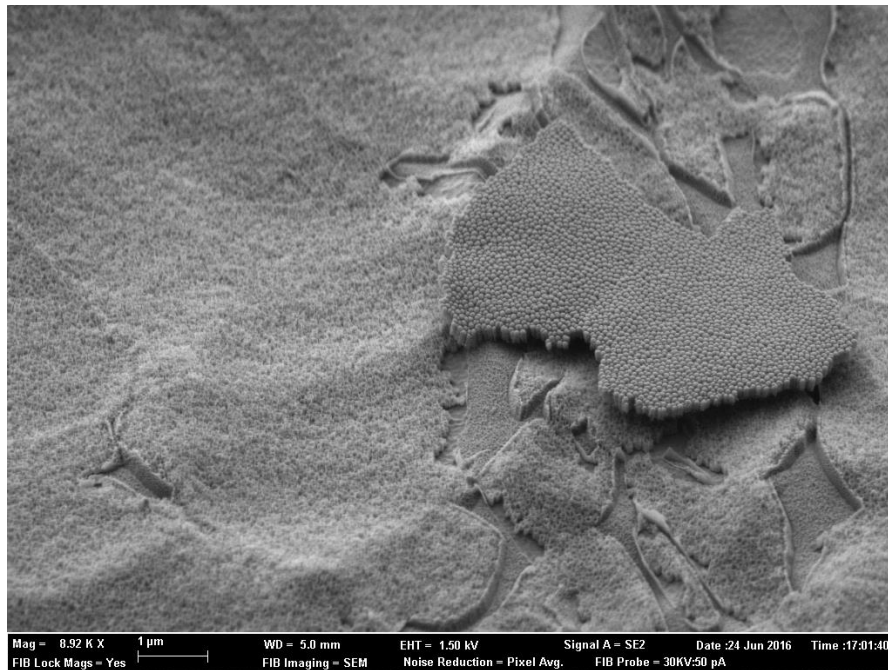


**Figura 72: Vista aumentada del agujero en Ti-6Al-4V a 100 pA con capa de platino**

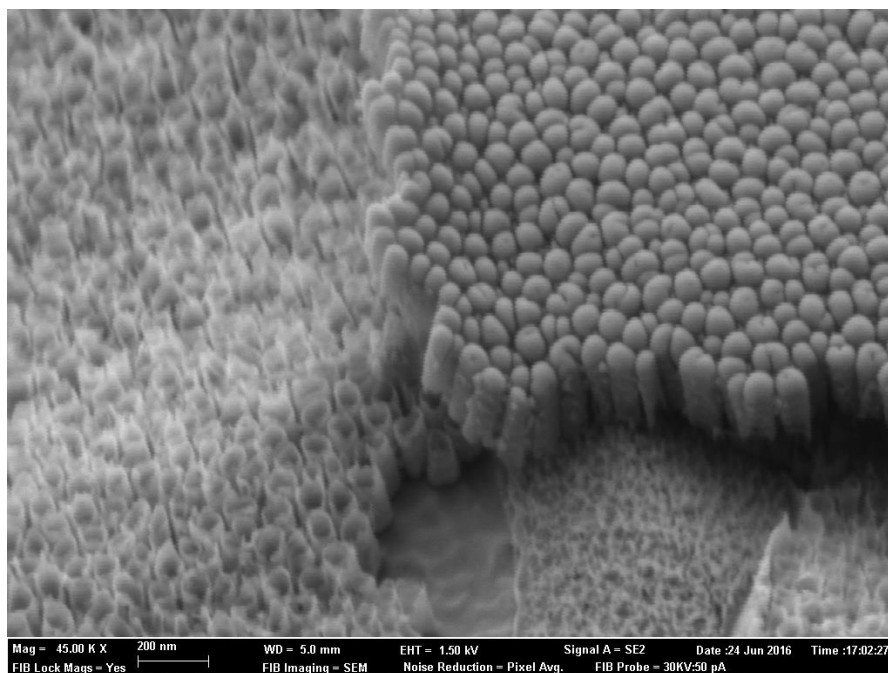


De esta forma, se puede obtener, midiendo la altura entre la base y la capa de platino, la altura de los nanotubos, usando la escala de la imagen. Igualmente, de forma casual se encontró un fragmento de capa de nanotubos que se había desprendido y había caído boca abajo, pudiendo comprobar la falta de adherencia de los nanotubos, y de paso facilita el cálculo del espesor de la capa, lo que se puede ver en la Figura 73 y 74:

**Figura 73: Fragmento de nanotubos desprendidos en Ti-6Al-4V**



**Figura 74: Fragmento ampliado de nanotubos desprendidos en Ti-6Al-4V**

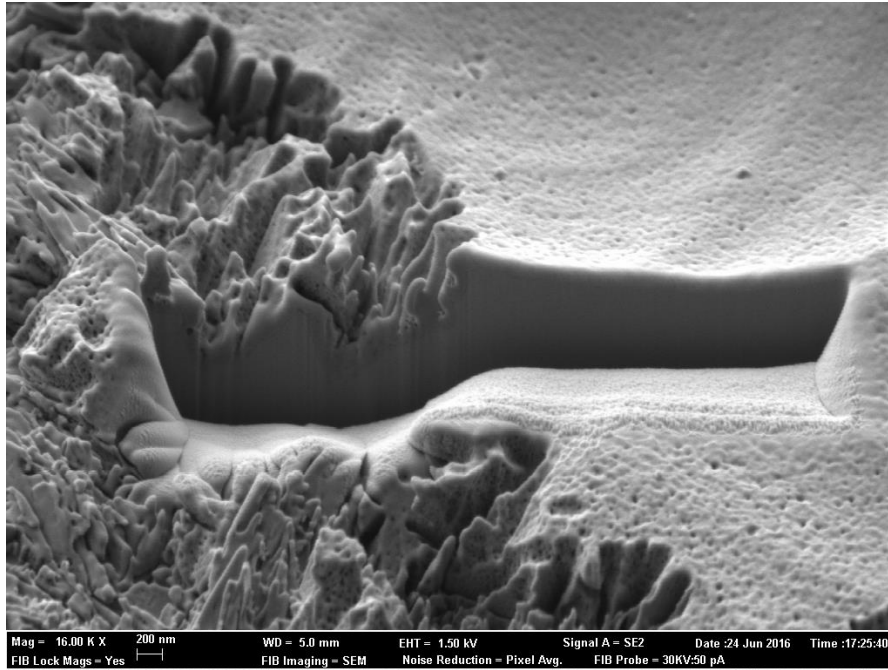


En resumen, bien a través del método del platino, o mediante este fragmento, se consigue llegar al resultado de que la altura de los nanotubos, teniendo en cuenta que la superficie está inclinada 64 grados, está en un valor medio de 250 nm, y un diámetro medio de entre 50 y 100 nm.

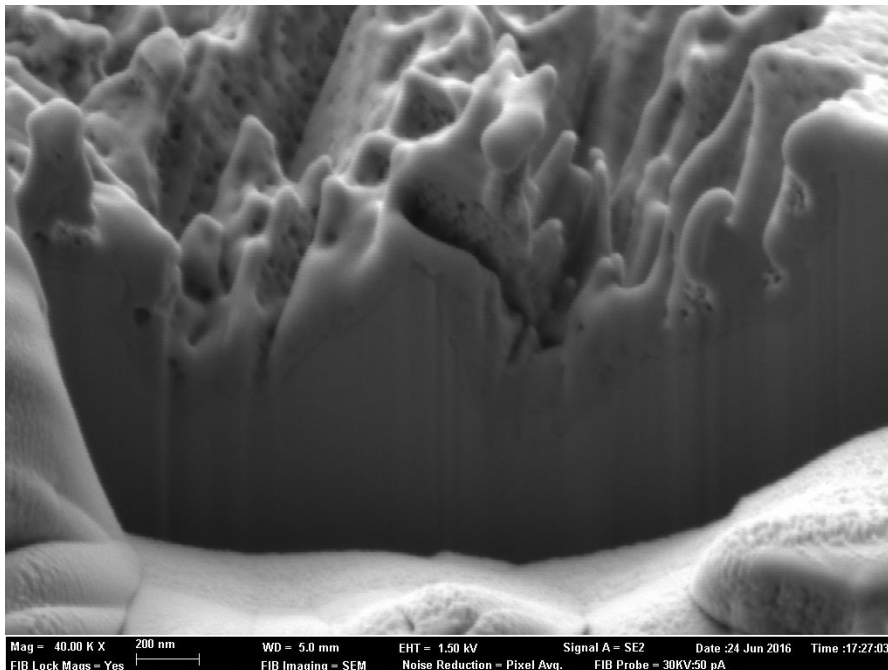
### 3.5.2. Nanotubos en Ti-21Nb

En cuanto al Ti-21Nb, no se ha visto tan afectado por el ataque de los iones de galio, por lo que los resultados obtenidos se han conseguido sin necesidad de aplicarle ninguna capa de platino, como se puede ver en la Figura 75 y 76:

**Figura 75: Agujero hecho con galio en Ti-21Nb**

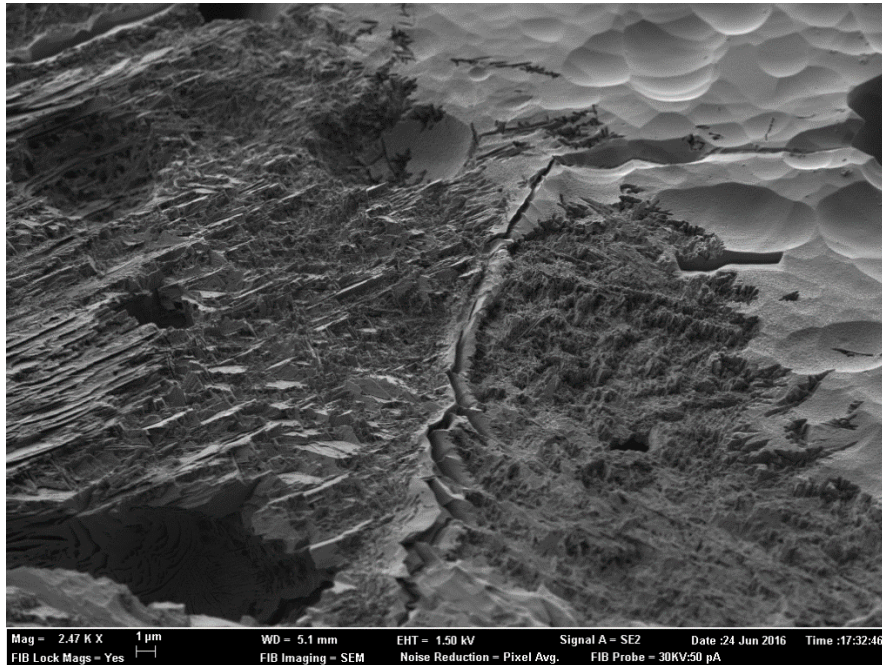


**Figura 76: Vista aumentada del agujero hecho con galio en Ti-21Nb**



En primer lugar, es muy importante comentar que los nanotubos no aparecen en toda la superficie, no se sabe exactamente qué ha pasado, pero no se han encontrado los nanotubos hallados en la sesión de FESEM. De hecho, la superficie parece totalmente cambiada a las imágenes tomadas anteriormente, como se puede comprobar en las Figuras 77 a 80:

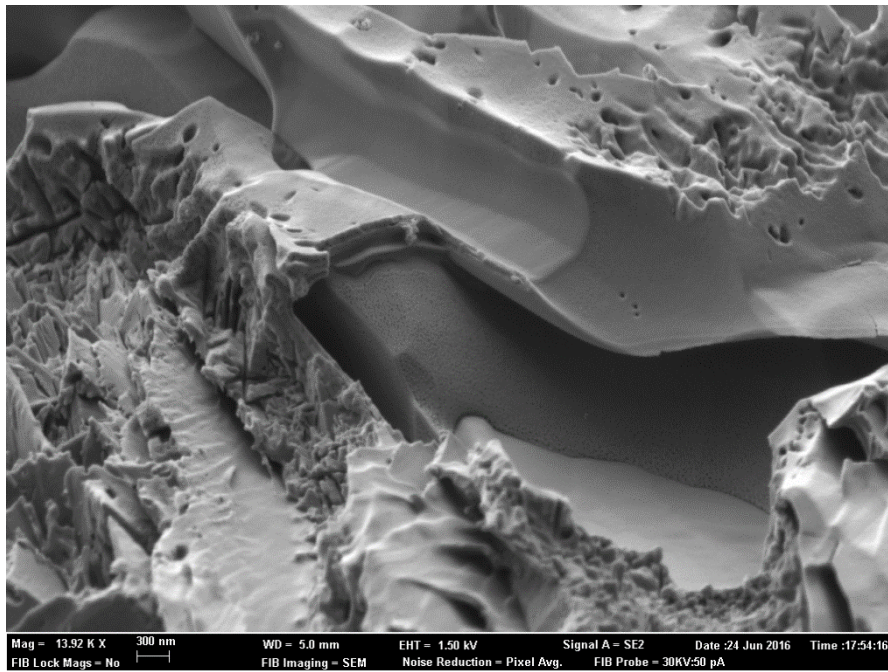
**Figura 77: Superficie de Ti-21Nb**



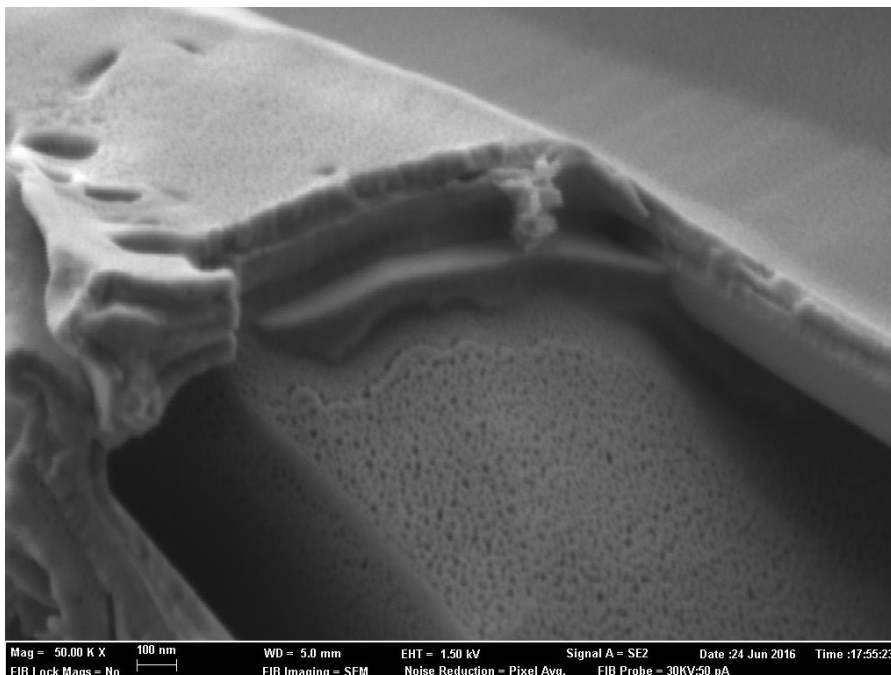
**Figura 78: Superficie de Ti-21Nb**



**Figura 79: Capa de óxido fragmentada en Ti-21Nb**



**Figura 80: Vista aumentada de la capa de óxido fragmentada en Ti-21Nb**



Parece ser que con el paso del tiempo, los nanotubos han desaparecido, o se han escondido bajo una nueva capa de óxido, pero el cambio es algo que cabe destacar en este material. Por otra parte, es bastante complicado localizar y medir el grosor de dicha capa de óxido.

Sin embargo, sí que se puede estimar el grosor, fijándose bien en las finas líneas que hay entre la superficie del metal y su óxido. De ahí, suponiendo que la altura de los nanotubos es similar, se podría estimar una altura de 150 nm, lo que supone una altura considerablemente menor a los nanotubos de Ti-6Al-4V.

## **CAPÍTULO 4. CONCLUSIÓN Y BIBLIOGRAFÍA**

### **4.1. CONCLUSIÓN**

Tras analizar los resultados, se pretende definir las conclusiones que se han podido obtener y deducir a partir de este TFG. Para ello, es importante tener en cuenta los objetivos de este TFG y si ha sido posible alcanzarlos, así como dejar claras las condiciones establecidas para lograr dichos objetivos. Las conclusiones más importantes alcanzadas son:

- En primer lugar, ver la vital importancia que tiene el uso de un tipo de electrolito u otro. En nuestro caso, la existencia o no de ácido cítrico/citrato sódico ha marcado bastante la pauta en cuanto a la creación de nanotubos.

Por ello, se puede dar por válida la receta descrita anteriormente, donde solamente tiene  $H_3PO_4$  y NaF diluidos a las concentraciones definidas.

- En segundo lugar, se ha podido demostrar que, entre 15 y 35 V es posible la creación de nanotubos, aunque los mejores resultados parecen haberse obtenido en las muestras de 35 V, donde el diámetro de los nanotubos es mayor que en 15, pudiendo considerarse la óptima para esta investigación.

Además, se ha podido demostrar que una aplicación de voltajes elevados no es bueno para la creación de nanotubos, ya que necesita una velocidad de crecimiento lenta para una mayor estabilidad.

- En tercer lugar, se ha comprobado que las distintas aleaciones de titanio pueden tener propiedades muy diferentes de porosidad, dureza, rugosidad, capacidad de oxidación, etc.

Estas propiedades han afectado de forma importante en el desarrollo y estabilidad de los nanotubos, ya que en el caso del Ti-21Nb crecen de forma mucho más arbitraria y desordenada, además de ser un crecimiento muy heterogéneo en toda la superficie, viéndose muy afectado por los granos de niobio.

- En cuanto al tipo de pulido de las superficies, hay resultados bastante dispares. En el caso del Ti-21Nb, hay grandes evidencias donde se observa que se ha visto favorecido con el aumento del grado de pulido, formándose nanotubos más compactos y ordenados.

Sin embargo, en el caso del Ti-6Al-4V, no se sabe exactamente qué ha pasado. Se puede observar cómo han crecido los nanotubos, pero se les ha depositado una capa de óxido que los cubre. Esto hace pensar que el crecimiento se ha visto favorecido, pero que tal vez reduciendo el tiempo de anodizado, no hubiera dado tiempo a la formación de esa capa.

- Otra cosa a tener en cuenta es el tiempo de anodizado. Debido a la falta de tiempo por los estudios, no se ha podido jugar con el parámetro de tiempo de anodizado, lo cual nos hubiera llevado a resultados más o menos óptimos.

El motivo de la falta de tiempo, aparte de por motivos de estudios, es la falta de disponibilidad del departamento de microscopía electrónica, ya que es un sistema muy solicitado para su uso y retrasa bastante el desarrollo del TFG.

- Por otra parte, como se ha comentado antes, la gran diferencia entre las superficies de ambos materiales afecta también al tiempo de decapado. Hay que tener especial cuidado con el Ti-21Nb, donde el ataque químico es mucho más agresivo y en cuestión de segundos puedes dañar gravemente la pieza.

Este quizás sea el motivo por el que en el FIB no se consiguiera apreciar la presencia de nanotubos. Entre las imágenes del FESEM y las tomadas en el FIB, existe un intervalo de 2 semanas, tiempo suficiente para que los nanotubos puedan deshacerse si son muy inestables, o de cubrirse con una capa de óxido natural y homogéneo, como se ha podido apreciar en las Figuras 79 y 80.

- En último lugar, cabe destacar la fragilidad que tienen los nanotubos, tanto en la falta de adherencia y soporte de los nanotubos, como en la facilidad de destrucción al mínimo ataque con energía o iones sobre la superficie

Este problema ha sido un gran obstáculo para el desarrollo del TFG, ya que era casi imposible intentar analizar la pieza sin destrozar gran parte de la superficie, lo cual limita el uso del FIB.

No es un corte limpio, si no que derrite todo en cuanto se enfoca con el cañón, por lo que no facilita ver la altura de los nanotubos. Incluso aplicándole la pequeña cobertura de platino, presenta dificultades para proteger los nanotubos.

#### 4.2. BIBLIOGRAFÍA

Para finalizar, a continuación se muestran los diferentes enlaces de internet que han facilitado la búsqueda de información, tanto de la introducción como de los costes de material y personal usados para la realización del presupuesto, que son los siguientes:

<http://e-archivo.uc3m.es/bitstream/handle/10016/16818/TFG%20Enrique%20Herraiz%20Lalana.pdf?sequence=1>

<https://ingenieriademateriales.wordpress.com/2012/03/03/manual-del-titanio-y-sus-aleaciones/>

<http://enciclopedia.us.es/index.php/Titanio>

<http://elementos.org.es/titanio>

<http://www.ticdm.es/titanio-y-sus-aleaciones/>

<http://www.lenntech.es/tabla-peiodica/densidad.htm>

[https://es.wikipedia.org/wiki/Titanio#Aleaciones\\_de\\_titanio](https://es.wikipedia.org/wiki/Titanio#Aleaciones_de_titanio)



[www.labbox.com/es/productos/](http://www.labbox.com/es/productos/)

[www.labbox.com/es/reactivos/](http://www.labbox.com/es/reactivos/)

<http://www.panreac.es/es/>

<http://www.struers.com/>

<http://www.delta-elektronika.nl/en/products/sm1500-series.html>

<http://toolboom.com/es/Ultrasonic-Cleaners>

<http://www.tusalario.es/main/salario/comparatusalario?job-id=2145010000000>

<http://www.madrid.org/cs/Satellite?blobcol=urldata&blobheader=application%2Fpdf&blobheadername1=Content->

[Disposition&blobheadervalue1=filename%3Dprecios+descompuestos+1.pdf&blobkey=id&blobtable=MungoBlobs&blobwhere=1271783291309&ssbinary=true](http://www.madrid.org/cs/Satellite?blobcol=urldata&blobheader=application%2Fpdf&blobheadername1=Content-Disposition&blobheadervalue1=filename%3Dprecios+descompuestos+1.pdf&blobkey=id&blobtable=MungoBlobs&blobwhere=1271783291309&ssbinary=true)

2015-2016

# PRESUPUESTO



Javier Jesús Ruiz Salinas  
Universitat Politècnica de Valencia  
2015-2016

## PRESUPUESTO

### 1. NECESIDAD DEL PRESUPUESTO

Uno de los objetivos del TFG es valorar económicamente el trabajo realizado, por ello es necesario realizar un presupuesto del mismo.

La necesidad de realizar un presupuesto de este TFG es para evaluar los costes y rentabilidad que tendría la puesta a punto de un laboratorio donde poder desarrollar la investigación de los objetivos planteados. Este presupuesto representa el coste de un anteproyecto, ya que la empresa o persona interesada en este trabajo de investigación debería de ser quien decida como profundizar en los costes del desarrollo, pero de esta forma se puede conseguir una estimación económica que permita continuar adelante o detener el proyecto en el momento sea revisado.

### 2. PRECIO UNITARIO DE CADA CAPÍTULO

#### Capítulo 01

<b>Preparación de la muestra (operario incluido)</b>				
uds	nombre	precio unitario	rendimiento	precio
h	Cortadora Struers	32,00	0,30	9,60
h	Pulidora Struers	42,00	0,17	7,14
<b>Precio de Ejecución Material</b>				<b>16,74</b>

#### Capítulo 02

<b>Anodizado</b>				
uds	nombre	precio unitario	rendimiento	precio
h	Fuente de alimentación	2461,14	0,0002	0,54
h	Ingeniero Químico	27,00	1,0000	27,00
L	Garrafa H3PO4 85 % (5 L)	13,64	0,0041	0,06
g	Fluoruro sódico 5 Kg	0,05	0,0240	0,00
L	Agua destilada 25 L	1,00	0,0558	0,06
<b>Precio de Ejecución Material</b>				<b>27,65</b>

### Capítulo 03

<b>Decapado y limpieza posterior</b>				
<b>uds</b>	<b>nombre</b>	<b>precio unitario</b>	<b>rendimiento</b>	<b>precio</b>
h	Ingeniero Químico	27,00	0,250	6,75
L	Botella HF 1L 48 %	27,90	0,002	0,06
L	Botella HNO3 5L 65 %	9,33	0,008	0,07
L	Agua destilada 25 L	1,00	1,000	1,00
L	Etanol 99 10 L	11,75	0,012	0,14
g	Carbonato de sodio 5 kg	0,01	0,669	0,00
u	Guantes	0,06	2,000	0,12

<b>Precio de Ejecución Material</b>				<b>8,15</b>
-------------------------------------	--	--	--	-------------

### Capítulo 04

<b>Análisis de superficie de las muestras</b>				
<b>uds</b>	<b>nombre</b>	<b>precio unitario</b>	<b>rendimiento</b>	<b>precio</b>
h	Microscopio FESEM	135,00	0,50	67,50
h	Ingeniero Químico	27,00	0,50	13,50
h	Operario especializado	13,00	0,50	6,50

<b>Precio de Ejecución Material</b>				<b>87,50</b>
-------------------------------------	--	--	--	--------------

### Capítulo 05

<b>Medición de altura de nanotubos</b>				
<b>uds</b>	<b>nombre</b>	<b>precio unitario</b>	<b>rendimiento</b>	<b>precio</b>
h	FIB + Galio	325,00	1,50	487,50
h	Ingeniero Químico	27,00	1,50	40,50
h	Operario especializado	13,00	1,50	19,50

<b>Precio de Ejecución Material</b>				<b>547,50</b>
-------------------------------------	--	--	--	---------------

## Capítulo 06

<b>Material de laboratorio</b>				
<b>uds</b>	<b>nombre</b>	<b>precio unitario</b>	<b>rendimiento</b>	<b>precio</b>
u	Disco de aleación de titanio	29,00	1,00	29,00
u	Acero inoxidable (cátodo)	0,10	1,00	0,10
u	Vasos de precipitados	0,86	7,00	6,02
u	Probeta 100 ml	1,52	1,00	1,52
u	Varilla recoge imanes	10,85	1,00	10,85
u	Agitador magnético	126,24	1,00	126,24
u	Imán (4,5x15 mm)	1,34	1,00	1,34
u	Celda de ultrasonidos 3,2 L	200,00	1,00	200,00
u	Cronómetro	9,53	1,00	9,53
u	Espátula Polipropileno	0,53	1,00	0,53
u	Soporte pie de plato	12,20	1,00	12,20
u	Pinza universal	5,82	2,00	11,64
u	Nuez doble cuadrada	3,98	2,00	7,96
u	Balanza 0,1 g precision	120,00	1,00	120,00
u	Bolsa con cierre zip	0,02	1,00	0,02
u	Vial de vidrio 22 ml	0,39	1,00	0,39
u	Bata laboratorio	20,00	1,00	20,00
u	Gafas de seguridad	2,38	1,00	2,38
<b>Precio de Ejecución Material</b>				<b>559,72</b>

## Capítulo 07

<b>Búsqueda de información y redacción del TFG</b>				
<b>uds</b>	<b>nombre</b>	<b>precio unitario</b>	<b>rendimiento</b>	<b>precio</b>
h	Ingeniero Químico	27,00	90,00	2430,00
<b>Precio de Ejecución Material</b>				<b>2430,00</b>

### 3. MEDICIÓN DE CAPÍTULO Y PRESUPUESTO GENERAL

Nº Capítulo	Descripción del capítulo	Precio unitario	Medición	Importe
C 01	Preparación de las muestras (operario incluido)	16,74	13,00	217,62
C 02	Anodizado	27,65	13,00	359,46
C 03	Decapado y limpieza posterior	8,15	13,00	105,90
C 04	Análisis de superficie de las muestras	87,50	13,00	1137,50
C 05	Medición de altura de nanotubos	547,50	2,00	1095,00
C 06	Material de laboratorio	559,72	1,00	559,72
C 07	Búsqueda de información y redacción del TFG	2430,00	1,00	2430,00
<b>Total Ejecución Material.....</b>				<b>5905,20</b>
13 % Gastos Generales.....				767,68
6 % Beneficio Industrial.....				354,31
<b>Total Ejecución por Contrata.....</b>				<b>7027,19</b>
21 % I.V.A.....				1475,71
<b>Total Presupuesto.....</b>				<b>8502,90</b>

Asciende el presupuesto proyectado, a la expresada cantidad de:

SIETE MIL TRESCIENTOS TREINTA Y SEIS EUROS CON CINCUENTA Y OCHO CÉNTIMOS

12 de Julio de 2016

EL ALUMNO

LA DIRECCIÓN TÉCNICA

LA EMPRESA

Fdo.: .....

Fdo.: .....

Fdo.: .....