



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIEROS  
INDUSTRIALES VALENCIA

**TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA**

# **EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO Y QUÍMICO DE LAS ALEACIONES TI-IN PROCESAS POR VÍA PULVIMETALÚRGICA**

AUTOR: PASCUAL GÓMEZ SÁEZ

TUTOR: VICENTE AMIGÓ BORRÁS

COTUTOR: ANGEL VICENTE ESCUDER

**Curso Académico: 2019-20**



# AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a Vicente Amigó Borrás por brindarme la oportunidad de trabajar con él, abrirme las puertas del departamento de materiales para la realización de todo el trabajo y, sobre todo, por la paciencia y comprensión expuesta ante todos los contratiempos encontrados.

A Jenny por ayudarnos a preparar muchos de los ensayos y reflejar ese buen humor día a día.

A los amigos de siempre, esas personas que llevan conmigo la mayoría de mi vida y que pasen los años que pasen siempre estarán ahí. En particular a los chaches, y dentro de estos, a Daniel, por apoyarme en la realización de todo el trabajo y apoyarme en los momentos difíciles.

A los amigos del grado, por hacerme estos años de carrera más llevaderos, compartir los malos y los buenos momentos, pero sobre todo, por demostrarme lo rápido que te pueden calar hondo las personas.

A mis tíos y mis primos, por preocuparse por mí y ayudarme en todo lo que está en su mano.

A mi difunto abuelo, que pasara lo que pasara siempre tenía ese sentido del humor para sacarle una sonrisa a los demás.

A mis padres en especial, por apoyarme durante toda mi vida, jamás limitar mis sueños y brindarme todas las oportunidades posibles, sin importar el sacrificio que ello conllevara.

A mis hermanos, porque, aunque a veces discutamos por tonterías, los quiero muchísimo y jamás me alejaré de ellos.

Y, por último, a mi difunta abuela, mi segunda madre, que ojalá y hubiera podido llegar a verme terminar mi grado, y que seguro que está orgullosa de mí dónde quiera que esté.

## RESUMEN

Dentro de los materiales utilizados para usos biomédicos, el titanio y sus aleaciones son los más utilizados. Esto se debe a su buena resistencia a la corrosión y su excelente biocompatibilidad. Sin embargo, la aleación hasta ahora más utilizada en este ámbito, Ti6Al4V, presenta unos niveles de citotoxicidad a largo plazo preocupantes para la salud humana. Esta situación obliga a los investigadores a estudiar las características físico-químicas de otros elementos como refuerzos del titanio para encontrar una aleación sustitutiva del Ti6Al4V que mejore sus propiedades electroquímicas.

El indio es un elemento que no presenta evidencias de citotoxicidad, y algunos autores han comprobado un buen comportamiento biológico de sus aleaciones contenedoras de este elemento.

Se han obtenido las aleaciones Ti-2,5In, Ti-5In y Ti-10In mediante técnicas de pulvimetalurgia convencionales. Se han obtenido 5 muestras de cada aleación de Ti-XIn, que se han sometido a distintos ensayos para obtener sus propiedades mecánicas, microestructurales y químicas. Para caracterizar las propiedades mecánicas se han realizado ensayos de flexión a tres puntos, dureza y excitación por impulso, de lo que se obtuvo los parámetros de módulo elástico, tensión máxima y dureza entre otros. Para caracterizar las propiedades microestructurales se han realizado ensayos de microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X, de lo que se obtuvo las fases, forma y tipo de granos. Y, por último, para caracterizar las propiedades químicas se realizaron ensayos de liberación de iones y resistencia a la corrosión, obteniendo parámetros muy importantes como la concentración de iones liberados por las muestras y la velocidad de corrosión de las aleaciones.

Los resultados muestran que la adición de indio a las aleaciones de titanio empeora las propiedades mecánicas, pero mejora considerablemente las propiedades químicas, presentando unos valores de liberación de iones y resistencia a la corrosión menores a medida que aumenta el contenido en indio. Todo esto sin alterar la microestructura con fase alfa-hexagonal presentada por el titanio CP.

## RESUM

Dins dels materials utilitzats per a usos biomèdics, el titani i els seus aliatges són els més utilitzats. Això es deu a la seua bona resistència a la corrosió i la seua excel·lent biocompatibilitat. No obstant això, l'aliatge fins ara més utilitzada en aquest àmbit, T6Al4V, presenta uns nivells de citotoxicitat a llarg termini preocupants per a la salut humana. Aquesta situació obliga els investigadors a estudiar les característiques físic-químiques d'altres elements com a reforços del titani per a trobar un aliatge substitutiu del Ti6Al4V que millore les seues propietats electroquímiques.

L'indi és un element que no presenta evidències de citotoxicitat, i alguns autors han comprovat un bon comportament biològic dels seus aliatges contenedores d'aquest element.

S'han obtingut els aliatges Ti-2,5In, Ti-5In i Ti-10In mitjançant tècniques de pulvimetalurgia convencionals. S'han obtingut 5 mostres de cada aliatge de Ti-XIn, que s'han sotmés a diferents assajos per a obtindre les seues propietats mecàniques, microestructurals i químiques. Per a caracteritzar les propietats mecàniques s'han realitzat assajos de flexió a tres punts, duresa i excitació per impuls, del que es va obtindre els paràmetres de mòdul elàstic, tensió màxima i duresa entre altres. Per a caracteritzar les propietats microestructurals s'han realitzat assajos de microscòpia òptica, microscòpia electrònica d'escombratge i difracció de raigs X, del que es va obtindre les fases, forma i tipus de grans. I, finalment, per a caracteritzar les propietats químiques es van realitzar assajos d'alliberament d'ions i resistència a la corrosió, obtenint paràmetres molt importants com la concentració d'ions alliberats per les mostres i la velocitat de corrosió dels aliatges.

Els resultats mostren que l'addició d'indi als aliatges de titani empitjora les propietats mecàniques, però millora considerablement les propietats químiques, presentant uns valors d'alliberament d'ions i resistència a la corrosió menors a mesura que augmenta el contingut en indi. Tot això sense alterar la microestructura amb fase alfa-hexagonal presentada pel titani CP.

## **ABSTRACT**

Among the materials used for biomedical uses, titanium and its alloys are the most used. This is due to its good corrosion resistance and excellent biocompatibility. However, the alloy used so far in this area, Ti6Al4V, has long-term cytotoxicity levels of concern to human health. This situation forces researchers to study the physical-chemical characteristics of other elements such as titanium reinforcements to find a Ti6Al4V replacement alloy that improves its electrochemical properties.

Indium is an element that shows no evidence of cytotoxicity, and some authors have proven a good biological behaviour of their alloys containing this element.

Ti-2,5In, Ti-5In and Ti-10In alloys have been obtained by conventional powder metallurgy techniques. Five samples of each Ti-XIn alloy have been obtained, which have undergone different tests to obtain their mechanical, microstructural and chemical properties. To characterize the mechanical properties, three-point bending, hardness and impulse excitation tests have been carried out, which resulted in the elastic modulus, maximum tension and hardness parameters among others. In order to characterize the microstructural properties, optical microscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction tests have been carried out, from which the phases, shape and type of grains were obtained. And, finally, to characterize the chemical properties, ion release and corrosion resistance tests were performed, obtaining very important parameters such as the concentration of ions released by the samples and the corrosion rate of the alloys.

The results show that the addition of indium to titanium alloys worsens the mechanical properties, but considerably improves the chemical properties, presenting lower ion release and corrosion resistance values as the indium content increases. All this without altering the microstructure with alpha-hexagonal phase presented by the titanium CP.

# **DOCUMENTO 1**

## **MEMORIA**



# ÍNDICE

<b>1. MOTIVACIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>2</b>
<b>3. INTRODUCCIÓN CIENTÍFICA .....</b>	<b>3</b>
<b>3.1. HISTORIA DEL TITANIO .....</b>	<b>3</b>
<b>3.2. PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DEL TITANIO .....</b>	<b>3</b>
<b>3.3. ESTRUCTURA CRISTALINA DEL TITANIO .....</b>	<b>5</b>
<b>3.4. CLASIFICACIÓN DE ALEACIONES DE TITANIO .....</b>	<b>6</b>
3.4.1. Aleaciones $\alpha$ .....	7
3.4.2. Aleaciones $\alpha+\beta$ .....	8
3.4.3. Aleaciones $\beta$ .....	8
<b>3.5. PROPIEDADES MECÁNICAS Y QUÍMICAS DE LAS ALEACIONES DE TITANIO .....</b>	<b>9</b>
<b>3.6. ALEACIÓN Ti-IN .....</b>	<b>10</b>
<b>4. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.....</b>	<b>12</b>
<b>4.1. FASE 1: OBTENCIÓN DE ALEACIONES MEDIANTE TÉCNICAS DE PULVIMETALURGIA CONVENCIONAL .</b>	<b>12</b>
4.1.1. Obtención y caracterización de los polvos.....	12
4.1.2. Mezclado de las aleaciones en polvo .....	12
4.1.3. Compactación de las muestras .....	14
4.1.4. Caracterización de muestras en verde.....	14
4.1.5. Sinterización de los compactos .....	15
4.1.6. Caracterización de piezas sinterizadas.....	16
<b>4.2. FASE 2: CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS ALEACIONES .....</b>	<b>17</b>
4.2.1. Obtención del módulo elástico .....	17
4.2.2. Ensayo de flexión a tres puntos .....	17
4.2.3. Ensayo de dureza .....	18
<b>4.3. FASE 3: CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LAS ALEACIONES .....</b>	<b>19</b>
4.3.1. Preparación metalográfica .....	19
4.3.2. Análisis superficial mediante microscopía óptica .....	19
4.3.3. Estudio microestructural mediante microscopía electrónica de barrido .....	19
4.3.4. Estudio de las fases mediante difracción de rayos X .....	20
<b>4.4. FASE 4: CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LAS ALEACIONES .....</b>	<b>20</b>
4.4.1. Estudio de liberación de iones de las aleaciones .....	20
4.4.2. Estudio de resistencia a la corrosión.....	21
4.4.2.1. Determinación del potencial a circuito abierto (OCP, Open Circuit Potencial) ..	21
.....	21
4.4.2.2. Determinación de la espectrometría de impedancias electroquímicas (EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy) .....	21
4.4.2.3. Determinación de curvas potenciodinámicas.....	21
4.4.2.4. Determinación de la velocidad de corrosión .....	22
<b>5. MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>23</b>

<b>5.1.</b>	<b>FASE 1: OBTENCIÓN DE ALEACIONES MEDIANTE TÉCNICAS DE PULVIMETALURGIA CONVENCIONAL ..</b>	<b>23</b>
5.1.1.	Obtención y caracterización de polvos .....	23
5.1.2.	Mezclado de aleaciones en polvo .....	23
5.1.3.	Compactación de las muestras .....	24
5.1.4.	Caracterización de piezas en verde.....	25
5.1.5.	Sinterización de los compactos .....	25
5.1.6.	Caracterización de las piezas sinterizadas.....	25
<b>5.2.</b>	<b>FASE 2: CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS ALEACIONES .....</b>	<b>26</b>
5.2.1.	Obtención de módulo elástico. ....	26
5.2.2.	Ensayo de flexión a tres puntos. ....	27
5.2.3.	Ensayo de dureza. ....	27
<b>5.3.</b>	<b>FASE 3: CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LAS ALEACIONES. ....</b>	<b>27</b>
5.3.1.	Preparación metalográfica. ....	27
5.3.2.	Análisis superficial mediante microscopía óptica .....	28
5.3.3.	Estudio microestructural mediante SEM .....	28
5.3.4.	Estudio de las fases mediante difracción de rayos X .....	29
<b>5.4.</b>	<b>FASE 4: ESTUDIO QUÍMICO DE LAS ALEACIONES .....</b>	<b>29</b>
5.4.1.	Estudio de liberación de iones de las aleaciones .....	29
5.4.2.	Estudio de resistencia a la corrosión de las aleaciones.....	30
<b>6.</b>	<b>RESULTADOS .....</b>	<b>33</b>
<b>6.1.</b>	<b>OBTENCIÓN DE ALEACIONES MEDIANTE TÉCNICAS DE PULVIMETALURGIA CONVENCIONAL.....</b>	<b>33</b>
<b>6.2.</b>	<b>CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS ALEACIONES.....</b>	<b>36</b>
6.2.1.	Obtención del módulo elástico. ....	36
6.2.2.	Ensayo de flexión a tres puntos .....	36
6.2.1.	Ensayo de dureza .....	37
<b>6.3.</b>	<b>CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LAS ALEACIONES.....</b>	<b>38</b>
6.3.1.	Análisis mediante microscopía óptica .....	38
6.3.2.	Análisis microestructural mediante SEM .....	39
<b>6.4.</b>	<b>ESTUDIO QUÍMICO DE LAS ALEACIONES .....</b>	<b>43</b>
6.4.1.	Estudio de liberación de iones de las aleaciones .....	43
6.4.2.	Estudio de resistencia a la corrosión de las aleaciones.....	46
<b>7.</b>	<b>DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....</b>	<b>52</b>
<b>8.</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>61</b>
<b>9.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>62</b>

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Densidades de algunos metales. (Leyens & Peters, 2003).....	3
Figura 2.	Resistencia específica frente a temperatura de aleaciones de titanio y otros materiales (Leyens & Peters, 2003). .....	4
Figura 3.	Dos posibles estructuras del titanio: Estructura hexagonal compacta fase $\alpha$ , a la izquierda, y estructura cúbica centrada en el cuerpo o fase $\beta$ , a la derecha (Leyens & Peters, 2003). .....	5
Figura 4.	Efecto del elemento aleante en el diagrama de fases del titanio en función de su clasificación (Leyens & Peters, 2003). .....	6
Figura 5.	Diagrama de fase tridimensional de aleaciones de titanio. Temperatura de transición en función de concentración del elemento aleante (Leyens & Peters, 2003). .....	6
Figura 6.	Diagrama de fases de la aleación Ti-Al (T.B. Massalski, 1990). .....	7
Figura 7.	Diagrama de fases de la aleación Ti-In. Temperatura en °C frente a porcentaje en peso de indio (Aldridge & Downs, 2011).....	10
Figura 8.	Diagrama de equilibrio de la aleación Ti-In (Gulay & Schuster, 2003).....	13
Figura 9.	Ciclo de sinterizado propuesto que representa los factores de Temperatura y tiempo. ....	16
Figura 10.	Esquema gráfico del ensayo de flexión a tres puntos.....	18
Figura 11.	Curva potenciodinámica donde se reflejan las región activa, región pasiva y región pasiva, además de los parámetros $E_{corr}$ e $i_{corr}$ . .....	22
Figura 12.	Cámara de guantes con atmosfera controlada y controlador de presión. ....	23
Figura 13.	Túrbula inversina 2L de BioEngineering, a la izquierda, y recipientes de las mezclas con bolas de acero inoxidable, a la derecha. ....	24
Figura 14.	Horno tubular de alto vacío Carbolite HVT 15-75-450 (Alfaro, 2018).....	25
Figura 15.	Equipo montado en la balanza Kern 770 para obtener las masas necesarias para el principio de Arquímedes (Kern, 2019). .....	26
Figura 16.	Equipo Sonelastic para muestras pequeñas que contiene: percutor, sensor acústico, ordenador para soportar el software específico y soporte para muestras (Sonelastic, 2019). .....	26
Figura 17.	Muestras por mitades resultado del ensayo de flexión a tres puntos de las muestras correspondientes a Ti-10In.....	27
Figura 18.	Microscopio de barrido electrónico de emisión de campo del fabricante ZEISS modelo AURIAGA Compact.....	29
Figura 19.	Montaje de electrodos, termo par y electrolito, a la izquierda, y potencióstato PGSTAT204 de Metrohm AUTOLAB, a la izquierda.....	31
Figura 20.	Circuito equivalente al montaje que más se asemeja al comportamiento de las muestras. ....	31

Figura 21.	Curvas de tensión frente a deformación de cada una de las aleaciones Ti-XIn..	37
Figura 22.	Imágenes obtenidas por microscopía óptica de la superficie de las aleaciones Ti-2.5In, Ti-5In y Ti-10In.....	38
Figura 23.	Difractograma resultado de ensayo de difracción de rayos X con aleaciones Ti-XIn. ....	39
Figura 24.	Imágenes a 100 aumentos de las 3 aleaciones estudiadas mediante el uso de microscopio electrónico de barrido, siendo Ti-2.5In la imagen nº1, Ti-5In la imagen nº2 y Ti-10In la imagen nº3. ....	40
Figura 25.	Imagen a 250 aumentos de la aleación Ti-10In mediante microscopio electrónico de barrido. ....	40
Figura 26.	Análisis mediante EDS para obtener los porcentajes presentes de cada elemento en una zona concreta de la muestra. ....	41
Figura 27.	Mapa a 1000 aumentos obtenido mediante sistema EDS de microscopio electrónico de barrido de aleación Ti-5In. Arriba, la imagen mapeada, y abajo, con color rojo el titanio y con color verde el indio.....	42
Figura 28.	Análisis de punto sobre una impureza en una imagen de 500 aumentos de la aleación Ti-2.5In. ....	43
Figura 29.	Imágenes de varias partes de la superficie de las aleaciones Ti-2.5In, Ti-5In y Ti-10In, obtenidas por microscopía óptica, tras ser sometidas al ensayo de liberación de iones..	44
Figura 30.	Imágenes de microscopía electrónica de barrido de la superficie de las muestras de las aleaciones Ti-2.5In, Ti-5In y Ti-10In tras ser sometidas al ensayo de liberación de iones. Imágenes a diferentes aumentos: 100 aumentos a la izquierda y 250 aumentos a la derecha.	45
Figura 31.	Curva OCP para cada una de las aleaciones.....	46
Figura 32.	Diagrama de Nyquist de las aleaciones TiXIn.....	47
Figura 33.	Diagrama de Bode para aleación Ti-2.5In. ....	48
Figura 34.	Diagrama de Bode para aleación Ti-5In. ....	48
Figura 35.	Diagrama de Bode para aleación Ti-10In. ....	49
Figura 36.	Comparación de curvas potenciodinámicas de las aleaciones Ti-xIn. ....	50
Figura 37.	Valores Ecorr, icorr, Rp y Vc en función del contenido de indio de las aleaciones. ....	51
Figura 38.	Valores obtenidos de modulo elástico de las aleaciones de Ti-In comparados con valores bibliográficos de CP-Ti y Ti6Al4V (McCracken, 1999). ....	53
Figura 39.	Representación gráfica de valores de tensión máxima de ensayo de flexión a tres puntos en función de la concentración de indio de la aleación y comparándolos con valores bibliográficos de interés (Elias et al., 2008)(Niinomi, 1998)(Rho, Kuhn-Spearing, & Zioupos, 1998). ....	54
Figura 40.	Representación de los valores de dureza medios obtenidos para cada aleación comparados con los del TiCP y Ti-6Al-4V (Poondla, Srivatsan, Patnaik, & Petraroli, 2009).....	55
Figura 41.	Diagrama de fases del sistema titanio-indio. (Gulay & Schuster, 2003) .....	56

Figura 42.	Concentración de iones de titanio liberados para las aleaciones Ti-XIn frente al porcentaje en peso real de indio, comparados con los iones de titanio liberados por el TiCP. .	57
Figura 43.	Concentración de iones de indio liberados frente al porcentaje en peso real de indio. ....	58
Figura 44.	Comparación mediante microscopía óptica de la superficie de la aleación Ti-10In antes (izquierda) y después (derecha) del ensayo de liberación de iones. ....	59



# ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Propiedades físicas seleccionadas del titanio, comparándolas con elementos competidores (Veiga, Davim, & Loureiro, 2012).....	4
Tabla 2.	Propiedades seleccionadas de Ti6Al4V en dos condiciones metalúrgicas (Leyens & Peters, 2003). .....	8
Tabla 3.	Ventajas y desventajas generales de las aleaciones de titanio $\beta$ (Bania, 1990). .....	9
Tabla 4.	Propiedades mecánicas de algunas aleaciones de Ti en función del tipo de aleación (Montes, Martínez, & Romero, 2006). .....	9
Tabla 5.	Propiedades de las aleaciones de titanio $\alpha$ , $\beta$ y $\alpha+\beta$ (Leyens & Peters, 2003).....	10
Tabla 6.	Valores de proceso para calcular la masa de cada elemento para la fabricación de 5 probetas de cada tipo de mezcla. ....	14
Tabla 7.	Masas reales de los elementos, porcentaje en peso final y densidad teórica final de las mezclas. ....	24
Tabla 8.	Composición de la saliva artificial utilizada para el ensayo de liberación de iones.29	
Tabla 9.	Composición del electrolito (Saliva artificial Fusayama).....	30
Tabla 10.	Dimensiones y masas de las muestras en verde obtenidas por compactación.....	33
Tabla 11.	Valores de porosidad, densidad y densidad relativa promedio de las aleaciones..	34
Tabla 12.	Dimensiones y masa de las muestras tras la sinterización. ....	34
Tabla 13.	Valores promedio de las contracciones dimensionales que han sufrido las muestras. ....	35
Tabla 14.	Masas y Volúmenes utilizados en el método de Arquímedes. ....	35
Tabla 15.	Porcentajes de porosidad abierta, porosidad cerrada y densidad relativa de cada una de las aleaciones de Ti-XIn. ....	36
Tabla 16.	Resultados de ensayo no destructivo con equipo Sonelastic: modulo elástico (E), módulo de cizalladura (G) y coeficiente de Poisson ( $\nu$ ). ....	36
Tabla 17.	Valores promedio resultantes del ensayo de flexión a tres puntos: Tensión máxima, desplazamiento máximo y deformación máxima. ....	37
Tabla 18.	Resultado promedio de dureza obtenida para cada una de las aleaciones.....	38
Tabla 19.	Valores de concentración y concentración normalizada de los elementos disueltos en la saliva artificial por aleación. ....	46
Tabla 20.	Valores de potencial a circuito abierto (OCP) y desviación del OCP para cada una de las aleaciones de Ti-XIn. ....	47
Tabla 21.	Valores obtenidos del ajuste de nuestro montaje mediante circuito equivalente. 49	
Tabla 22.	Valores medios de potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), densidad de corriente ( $i_{corr}$ ), resistencia a la polarización y velocidad de corrosión para las aleaciones TiXIn.....	50
Tabla 23.	Porcentaje en peso de cada elemento presente en las aleaciones obtenido mediante EDS. ....	55



# **1. MOTIVACIÓN**

El avance de la sociedad y sobre todo el avance medicinal se ha traducido en un aumento de la demanda de implantes como sustitutivos óseos. La selección de un material adecuado para estos implantes biomédicos es de vital importancia. Entre las características buscadas para este tipo de materiales las más importantes son su biocompatibilidad y su resistencia a la corrosión. Los biomateriales metálicos más utilizados han sido los aceros inoxidable, las aleaciones de cobalto y el titanio y sus aleaciones.

El titanio comercialmente puro y sus aleaciones han sido utilizadas en biomedicina por su baja densidad, buena resistencia a la corrosión y excelente biocompatibilidad. Durante mucho tiempo, la aleación Ti6Al4V ha sido la aleación biomédica de titanio más utilizada, sin embargo, en implantes de larga duración esta aleación puede presentar efectos tóxicos por su liberación de iones de vanadio y aluminio, por esto aleaciones libres de aluminio y vanadio como Ti-13Nb-13Zr o Ti-12Mo-6Zr han aparecido en el ámbito de la biomedicina (Elias, Lima, Valiev, & Meyers, 2008).

Por esto, la búsqueda de nuevas aleaciones de titanio se centra en su biocompatibilidad y resistencia a la corrosión. Se han estudiado las propiedades de muchas aleaciones binarias de titanio, encontrando que la adición de cromo en el titanio puede aumentar la resistencia a la corrosión (Hsu, Wu, Wang, & Ho, 2009), o que la adición de niobio al titanio reduce considerablemente el módulo elástico (Bai et al., 2016).

El indio, por su parte, no ha mostrado evidencia de citotoxicidad y se le asocia con una buena biocompatibilidad. Un estudio de la aleación Ti-In-Nb-Ta muestra una biocompatibilidad bastante buena (Lee, Kim, & Lee, 2003).

La motivación principal es el estudio de las características principales del indio como refuerzo para mejorar el rendimiento clínico del titanio comercialmente puro (TiCP) en búsqueda de la satisfacción de la demanda de nuevas aleaciones de titanio que no muestren citotoxicidad.

## **2. OBJETIVOS**

El objetivo principal de este trabajo es estudiar la viabilidad de obtención de aleaciones Ti-In para su posible aplicación química y biomédica, mediante tecnología pulvimetalúrgica.

Alcanzar dicho objetivo conllevará el estudio de las características físicas y químicas de aleaciones Ti-XIn.

Esto necesitara la realización de distintos subobjetivos, que se enumeran a continuación:

- Preparación adecuada de los polvos para la obtención de aleaciones Ti-In mediante pulvimetalurgia convencional.
- Estudio de la microestructura obtenida, según el contenido en indio, mediante microscopia electrónica y óptica, observando la distribución y homogeneidad de las distintas fases en las aleaciones.
- Determinar las propiedades mecánicas de las aleaciones, según su contenido en In, mediante la realización de ensayos de flexión, tracción, dureza e impacto.
- Llevar a cabo un estudio de resistencia a la corrosión, según el contenido en In de las aleaciones, mediante la realización de ensayos de corrosión electroquímica.
- Analizar la posibilidad de aplicación biomédica mediante el análisis de liberación de iones en un medio simulado de saliva artificial, y con ello evaluar el nivel de acumulación de iones metálicos liberados en el electrolito en largos periodos de inmersión.

## 3. INTRODUCCIÓN CIENTÍFICA

### 3.1. Historia del titanio

El titanio fue descubierto por William Gregor, un mineralogista, en 1791. Pero no se denominó titanio como tal hasta 4 años después, cuando un químico llamado Martin Heinrich Klaproth halló el mismo óxido en un mineral que analizaba, llamándolo titanio por los titanes Uranus y Gaia de la mitología griega.

Cien años después, en 1910, Matthew Albert Hunter del instituto politécnico Rensselaer de Troy consiguió titanio con una pureza del 99,9% calentando tetracloruro de titanio ( $\text{TiCl}_4$ ).

Pero no se pudo producir grandes cantidades de titanio hasta el año 1932, en el que Wilhelm Justin Kroll desarrolló un método de producción de titanio industrial denominado "proceso Kroll". Este proceso sigue siendo el principal proceso de producción de titanio a día de hoy y por ello Wilhelm Justin Kroll es reconocido como el padre de la industria del titanio.

A día de hoy, la industria aeroespacial es el principal consumidor de titanio del mercado, pero en otros mercados, como la arquitectura, la industria química y la medicina, el titanio está ganando importancia (Leyens & Peters, 2003).

### 3.2. Propiedades y características del titanio

El titanio es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre, solamente superado por el aluminio (Al), hierro (Fe) y magnesio (Mg). Pero por desgracia el titanio en estado puro no se encuentra en grandes cantidades en la naturaleza, por esto y por su gran coste de procesado es por lo que solo se acaba utilizando en pocas áreas para fines muy específicos.

En cuanto a densidad, el punto de separación entre metales ligeros y pesados es  $5 \text{ g/cm}^3$ . El titanio con  $4,5 \text{ g/cm}^3$  es el más pesado de los metales ligeros, teniendo aproximadamente la mitad de densidad del hierro y el doble del aluminio como se muestra en la figura 1.

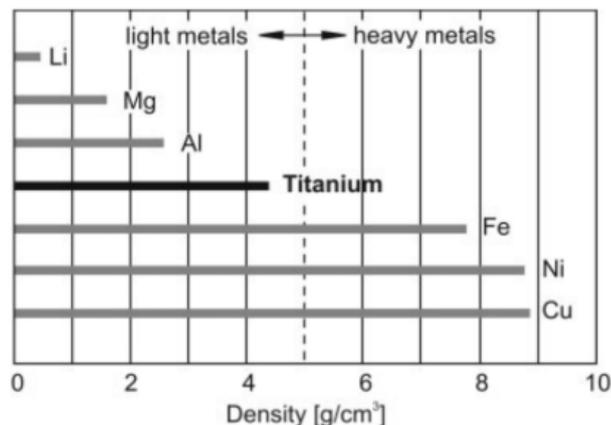
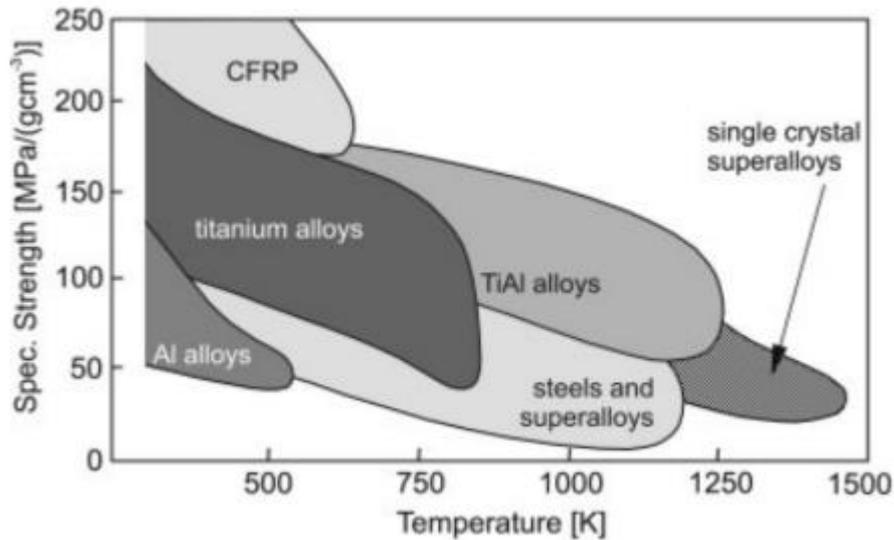


Figura 1. Densidades de algunos metales. (Leyens & Peters, 2003)

El titanio cuenta con una gran resistencia a la corrosión gracias a su gran reactividad en contacto con oxígeno que hace posible la formación de una capa protectora o “capa pasiva” de TiO<sub>2</sub>. Esto hace del titanio un elemento de gran interés en el campo de la biomedicina. También proporciona una gran resistencia específica, solo superada por los polímeros reforzados con carbono (CFRP) por debajo de los 300°C, como se puede observar en la figura 2.



**Figura 2.** Resistencia específica frente a temperatura de aleaciones de titanio y otros materiales (Leyens & Peters, 2003).

La temperatura de fusión del titanio es 1668°C, esto lo hace un elemento a tener en cuenta a la hora de trabajar a altas temperaturas. Aunque cabe destacar que al superar los 650°C la capa protectora de óxido avanza rápidamente, por lo que se produce una fragilización de algunas capas adyacentes. (Stanford & Bate, 2004).

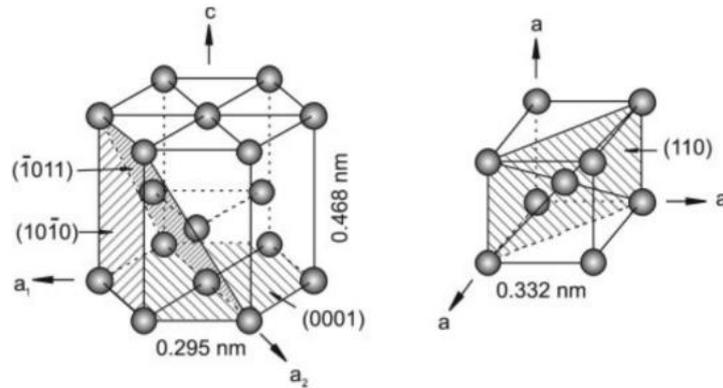
En la tabla 1 se exponen los parámetros característicos del titanio comparados con otros elementos.

**Tabla 1.** Propiedades físicas seleccionadas del titanio, comparándolas con elementos competidores (Veiga, Davim, & Loureiro, 2012).

	Ti	Al	Fe	Ni
Density [g/cm <sup>3</sup> ]	4.5	2.7	7.9	8.9
Melting point [°C]	1670	660	1538	1455
Thermal conductivity [W/mK]*	15-22	221-247	68-80	72-92
Elastic modulus [GPa]	115	72	215	200
Reactivity with oxygen	high +	high	low	low
Corrosion resistance	high +	high	low	medium
Metal price	high +	medium	low	high

### 3.3. Estructura cristalina del titanio

Como muchos otros metales el titanio es un metal alotrópico, ya que presenta dos posibles estructuras cristalinas en estado sólido: hexagonal compacta o fase alfa ( $\alpha$ ) y cúbica centrada en el cuerpo o fase beta ( $\beta$ ). La transición entre una estructura y la otra se denomina transformación alotrópica, y en el titanio puro tiene lugar a la temperatura de  $882 \pm 2^\circ\text{C}$ .

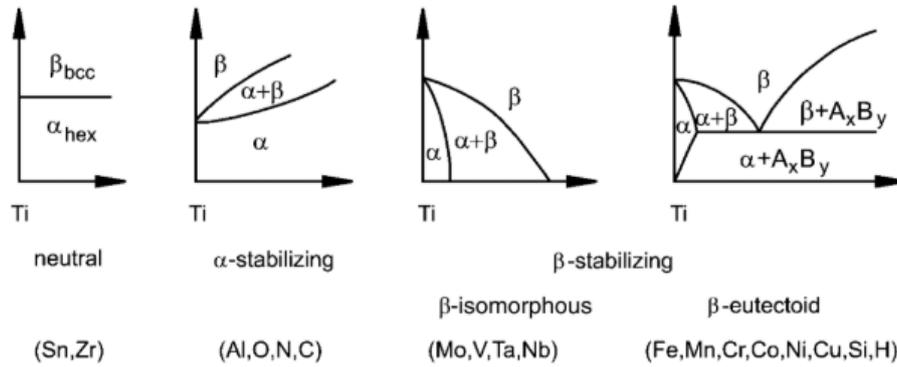


**Figura 3.** Dos posibles estructuras del titanio: Estructura hexagonal compacta fase  $\alpha$ , a la izquierda, y estructura cúbica centrada en el cuerpo o fase  $\beta$ , a la derecha (Leyens & Peters, 2003).

Las propiedades físicas y mecánicas varían de una estructura a otra, lo que hace interesante la adición de elementos aleantes para obtener la estructura deseada: alfa, beta o alfa+beta.

La adición de otros elementos al titanio puro causa la variación de la temperatura de transición entre microestructuras, estos elementos aleantes se clasifican según su efecto en la temperatura:

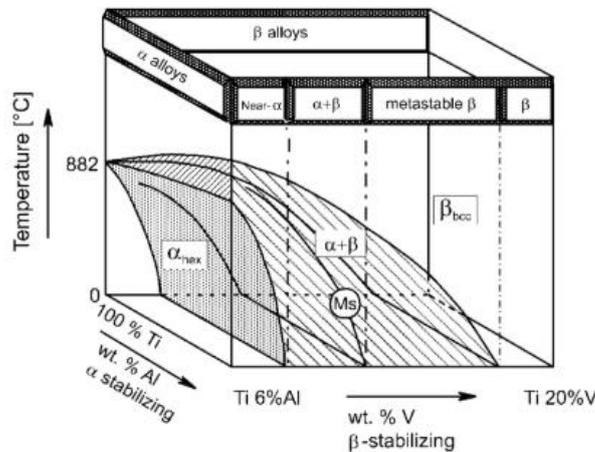
- Elementos neutralizadores, que no afectan en la temperatura, como circonio (Zr) o estaño (Sn). Hay ocasiones en los elementos neutralizadores aumentan o disminuyen la temperatura de transición en función de su concentración o que otro elemento está presente en la aleación (Lütjering & Williams, 2007).
- Elementos  $\alpha$ -estabilizadores, que aumentan la temperatura de transición, como aluminio (Al), oxígeno (O), nitrógeno (N) o carbono (C).
- Elementos  $\beta$ -estabilizadores, que disminuyen la temperatura de transición. Estos elementos se dividen en dos, dependiendo de la transformación que instigan: eutectoides si son totalmente solubles en la fase  $\beta$ , como hierro (Fe), Manganeso (Mn), cromo (Cr) o níquel (Ni); e isomorfos si forman intermetálicos, como molibdeno (Mo), niobio (Nb) o tantalio (Ta).



**Figura 4.** Efecto del elemento aleante en el diagrama de fases del titanio en función de su clasificación (Leyens & Peters, 2003).

### 3.4. Clasificación de aleaciones de titanio

Las aleaciones de titanio se suelen clasificar en aleaciones  $\alpha$ , aleaciones  $\beta$  o aleaciones  $\alpha+\beta$ , existiendo subdivisiones en aleaciones casi  $\alpha$  y aleaciones  $\beta$  metaestables. Se muestra un esquema en tres dimensiones resultado de dos esquemas en dos dimensiones, donde se muestra el efecto en la temperatura de transición de las aleaciones de titanio en función de la concentración de un elemento  $\alpha$ -estabilizante y un elemento  $\beta$ -estabilizante.



**Figura 5.** Diagrama de fase tridimensional de aleaciones de titanio. Temperatura de transición en función de concentración del elemento aleante (Leyens & Peters, 2003).

Las aleaciones  $\alpha$  de titanio abarcan al titanio puro y aleaciones con elementos  $\alpha$ -estabilizantes y neutros. Además, la fase  $\alpha$  también comprende las aleaciones con una cantidad de  $\beta$ -estabilizante entre el 1 y 2% en peso, que se denominan "casi- $\alpha$ ".

Las aleaciones de titanio que contienen entre un 5 y un 40% de elemento  $\beta$ -estabilizante se denominan aleaciones  $\alpha+\beta$ . Las aleaciones  $\alpha+\beta$  se caracterizan por presentar ambas estructuras cristalinas a temperatura ambiente y por permitir tratamientos térmicos de envejecimiento y solubilización, lo que puede mejorar sus propiedades físicas. Entre estas aleaciones se encuentra la aleación de titanio más utilizada Ti6Al4V, aproximadamente el 45 % del mercado de obtención

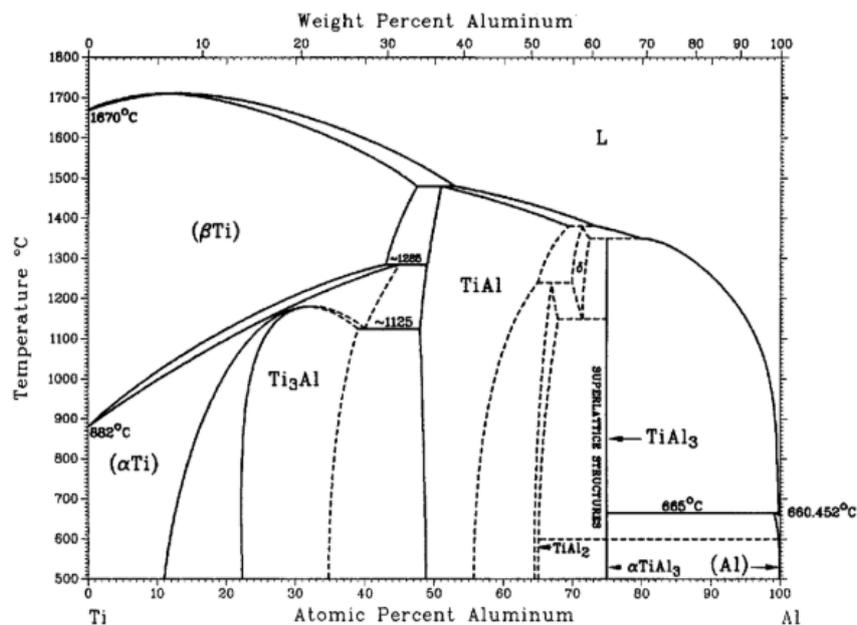
de titanio va destinado a la realización de esta aleación, el resto se dedica a la producción de titanio puro u otro tipo de aleaciones (Veiga et al., 2012).

Al aumentar la concentración del elemento  $\beta$ -estabilizante por encima del 40% obtenemos las aleaciones  $\beta$ , que dependiendo de la concentración será aleación  $\beta$  metaestable o aleación  $\beta$  estable. Estas aleaciones se caracterizan por una alta templabilidad y un bajo modulo elástico. Principalmente se comercializan las aleaciones  $\beta$  metaestables.

### 3.4.1. Aleaciones $\alpha$

Las aleaciones  $\alpha$  comprenden el titanio comercialmente puro (cp), las aleaciones con  $\alpha$ -estabilizantes y elementos neutros. Sus principales características son su gran resistencia a la corrosión, su deformabilidad y su alta resistencia específica. Presentan insensibilidad a los tratamientos térmicos, por lo que tienen una gran conformabilidad en frío (Veiga et al., 2012).

El elemento aleante  $\alpha$ -estabilizante más utilizado y estudiado es el aluminio (Al), en la figura X se expone el diagrama de fases de la aleación Ti-Al.



**Figura 6.** Diagrama de fases de la aleación Ti-Al (T.B. Massalski, 1990).

La aleación Ti-Al cuenta con muchas fases intermetálicas, como  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al,  $\gamma$ -TiAl<sub>2</sub>, TiAl<sub>2</sub> y TiAl<sub>3</sub>. De todas esas fases intermetálicas las dos con relevancia comercial son  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al y  $\gamma$ -TiAl<sub>2</sub>, ya que TiAl<sub>2</sub> y TiAl<sub>3</sub> son fases extremadamente frágiles. En la figura X se puede observar como a medida que aumenta la concentración de aluminio en la aleación aumenta la temperatura de transición de fase  $\alpha$  a fase  $\beta$ , pero a partir de un 10% de porcentaje en peso de aluminio la fase intermetálica Ti<sub>3</sub>Al (fase no interesante) empieza a ser estable. Por esta razón, para evitar la formación de fases intermetálicas frágiles no se suele utilizar más de un 5-6% en peso de aluminio en las aleaciones de titanio, consiguiendo una estabilidad de la fase  $\alpha$  de alrededor de 1050°C.

### 3.4.2. Aleaciones $\alpha+\beta$

Estas aleaciones contienen elementos  $\alpha$ -estabilizantes como  $\beta$ -estabilizantes, por lo que a temperatura ambiente presentan los dos tipos de estructura cristalográfica. A diferencia que las aleaciones  $\alpha$ , las  $\alpha+\beta$  sí que presentan sensibilidad a los tratamientos térmicos, por lo que se pueden mejorar sus propiedades mecánicas mediante tratamientos de envejecimiento y solubilización.

La aleación más popular no solo de las aleaciones  $\alpha+\beta$ , si no de todas las aleaciones de titanio es Ti-6Al-4V. Es la más utilizada por dos principales razones: sus propiedades están muy bien balanceadas y es la aleación, con diferencia, más estudiada y probada (se desarrolló en 1950, en estados unidos).

**Tabla 2.** Propiedades seleccionadas de Ti6Al4V en dos condiciones metalúrgicas (Leyens & Peters, 2003).

Material	TS [MPa]	YS [MPa]	E [GPa]	Hardness [HV]	K [W/mK]	$\beta$ -Transus [°C]
Ti-6Al-4V (annealed bar)	895	825	110	340	7.3	995
Ti-6Al-4V (solution + age bar)	1035	965	-	360	7.5	995

TS – Tensile Strength; YS – Yield Strength; E – Elastic modulus; C – Thermal conductivity.

### 3.4.3. Aleaciones $\beta$

Las aleaciones  $\beta$  de titanio son aleaciones con un contenido mayor en  $\beta$ -estabilizantes que las aleaciones  $\alpha+\beta$  de titanio. Las aleaciones  $\beta$  ofrecen una relación resistencia-peso muy interesante, además de unas buenas combinaciones de resistencia, tenacidad y resistencia a la fatiga. Por otro lado, presentan una mayor densidad y un mayor coste que las aleaciones  $\alpha+\beta$ .

Las aleaciones  $\beta$  de titanio más utilizadas son: Ti-10-2-3, Beta C, Ti-15-3, TIMETAL 21S, BT22 y Ti 17. Entre todas estas aleaciones, Ti-10-2-3 presente la mejor combinación de resistencia, tenacidad y el mayor ciclo de resistencia a la fatiga.

Otro aspecto interesante de estas aleaciones es el bajo modulo elástico que presentan, resultando de especial interés en el campo de las prótesis biomédicas, favoreciendo la transmisión homogénea de tensiones al hueso, aunque también es una característica interesante para aplicaciones aeroespaciales (Li et al., 2014).

En la tabla 3 se exponen las principales ventajas y desventajas de las aleaciones  $\beta$  de titanio, aunque cabe destacar que las características de las aleaciones varían de una a otra.

**Tabla 3.** Ventajas y desventajas generales de las aleaciones de titanio  $\beta$  (Bania, 1990).

<i>Advantages</i>	<i>Disadvantages</i>
– high strength-to-density ratio	– high density
– low modulus	– low modulus
– high strength/high toughness	– poor low and high temperature properties
– high fatigue strength	– small processing window (some alloys)
– good deep hardenability	– high formulation cost
– low forging temperature	– segregation problems
– strip producible – low-cost TMP* (some alloys)	– high springback
– cold formable (some alloys)	– microstructural instabilities
– easy to heat treat	– poor corrosion resistance (some alloys)
– excellent corrosion resistance (some alloys)	– interstitial pick up
– excellent combustion resistance (some alloys)	

\* TMP: thermomechanical processing

### 3.5. Propiedades mecánicas y químicas de las aleaciones de titanio

Las propiedades de las aleaciones de titanio varían según el tipo y concentración de elemento o elementos aleantes presentes, ya que estos pueden variar la estructura cristalina.

En la tabla 4 se exponen las principales propiedades mecánicas de algunas aleaciones de titanio en función del tipo de aleación. Se puede observar claramente una mejora de las características mecánicas de las aleaciones  $\beta$  frente a las demás, contando con un módulo elástico menor, mayor dureza, mayor límite elástico y mayor resistencia a la tracción que las aleaciones  $\alpha$  y  $\alpha+\beta$ .

**Tabla 4.** Propiedades mecánicas de algunas aleaciones de Ti en función del tipo de aleación (Montes, Martínez, & Romero, 2006).

Aleación	Estado	Estructura	Dureza (HV)	Módulo elástico (GPa)	Límite elástico (MPa)	Resistencia tracción (MPa)
Ti CP – Grado 2	-	$\alpha$	155-165	100-105	276-360	345-490
Ti 6Al 4V	Solubilización y envejecimiento	$\alpha - \beta$	380-420	110-117	800-1100	900-1200
Ti 6Al 7Nb	-	$\alpha - \beta$	270-290	100-110	898-905	995-1010
Ti 13Nb 13Zr	Solubilización y envejecimiento	Casi - $\beta$	280-300	76-82	800-900	900-1050
Ti 12Mo 6Zr 2Fe	-	$\beta$	330-350	63-90	900-1150	980-1140

Una de las características más interesantes del titanio para su aplicación biomédica es su resistencia a la corrosión. El titanio puro y las aleaciones de titanio  $\alpha$  presentan una gran resistencia a la corrosión frente a las aleaciones  $\beta$  y  $\alpha+\beta$ . Por otra parte, las aleaciones  $\alpha$  cuentan con un módulo elástico alto y una baja resistencia a la tracción, esto incita a la búsqueda de aleaciones  $\alpha+\beta$ , que como la tabla 5 muestra, cuentan con el equilibrio entre las buenas prestaciones químicas de la fase  $\alpha$  y las increíbles características mecánicas de la fase  $\beta$ , razón por la que la aleación  $\alpha+\beta$  Ti-6Al-4V es la más utilizada.

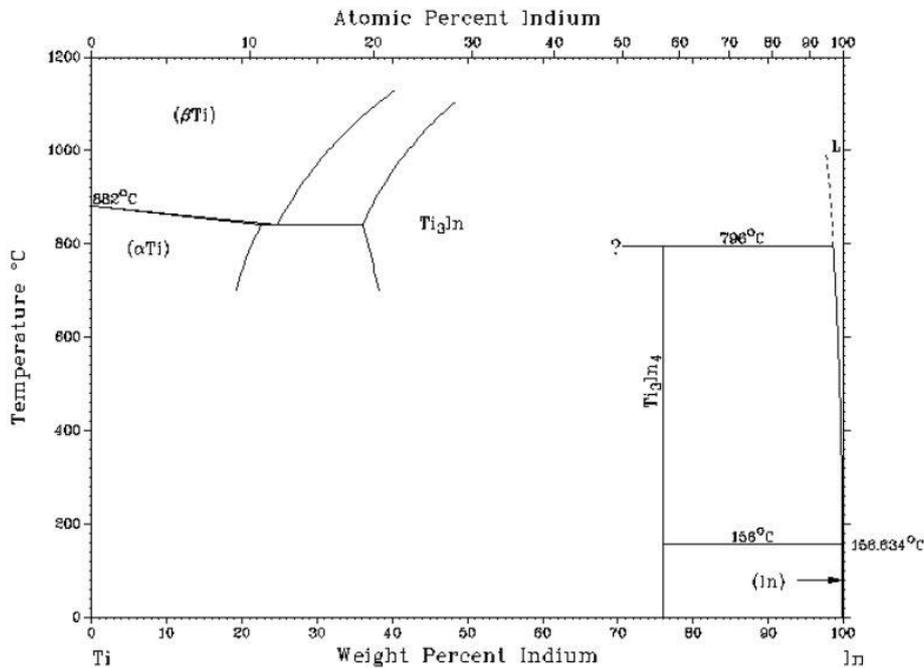
**Tabla 5.** Propiedades de las aleaciones de titanio  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\alpha+\beta$  (Leyens & Peters, 2003).

	$\alpha$	$\alpha+\beta$	$\beta$
Density	+	+	-
Strength	-	+	++
Ductility	-/+	+	+/-
Fracture toughness	+	-/+	+/-
Creep strength	+	+/-	-
Corrosion behavior	++	+	+/-
Oxidation behavior	++	+/-	-
Weldability	+	+/-	-
Cold formability	--	-	-/+

### 3.6. Aleación Ti-In

En la actualidad la tecnología de materiales se centra en el diseño de nuevas aleaciones con el fin de obtener propiedades deseadas para funciones específicas.

El indio es un elemento  $\alpha$ -estabilizante químicamente similar al aluminio, al galio y al zinc, cuyo punto de fusión es 157,4°C. Junto al titanio forma una aleación  $\alpha$  cuyo diagrama de fases se muestra en la figura 7, donde se observa una temperatura de transición  $\beta$  constante a 882°C y una fase intermetálica a partir de un 40% en peso de indio (Aldridge & Downs, 2011).



**Figura 7.** Diagrama de fases de la aleación Ti-In. Temperatura en °C frente a porcentaje en peso de indio (Aldridge & Downs, 2011).

El uso del titanio y aleaciones de titanio para uso biomédico se debe a su baja densidad, excelente resistencia a la corrosión y biocompatibilidad única. Para el uso de implantes dentales se intentó integrar indio a las aleaciones de titanio, obteniendo una buena bioactividad de la

aleación. Además, no hay constancia de citotoxicidad de aleaciones que contienen indio y una prueba de citotoxicidad in vitro realizada por Hornez confirma la seguridad del indio. Esto lleva a indicar que es buena idea el uso del indio, por su biocompatibilidad, en aleaciones de titanio para mejorar el rendimiento clínico (Wang, Wang, Lin, & Zheng, 2013).

## **4. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN**

Con el fin de lograr el objetivo principal, que es analizar el efecto que tiene la adición de indio al titanio, el proyecto se dividirá en las siguientes 4 fases que reflejan los objetivos específicos planteados:

### **4.1. FASE 1: Obtención de aleaciones mediante técnicas de pulvimetalurgia convencional**

Esta fase busca la obtención de las aleaciones propuestas (Ti-2.5In, Ti-5In y Ti-10In) por mezcla elemental de polvos usando técnicas convencionales de pulvimetalurgia. Para conseguir este objetivo será necesario realizar las siguientes subfases:

#### **4.1.1. Obtención y caracterización de los polvos**

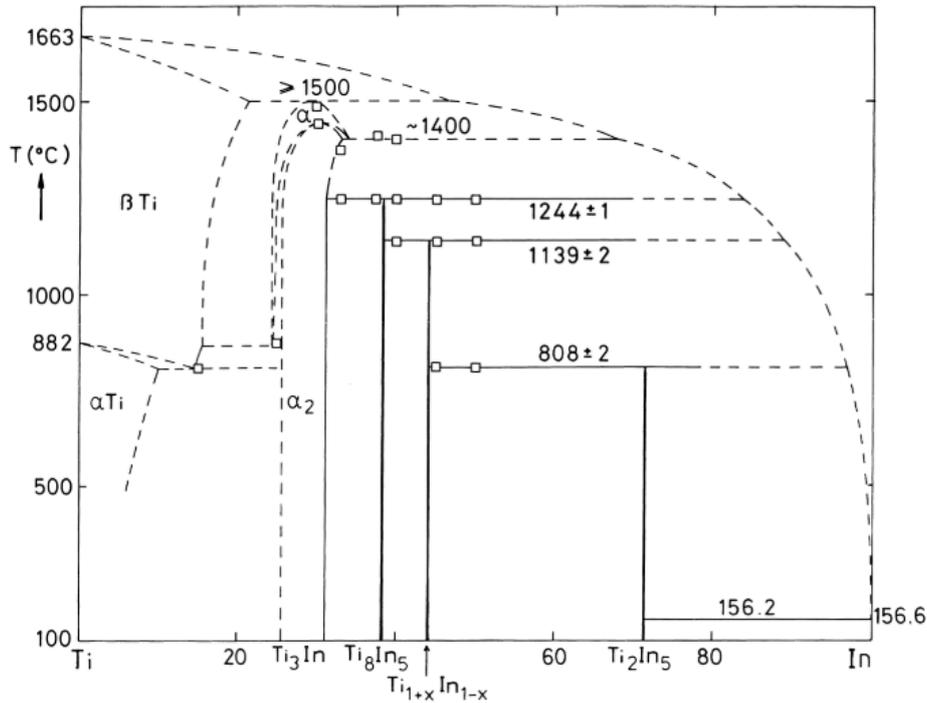
Para la elección de los polvos se tendrá en cuenta varios parámetros de los elementos a alejar como son: el tamaño de partícula, morfología de partícula y pureza del polvo.

Se preferirán altas purzas de polvos y granulometrías inferiores a las 325 mallas, tamaño ampliamente aplicado para las técnicas pulvimetalúrgicas en general. Se tendrá en cuenta las necesidades expuestas anteriormente para la elección de un distribuidor buscando el que más se asemeje a estas dando importancia también la facilidad de envío y presupuesto.

Una vez recibidas las materias primas se realizará un análisis de las características físicas y morfológicas mediante microscopia electrónica de barrido y medición de su granulometría. Además, si el fabricante no proporciona un análisis químico del producto, éste deberá llevarse a cabo.

#### **4.1.2. Mezclado de las aleaciones en polvo**

Se procederá a mezclar los polvos para la obtención de 15 probetas de flexión, 5 para cada una de las aleaciones distintas: Ti-2.5In, Ti-5In y Ti-10In. De acuerdo con diagrama de equilibrio correspondiente a la aleación Ti-In reflejado en la figura 8, se puede observar que se obtendrá una estructura alfa para las 3 aleaciones.



**Figura 8.** Diagrama de equilibrio de la aleación Ti-In (Gulay & Schuster, 2003).

Para averiguar la cantidad de polvos a utilizar en las distintas mezclas habrá que seguir los siguientes pasos:

Averiguar la densidad relativa de las mezclas gracias a la ecuación 1, donde  $\rho_i$  representa la densidad teórica de los elementos utilizados y  $\%w_i$  el porcentaje en peso de los elementos utilizados.

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

Después de averiguar la densidad relativa teórica de la mezcla se podrá obtener la masa de mezcla necesaria para realizar las mezclas deseadas. Sabiendo que las probetas tendrán un volumen de  $1800 \text{ mm}^3$  (Dimensiones de probetas:  $30 \times 12 \times 5 \text{ mm}$ ) y considerando que la porosidad existente en las probetas es del 10% se calculará la masa de las probetas gracias a la ecuación 2.

$$\text{Masa Probetas} = 0,9 * V * \rho_{rt} \quad (2)$$

Se formarán 5 probetas de cada mezcla, por lo que se multiplicará por 5 el valor de masa de probeta teórica de cada aleación para conseguir la masa total de mezcla.

Por último, se multiplicará el porcentaje en peso de cada elemento por la masa total de mezcla para obtener la masa de cada elemento a la hora de realizar la mezcla de polvos. En la tabla 5 se ven reflejados todos los cálculos expuestos para el cálculo de masa para la mezcla de polvos.

**Tabla 6.** Valores de proceso para calcular la masa de cada elemento para la fabricación de 5 probetas de cada tipo de mezcla.

Aleación	Elementos	Densidad	% peso	Densidad relativa mezcla (g/cm <sup>3</sup> )	Masa Flexión (g)	Cantidad de probetas	Masa de mezcla (g)	Masa de elemento (g)
Ti-2.5In	Ti	4,507	97,50	4,55	7,372	5	36,859	35,938
	In	7,300	2,50					0,921
Ti-5In	Ti	4,507	95,00	4,59	7,444	5	37,219	35,358
	In	7,300	5,00					1,861
Ti-10In	Ti	4,507	90,00	4,69	7,592	5	37,959	34,163
	In	7,300	10,00					3,796

Una vez tengamos a nuestra disposición los datos de masa necesaria por elemento en cada mezcla se procederá a mezclar las cantidades exactas de polvos. Los polvos se manipularán en una atmosfera controlada debido a la alta reactividad del Ti. Los polvos previamente pesados se colocan en 3 recipientes de plástico distintos, correspondiendo cada recipiente a una de las aleaciones. Se introducirán bolas pequeñas de acero inoxidable, para que no haya interacciones de éstas con los elementos de la aleación, en los recipientes y se mezclarán durante 45 min en una túbula para asegurar la homogenización.

#### 4.1.3. Compactación de las muestras

En esta etapa se utilizará una prensa universal para compactar las mezclas ya homogenizadas. Los polvos se introducirán en matrices flotantes de compactación para que la fuerza ejercida sea uniforme en las caras superior e inferior. El aumento de la presión aplicada por la prensa será a velocidad constante hasta llegar a la presión máxima o de compactación, la cual se mantendrá durante 15 segundos, de 600 MPa. Una vez acabado el proceso se conseguirán piezas en verde para su caracterización y posterior sinterización.

#### 4.1.4. Caracterización de muestras en verde

Se recopilarán los valores de masa y dimensiones de las piezas en verde. Con los datos recopilados se podrá hallar el volumen de cada muestra y con el volumen se hallará la densidad de las muestras ( $\rho_v = m_v/V_v$ ). Una vez se obtengan los valores de densidad de las muestras se utilizará la ecuación 3 para calcular la porosidad de las muestras en verde.

$$\%Porosidad_{verde} = \left(1 - \frac{\rho_v}{\rho_t}\right) \quad (3)$$

Donde:  $\rho_v$  es la densidad en verde y  $\rho_t$  es la densidad teórica del material.

Una vez recopilados los valores de porosidad de las piezas en verde se calculará la porosidad media de cada aleación, haciendo una media aritmética de los cinco valores obtenidos.

#### 4.1.5. Sinterización de los compactos

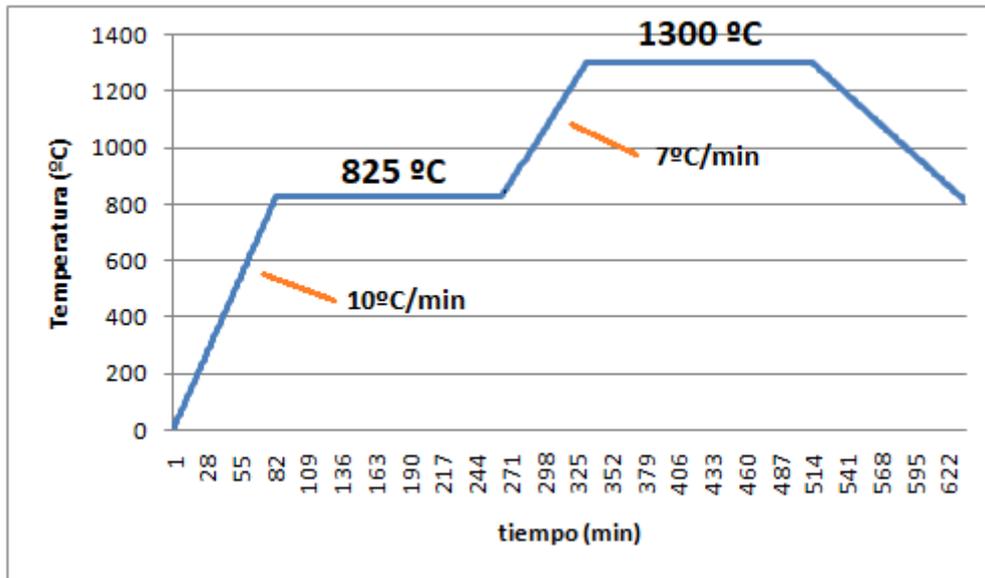
Los principales factores a tener en cuenta a la hora de realizar una sinterización son: temperatura, atmosfera y tiempo de sinterización. Una buena estrategia de sinterizado es crucial para obtener los resultados deseados por lo que habrá que seleccionar unos parámetros adecuados.

En primer lugar, debido a que el Titanio es un elemento muy reactivo, habrá que realizar la sinterización en una atmosfera controlada. Para ello se realizará la sinterización en un horno de alto vacío, donde conseguiremos una atmosfera inerte. El horno de alto vacío mantendrá el proceso de sinterización a una presión de  $5 \cdot 10^{-4}$  mbares.

Otros parámetros de sinterización a tener en cuenta son la temperatura y el tiempo. A la hora de decidir un ciclo de sinterización correcto se deberá tener en cuenta las temperaturas de fusión de los diferentes elementos de la aleación y que el Titanio sufre una variación alotrópica a los 882°C. Para que este cambio de fase del Ti se dé de manera homogénea en la mezcla se tendrá que tener seguridad de que en toda la masa de muestra se encuentra a la misma temperatura, esto se conseguirá haciendo una parada de 30 min en el ciclo a los 750°C. Ya que en un sinterizado de mezclas similares el indio sublimó debido al aumento con excesiva rapidez de la temperatura hasta la temperatura máxima de sinterización (siendo esta 1250°C), haciendo que los niveles de indio presentes en la aleación tras el sinterizado fueran muy inferiores a los deseados, en este caso se va a realizar un ciclo de sinterización buscando la solubilización del In en el Ti evitando la sublimación de este:

- Aumento de temperatura del horno hasta los 825°C a una velocidad de 10°C/min.
- Mantenimiento de los 825°C durante 3 horas con el propósito de que haya un cambio de fase del Ti homogéneo.
- Aumento de la temperatura del horno hasta la temperatura máxima de sinterización (1300°C) a una velocidad de 7°C/min.
- Mantener la temperatura máxima durante 3h con el propósito de conseguir una sinterización correcta.
- Dejar enfriar lentamente dentro del horno tras el apagado.

En la siguiente figura se puede ver gráficamente el ciclo descrito.



**Figura 9.** Ciclo de sinterizado propuesto que representa los factores de Temperatura y tiempo.

#### 4.1.6. Caracterización de piezas sinterizadas

Una vez se obtengan las probetas sinterizadas se procederá al estudio de los cambios físicos respecto a las probetas en verde. También se estudiarán la densidad y porosidad reales utilizando el método de Arquímedes.

Para aplicar el método de Arquímedes primero se medirán la masa en seco ( $M_{se}$ ), la masa saturada de agua sumergida en agua ( $M_{as}$ ) y la masa saturada de agua en aire ( $M_{aa}$ ) de cada una de las muestras. Una vez se tengan dichos valores y conociendo la densidad relativa teórica de las muestras se calculará el volumen teórico ( $V_t$ ), volumen de porosidad abierta, volumen de porosidad cerrada y volumen exterior. El volumen de porosidad externa se calcula con la ecuación 4,

$$V_{ex} = M_{aa} - M_{as} \quad (4)$$

el volumen de porosidad abierta viene dado por la ecuación 5,

$$V_{pabierta} = M_{aa} - M_{se} \quad (5)$$

y el volumen de porosidad cerrada por la ecuación 6.

$$V_{pcerrada} = V_{ex} - V_t - V_{pabierta} \quad (6)$$

Por último, con las ecuaciones 7, 8 y 9 se obtendrán los valores de densidad experimental, así como los valores porcentuales de porosidad abierta y porosidad cerrada respectivamente.

$$\rho_e = \frac{M_{se}}{V_{ex}} \cdot 100 \quad (7)$$

$$\%pabierta = \frac{V_{pabierta}}{V_{ex}} \cdot 100 \quad (8)$$

$$\%pcerrada = \frac{V_{pcerrada}}{V_{ex}} \cdot 100 \quad (9)$$

## **4.2. FASE 2: Caracterización mecánica de las aleaciones**

El objetivo principal de esta fase es el estudio de las propiedades mecánicas de las aleaciones sinterizadas y observar la influencia del indio en estas. Para lograr este objetivo se realizarán los siguientes ensayos:

1. Obtención del módulo elástico.
2. Ensayo de flexión a tres puntos.
3. Ensayo de dureza.

### **4.2.1. Obtención del módulo elástico**

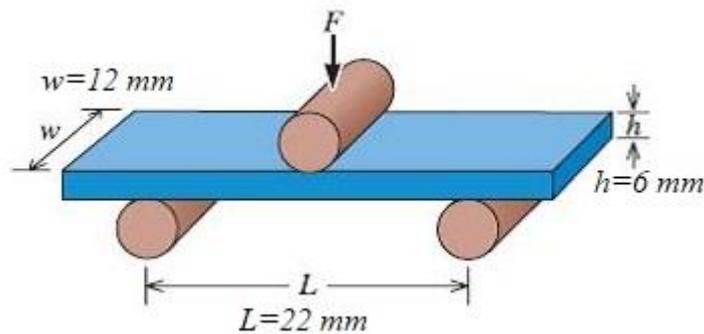
La obtención de del módulo elástico se realizará de manera no destructiva utilizando una técnica de excitación por impulso. Esta técnica se basa en la respuesta acústica que emiten las diferentes probetas cuando reciben un leve estímulo físico (leve golpe). Sabiendo la masa y las dimensiones de las muestras, y obteniendo las frecuencias de vibración mediante el ensayo podremos obtener el módulo elástico, el coeficiente de Poisson y módulo de cizalladura de las muestras. Esto es posible porque la frecuencia de vibración de un material es proporcional a su módulo elástico.

La exactitud de los valores obtenidos dependerá de la cantidad de muestras que sometamos a ensayo, siendo mayor exacto a mayor número de muestras ensayadas, por lo que se someterán todas las muestras de todas las mezclas a este estudio.

### **4.2.2. Ensayo de flexión a tres puntos**

Los ensayos se realizarán con el fin de analizar el comportamiento de las muestras ante la aplicación de una tensión y determinar su resistencia a la flexión. Dicho ensayo se realiza sobre las muestras sinterizadas, que han sido conformadas con unas dimensiones específicas para este ensayo: 30x12x6 mm.

Este ensayo consiste en la aplicación de fuerza progresiva a una muestra apoyada sobre dos soportes colocados a 22 mm hasta la rotura de la misma. La fuerza es ejercida por una máquina universal de ensayos mecánicos y la velocidad de deformación de la muestra es de 0,5 mm/min.



**Figura 10.** Esquema gráfico del ensayo de flexión a tres puntos.

De este ensayo se obtendrán valores de fuerza y desplazamiento, de los cuales se podrán determinar los valores de tensión y deformación a las que se somete a las muestras en el tiempo hasta que rompe. La tensión se calculará con la ecuación 10,

$$\sigma_{flex} = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (10)$$

donde b corresponde al ancho de muestra, h al espesor de la muestra, L con la longitud entre apoyos y F con la fuerza aplicada en el tiempo. La deformación se calculará con la ecuación 11,

$$\varepsilon_{flex} = \frac{6 \cdot D \cdot h}{L^2} \quad (11)$$

donde L es la longitud entre apoyos, h el espesor de muestra y D el desplazamiento de la muestra.

Tras conseguir los datos de tensión y deformación se compararán las distintas aleaciones entre sí, para ello recabaremos los valores de tensión, deformación y desplazamiento máximos de las distintas probetas.

Una vez acabado el ensayo el resultado serán nuestras probetas rotas por su parte central en dos mitades, dichas mitades serán utilizadas para otros ensayos de caracterización mecánica y microestructural. El ensayo se realizará a 4 de las 5 probetas de cada mezcla, reservando la quinta para un futuro ensayo de tracción.

### 4.2.3. Ensayo de dureza

La dureza es la resistencia que ofrece el material ante indentación, es decir, resistencia del material ante deformación permanente y grietas.

En este ensayo se realizarán muescas en mitades resultantes del ensayo de flexión utilizando un penetrador de diamante. La preparación metalográfica de las muestras es un simple desbaste sobre la superficie a ensayar. La escala elegida es HR15N donde la carga tiene un valor de 15 kgf, que traducido a Newtons es 147 N.

Una vez obtenidos los datos de dureza, se llevará a cabo la transformación de éstos al valor en HV (Vickers) interpolando con una tabla de equivalencias, una vez transformados se compararán los valores de nuestras aleaciones y de aleaciones de referencia de la bibliografía.

### **4.3. FASE 3: Caracterización microestructural de las aleaciones**

El objetivo de esta fase es el análisis de la microestructura conseguida tras sinterizar las muestras, observando el efecto del proceso de fabricación y ciclo de sinterizado sobre las mismas. Para ello se utilizarán las mitades resultantes de las probetas del ensayo de flexión a tres puntos, siendo sometidas a una preparación metalográfica específica y a unas técnicas de análisis microestructural. El esquema conceptual de la Fase 3 es el siguiente:

- Preparación metalográfica.
- Análisis de la superficie mediante microscopía óptica.
- Estudio microestructural mediante microscopía electrónica de barrido, SEM.

#### **4.3.1. Preparación metalográfica**

Las superficies que se estudiarán serán las correspondientes a los cortes transversales de las muestras. Se necesita de una superficie pulida y sin impurezas, y el procedimiento que se seguirá para ello se explica con claridad en el apartado 3.1. del capítulo de materiales y métodos. A continuación, se presenta un pequeño esquema resumen de dicha preparación metalográfica:

1. Embutición en resina.
2. Desbaste en tres fases.
3. Primer pulido.
4. 5 min de baño de ultrasonidos.
5. Segundo pulido.
6. 15 min de baño de ultrasonidos.

Se seguirá dicho esquema con todas las muestras para conseguir la misma calidad superficial.

#### **4.3.2. Análisis superficial mediante microscopía óptica**

En esta fase se analizarán las superficies de las muestras mediante el uso de microscopía óptica. Se realizarán imágenes a diferentes aumentos según criterio propio con las que se podrá observar el grado de porosidad superficial de las muestras. También se utilizará la microscopía óptica para observar el estado de las superficies de las muestras tras el ensayo de liberación de iones.

#### **4.3.3. Estudio microestructural mediante microscopía electrónica de barrido**

En esta fase se analizarán la distribución de las fases y forma y tamaño de los granos, además se buscarán las relaciones que tengan las características microestructurales con las propiedades estudiadas en las demás fases. Se realizarán imágenes a diferentes aumentos dependiendo de la información que se observe relevante, además se utilizaran herramientas muy útiles de análisis como análisis puntual, análisis de línea y análisis de mapa en zonas en las que pueda

interesará, esto resultará interesante para analizar a fondo las distintas composiciones dentro de una misma muestra.

Se utilizará la microscopía electrónica de barrido para dichos análisis, utilizando dos detectores: detector de electrones retrodispersados (BSE, Backscattered electron detector) y detector de rayos X (EDS, Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy).

#### **4.3.4. Estudio de las fases mediante difracción de rayos X**

Se determinarán las fases que se han formado tras la sinterización en las aleaciones mediante el uso de tecnología de difracción de rayos X. Se utilizarán 3 muestras (una de cada mezcla) para el ensayo, de las cuales se obtendrán difractogramas que se podrán comparar con otras bases de datos.

#### **4.4. FASE 4: Caracterización química de las aleaciones**

El objetivo de la fase 4 es el análisis de la biocompatibilidad del material mediante el estudio de la liberación de iones en condiciones similares a las internas del cuerpo humano y resistencia a la corrosión en ambiente corrosivo (saliva artificial).

##### **4.4.1. Estudio de liberación de iones de las aleaciones**

Los implantes metálicos dentro del cuerpo humano liberan iones metálicos a los tejidos colindantes, con el fin de estudiar si las distintas aleaciones de Ti-In preparadas liberan cantidades dañinas de estos iones 9 mitades resultantes del ensayo de flexión a tres puntos, tres de cada mezcla, se someterán a un ensayo de liberación de iones.

Se realizará una preparación metalográfica hasta pulido espejo y con el fin de controlar la superficie que libera iones se esmaltarán los bordes resultantes entre la muestra y la resina donde se encuentra embutida. Una vez concluida la preparación metalográfica se procederá a la inmersión total de las muestras en saliva artificial, disolución que simula las condiciones a las que se encontrará la aleación dentro del cuerpo. Las muestras sumergidas se incubarán a una temperatura de 37°C durante 730 horas (30,4 días), tiempo que simula la estancia de dicha aleación durante 20 años dentro del cuerpo. Transcurrido ese tiempo las muestras se extraerán de la disolución limpiándola para su posterior análisis microestructural mediante microscopía óptica y SEM, mientras que la disolución resultante se analizará mediante la técnica ICP-OES (Plasma de acoplamiento inductivo y espectroscopía de emisión óptica) para el estudio de iones de Titanio e indio liberados durante el ensayo.

#### **4.4.2. Estudio de resistencia a la corrosión de las aleaciones**

Para concluir la caracterización química las 6 mitades resultantes del ensayo de flexión (2 mitades de cada mezcla) serán sometidas a ensayos de corrosión. Este ensayo se basa en el estudio del comportamiento electroquímico de las aleaciones de Ti-In cuando se encuentran en un entorno corrosivo.

El montaje del ensayo constará de electrodos y un electrolito, el electrolito será saliva artificial Fusayama (medio corrosivo) y los electrodos serán un total de 3: uno será la propia muestra (electrodo de trabajo), un contraelectrodo que será de platino y un electrodo de referencia que será Ag/AgCl, 3M KCl.

Una vez realizado el montaje oportuno se seguirá una rutina de trabajo para el estudio de la resistencia a la corrosión, que consta de las siguientes etapas:

- Etapa 1: Determinación del potencial a circuito abierto (OCP, *Open Circuit Potential*).
- Etapa 2: Determinación de la espectrometría de impedancias electroquímicas (EIS, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*).
- Etapa 3: Determinación de las curvas potenciodinámicas.
- Etapa 4: Determinación de la velocidad de corrosión.

##### **4.4.2.1. Determinación del potencial a circuito abierto (OCP, Open Circuit Potential)**

Previo a la determinación del OCP se deberá realizar una limpieza catódica de la muestra. Tras la limpieza catódica se registrará el potencial de circuito abierto durante el tiempo necesario para que el circuito se establezca, que son 30 min. Mediante el estudio del potencial a circuito abierto se puede determinar el estado superficial de las muestras, así como hacernos una idea aproximada de la resistencia a la corrosión inicial de las aleaciones. Una vez se obtenga la curva del OCP, obtendremos el valor de OCP mediante el promedio de los últimos 300 valores registrados.

##### **4.4.2.2. Determinación de la espectrometría de impedancias electroquímicas (EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy)**

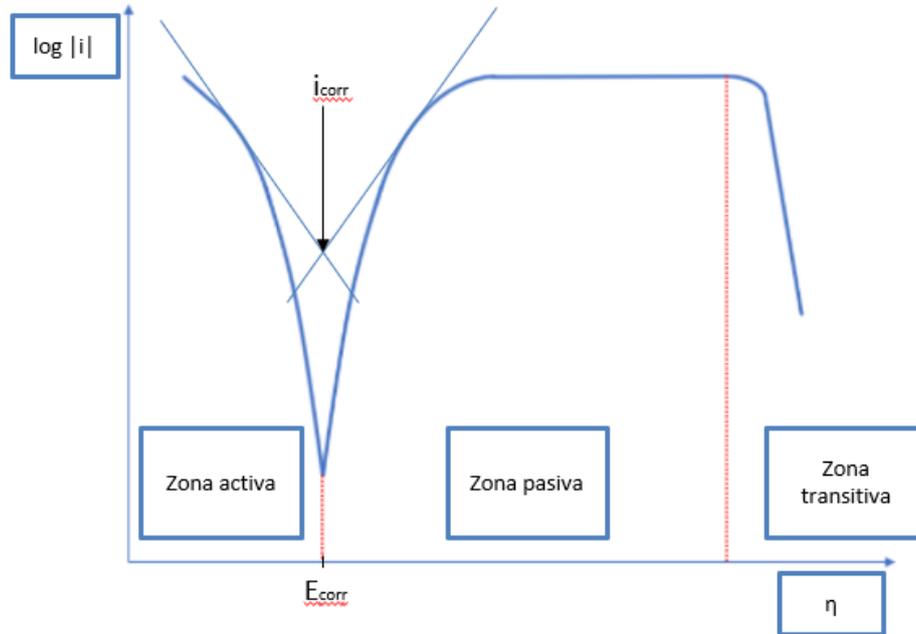
La espectroscopía de impedancia electroquímica, o EIS, se obtendrá registrando la respuesta del electrodo de trabajo (nuestra muestra) a una determinada modulación de potencial. Dichas modulaciones se realizarán a distintas frecuencias, siendo el rango de ensayo desde 5 mHz a  $10^4$  Hz. La amplitud de onda sinusoidal durante el ensayo será de 10 mV.

##### **4.4.2.3. Determinación de curvas potenciodinámicas**

Mediante la voltametría de barrido lineal se obtendrán las curvas potenciodinámicas, que son curvas que relacionan la densidad de corriente (en  $A/cm^2$ ) con el potencial (en V). Estas curvas potenciodinámicas constan de tres regiones: región activa, región pasiva y región transitiva. Además, las curvas potenciodinámicas son fundamentales para obtener parámetros importantes para la determinación de la resistencia a la corrosión de nuestras muestras, como

son el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), la densidad de corriente ( $i_{corr}$ ) y la resistencia a la polarización ( $R_p$ ).

La curva potenciodinámica se obtendrá a partir del valor registrado de OCP pasando por diferentes zonas: zona catódica desde OCP hasta -1 V y zona anódica desde -1 V a 1.5 V.



**Figura 11.** Curva potenciodinámica donde se reflejan las región activa, región pasiva y región pasiva, además de los parámetros  $E_{corr}$  e  $i_{corr}$ .

#### 4.4.2.4. Determinación de la velocidad de corrosión

La velocidad de corrosión es un parámetro fundamental en el estudio de la resistencia a la corrosión de una aleación, ya que relaciona la cantidad de materia perdida en una muestra debido a la corrosión química por unidad de tiempo. Este valor tiene unas unidades de  $\mu\text{m/año}$  y se obtendrá utilizando la densidad de corriente ( $i_{corr}$ ) mediante la siguiente expresión:

$$V_c = 3.15 \cdot 10^{11} \cdot \frac{M \cdot i \cdot S}{n \cdot F \cdot \rho} \quad (12)$$

Donde:  $i$  es la densidad de corriente obtenida mediante las pendientes de Tafel,  $S$  el área de muestra expuesta (Círculo de 1 cm de diámetro),  $F$  la constante de Faraday (96500 A·s/mol),  $M$  masa atómica de las muestras,  $n$  valencia del titanio (4) y  $\rho$  la densidad de la muestra.

## 5. MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se exponen la metodología y los materiales utilizados para llevar a cabo la planificación y cumplir el objetivo principal del trabajo. El capítulo se organiza en 4 fases, las mismas que se exponen en la planificación.

### 5.1. Fase 1: Obtención de aleaciones mediante técnicas de pulvimetalurgia convencional

#### 5.1.1. Obtención y caracterización de polvos

Los materiales vienen suministrados por los siguientes proveedores: titanio (Ti) de *Atlantic Equipment Engineers* y el indio (In) de *Alfa Aesar*. Los proveedores nos proporcionan un análisis químico-físico de los dos componentes, el cual nos indica que tanto el titanio como el indio tienen un grado de pureza del 99,9% con un tamaño de partícula de -325 mesh, lo que significa que los polvos de titanio e indio han pasado por un tamiz de 44 micras ( $\mu\text{m}$ ), presentando un tamaño medio de 44 micras el titanio y 25-30 micras el indio.

#### 5.1.2. Mezclado de aleaciones en polvo

Para que la mezcla de los polvos se realice en un entorno con atmosfera controlada se utilizará una cámara de guantes de laboratorio modelo GP Campus del fabricante *Jacomex*, que cuenta con un controlador de presión y una atmosfera controlada. Los polvos se pesan dentro de la cámara de guantes en bandejas de plástico, mezclando las cantidades expuestas en la tabla 5 (presente en el capítulo de planificación del trabajo) en recipientes distintos, consiguiendo en total tres mezclas: Ti-2.5In, Ti-5In y Ti-10In. La caja de guantes se ve reflejada en la figura 11.



**Figura 12.** Cámara de guantes con atmosfera controlada y controlador de presión.

A cada recipiente (correspondiente a cada mezcla) se le añaden 5 bolas de acero inoxidable de 5 mm de radio para favorecer la homogenización, la cual se lleva a cabo durante 45 min a una velocidad de 45 rpm en una túrbula modelo inversina 2L del fabricante BioEngineering. La

túrbula, las bolas de acero inoxidable y los recipientes donde se encuentran las mezclas se muestran en la figura 12.



**Figura 13.** Túrbula inversina 2L de BioEngineering, a la izquierda, y recipientes de las mezclas con bolas de acero inoxidable, a la derecha.

Es prácticamente imposible pesar las masas exactas a mano usando una balanza, por lo que se aproximará lo máximo posible a las masas calculadas en la planificación. Las masas reales de las mezclas se apuntarán y con ellas recalculará la densidad teórica. Los valores se presentan en la tabla 6.

**Tabla 7.** Masas reales de los elementos, porcentaje en peso final y densidad teórica final de las mezclas.

Aleacion	Elementos	Masa realmente utilizada (g)	Masa realmente utilizada (g)	Masa de mezcla real (g)	% Peso final	Densidad teórica final (g/cm <sup>3</sup> )
Ti-2.5In	Ti	35,944	35,944	36,865	97,502	4,550
	In	0,921	0,921		2,498	
Ti-5In	Ti	35,364	35,364	37,227	94,996	4,595
	In	1,863	1,863		5,004	
Ti-10In	Ti	34,165	34,165	37,97	89,979	4,687
	In	3,805	3,805		10,021	

### 5.1.3. Compactación de las muestras

La compactación de las mezclas se realizará mediante una prensa hidráulica universal modelo 1343 del fabricante Instron. Las mezclas homogenizadas a compactar se introducirán en una matriz flotante de 30x12x5 mm. Se ejercerá una fuerza sobre las muestras de 216 kN. Es necesaria la lubricación de la matriz para facilitar la extracción de las muestras, por lo que se utilizará estearato de Zinc. Además de la lubricación, también es necesaria la limpieza del montaje cada 3-4 muestras compactadas para evitar el gripaje del montaje y favorecer su buen funcionamiento. Mediante la compactación se obtienen las muestras en verde.

#### 5.1.4. Caracterización de piezas en verde

Se procede a medir las dimensiones y la masa de las muestras obtenidas por la compactación. Para la medida de las dimensiones se utiliza un calibre de precisión de RS Components con una sensibilidad de 0.01 mm y para la medida de las masas se utilizará una balanza del fabricante Kern PFB 300, con un peso máximo de 300 g y una sensibilidad de 0.001 g.

#### 5.1.5. Sinterización de los compactos

La sinterización se llevará a cabo usando un horno tubular de alto vacío Carbolite HVT 15-75-450, donde se introducirán las muestras sobre rodillos y bandejas de circona. Una vez se cierra el horno se disminuirá la presión hasta llegar a una presión de  $3 \cdot 10^{-4}$  mbares, acto seguido se sigue el ciclo de sinterización propuesto en la fase de planificación.



Figura 14. Horno tubular de alto vacío Carbolite HVT 15-75-450 (Alfaro, 2018).

#### 5.1.6. Caracterización de las piezas sinterizadas

Las muestras ya sinterizadas se medirán de la misma forma que al terminar la compactación, usando el calibre del fabricante de RS componentes con sensibilidad de 0.01 mm. En cambio, para el control de la masa se utilizará una balanza de precisión KERN 770 con un peso máximo de 210 g y una sensibilidad de 0.0001 g. Con esta balanza se realizarán las medidas necesarias para aplicar el principio de Arquímedes, obteniendo así la porosidad de cada una de las muestras.



**Figura 15.** Equipo montado en la balanza Kern 770 para obtener las masas necesarias para el principio de Arquímedes (Kern, 2019).

## **5.2. Fase 2: Caracterización mecánica de las aleaciones**

### **5.2.1. Obtención de módulo elástico.**

La obtención del módulo elástico se realiza mediante un equipo Sonelastic para muestras pequeñas. Las muestras se colocan en el soporte para muestras que trae el sensor acústico y se golpean suavemente en un punto específico, las muestras emiten una señal acústica que registra el sensor y que un software de Sonelastic interpreta. Se realizarán varios ensayos por muestra registrando así varios datos de módulo elástico, cizalladura y coeficiente de Poisson de cada muestra para obtener una media precisa.

Mediante este ensayo se obtendrán datos del módulo elástico de manera no destructiva, permitiéndonos utilizar las muestras ensayadas para otros ensayos.



**Figura 16.** Equipo Sonelastic para muestras pequeñas que contiene: percutor, sensor acústico, ordenador para soportar el software específico y soporte para muestras (Sonelastic, 2019).

### 5.2.2. Ensayo de flexión a tres puntos.

Los ensayos de flexión a tres puntos se realizan utilizando una máquina de ensayos universal Shimadzu Autograph AG-100 KN Xplus. El software utilizado para registrar y tratar los datos es Trapezium X, permitiéndonos obtener curvas tensión-deformación, tensión máxima o de rotura y otros parámetros interesantes para el estudio.

Para comenzar el ensayo primero se debe calibrar la máquina, referenciando la posición de la muestra y estableciendo la fuerza en 0. Una vez comienza el ensayo el desplazamiento se registra cada 0.1 s mediante un extensómetro óptico.

El ensayo finaliza con la rotura de las muestras por la mitad (dos partes de aproximadamente 15x12 mm), mitades que serán preparadas y utilizadas para otros ensayos planificados.



**Figura 17.** Muestras por mitades resultado del ensayo de flexión a tres puntos de las muestras correspondientes a Ti-10In.

### 5.2.3. Ensayo de dureza.

Los ensayos de dureza se realizan utilizando un durómetro modelo HD9-45 del fabricante Centaur. El durómetro se equipa con una punta de diamante la cual aplica una fuerza de 15 kgf sobre las muestras durante 10 s o hasta que se establezca la lectura. Se ensaya 4-5 veces en cada muestra dependiendo de la desviación en las lecturas. Para evitar la avería de la máquina se deberá retirar la carga sobre las muestras antes de su retirada.

## 5.3. Fase 3: Caracterización microestructural de las aleaciones.

### 5.3.1. Preparación metalográfica.

En total se prepararán 3 muestras, una de cada aleación, que se tendrán que someter a una preparación metalográfica minuciosa.

En primer lugar, se realizan dos cortes transversales a cada muestra para estudiar un corte mediante microscopía óptica y el otro corte mediante microscopía electrónica. Las muestras que se preparan para microscopía óptica se embuten en resina transparente no conductora, mientras que las destinadas al estudio mediante microscopía electrónica se embutirán en resina negra conductora. La máquina encargada de embutir las muestras es del fabricante Struers modelo Citopress-1.

Tras embutir las muestras se procede a su desbaste con lijas de SiC de 3 granulometrías distintas: 200, 500 y 1000. Cuando se observe en la superficie de la muestra un pulido uniforme se cambia a la siguiente lija, cambiando la orientación de lijado en 90° con el anterior lijado. Para el proceso de desbaste se utiliza una lijadora LaboPol25 del fabricante Struers usando agua como lubricante. Una vez desbastadas, las muestras se limpiarán mediante un baño de ultrasonidos sumergidas en agua, usando el equipo Elmasonic S30H del fabricante ELMA.

Después de la limpieza se procede al pulido hasta conseguir pulido espejo, para ello se realizan dos etapas de pulido. La primera etapa se lleva a cabo durante 6 min usando un paño MD-largo y suspensión de diamante de 9 µm con Diaduo-2 como lubricante, la velocidad de rotación del paño es de 150 rpm y la fuerza aplicada es de 15 N. Después se limpian las muestras con ultrasonidos durante 5 min. La segunda etapa se realiza durante 6 min utilizando un paño MD Chem y suspensión OP-S de 1 µm con un 10% en volumen de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (agua oxigenada), la velocidad de rotación es 150 rpm y la fuerza ejercida es 20 N. Tras la segunda etapa se limpian las muestras con ultrasonidos durante 15-20 min y acto seguido se sumergen en etanol y se secan con aire. Limpiar rápidamente todo el montaje mojado en suspensión OP-S porque cristaliza muy rápido haciendo difícil su retirada.

### **5.3.2. Análisis superficial mediante microscopía óptica**

Se capturan imágenes de la superficie de 3 muestras resultantes del ensayo de flexión a tres puntos, una de cada tipo de aleación Ti-XIn, mediante el uso de un microscopio óptico modelo LV100 del fabricante NIKON. Las imágenes se toman a diferentes aumentos según el criterio propio y la información relevante observada.

### **5.3.3. Estudio microestructural mediante SEM**

Para el estudio microestructural se utilizará un microscopio de barrido electrónico de emisión de campo del fabricante ZEISS modelo AURIAGA Compact. Este microscopio viene equipado con 3 detectores diferentes con diferente utilidad: detector de electrones secundario (SE) del fabricante Zeiss con el que se pueden realizar imágenes de la superficie con una gran resolución, detector BS, que es útil para conocer la distribución de los distintos elementos en la superficie de la muestra ya que es muy sensible a los cambios en los números atómicos, y por último el detector EDS que es útil para conocer los porcentajes de cada elemento en la superficie de la muestra, usando rayos X para hallar el espectrograma de la muestra.



**Figura 18.** Microscopio de barrido electrónico de emisión de campo del fabricante ZEISS modelo AURIAGA Compact.

#### 5.3.4. Estudio de las fases mediante difracción de rayos X

Se obtienen difractogramas de las aleaciones mediante el uso del equipo D2 PHASER del fabricante Bruker, barriendo entre 20 y 90°, con un paso de 0,02°.

### 5.4. Fase 4: Estudio químico de las aleaciones

#### 5.4.1. Estudio de liberación de iones de las aleaciones

Las muestras a ensayar se someten a una preparación metalográfica similar que la expuesta en el apartado 3.1. de este capítulo, pero en este caso las 9 muestras a ensayar provenientes del ensayo de flexión a tres puntos solo se embutirán en resina no conductora transparente TransOptic del fabricante Buehler. Una vez concluida la preparación metalográfica se utiliza laca de uñas para sellar los bordes que quedan entre las muestras y la resina, evitando que la saliva artificial penetre en esos bordes consiguiendo que solo la superficie deseada libere iones.

Acto seguido se prepara la saliva artificial donde se sumergirán las muestras. Se necesitan 50 mL de saliva artificial por cada muestra, por lo que se preparan 500 mL de saliva cuya composición se expone en la tabla 8.

**Tabla 8.** Composición de la saliva artificial utilizada para el ensayo de liberación de iones.

NaCl	0.4 g/L
CaCl <sub>2</sub>	0.8 g/L
Urea	1 g/L
Na <sub>2</sub> S	0.005 g/L
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.7 g/L
NaF	2.5 g/L
KCl	0.4 g/L

Una vez realizada la saliva artificial las muestras se introducen en recipientes de plástico junto con 50 mL de la saliva artificial, asegurándose de que las muestras están completamente sumergidas y boca arriba. Estos recipientes se cierran herméticamente y se introducen en una estufa de incubación modelo 2000207 del fabricante SELECTA durante 730 horas a 37°C.

Trascurrido las 730 h, las muestras se retiran de los recipientes limpiándolas con agua destilada y secándolas con aire a presión. Las superficies de estas muestras se estudian mediante el uso de un microscopio óptico modelo LV100 del fabricante NIKON y el microscopio electrónico AURIGA Compact del fabricante ZEISS.

La saliva se envía al Instituto de Tecnología Química, donde se analizan las concentraciones de iones liberados en la disolución de los elementos presentes en las aleaciones mediante el equipo Varian-715ES.

#### 5.4.2. Estudio de resistencia a la corrosión de las aleaciones

Se ensayan un total de 6 muestras provenientes del ensayo de flexión a tres puntos, 2 de cada tipo de aleación. Estas muestras se someten a una preparación metalográfica hasta pulido espejo (expuesta en el apartado 3.1. de este capítulo), pero en este caso las muestras se desembutirán una vez terminada la preparación utilizando una sierra y una prensa manual.

Los ensayos de corrosión electroquímica se llevarán cabo utilizando un potenciostato PGSTAT204 del fabricante Metrohm AUTOLAB, un electrodo de referencia de Ag/AgCl del fabricante Metrohm AUTOLAB, un contraelectrodo de platino (Pt) del fabricante Radiometer Analytical y un electrodo de trabajo donde se coloca la muestra. El electrolito utilizado es saliva artificial Fusayama, el cual se encuentra en contacto con todos los electrodos. El electrolito se ha de mantener a una temperatura de 37°C, por lo que se utiliza una lámpara halógena como fuente de calor y un termopar para el control de la temperatura.

**Tabla 9.** Composición del electrolito (Saliva artificial Fusayama).

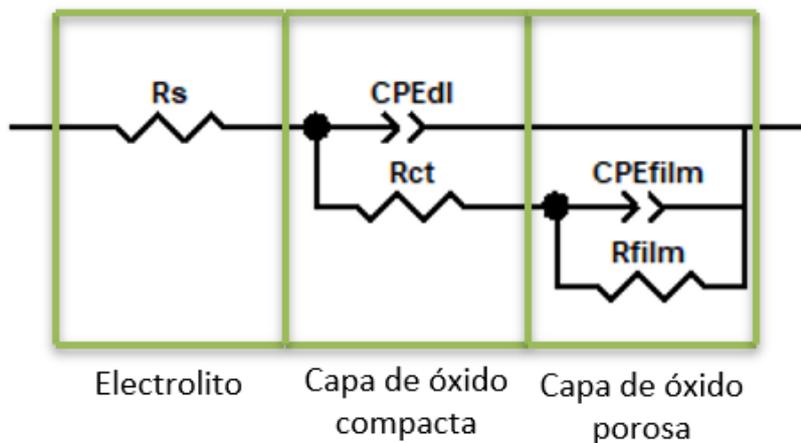
Reactivo	Concentración (g/L)
NaCl	0.4
KCl	0.4
CaCl <sub>2</sub>	0.625
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.531
Urea	1
Na <sub>2</sub> S·3H <sub>2</sub> O	0.0044



**Figura 19.** Montaje de electrodos, termo par y electrolito, a la izquierda, y potenciostato PGSTAT204 de Metrohm AUTOLAB, a la izquierda.

El software utilizado para tratar los datos de ensayo es el Nova 2.1.1, con una duración por ensayo de 2 h.

Para que se pueda empezar en ensayo es necesario definir parámetros en el software. Para la obtención del OCP se registran datos durante 3 h datos del potencial espontaneo en ausencia de corriente externa, obteniendo una curva potencial vs tiempo. Después, es necesario definir los parámetros *Frequency Response Analyzer* de nuestro software para el estudio de las impedancias electroquímicas, definiendo una amplitud 0.01V y un rango de frecuencias de  $10^4$ -0.005 Hz. Es necesario modelar el montaje con un circuito equivalente para poder analizar por completo y de forma correcta la variación de la impedancia respecto la frecuencia. Tras proponer varios circuitos equivalentes que no se ajustaron a los resultados obtenidos se acabó utilizando el circuito equivalente que se representa en la figura 20, el cual contiene un electrolito, una capa de óxido porosa y una capa de óxido compacta. Dicho circuito equivalente se ajustó correctamente al de las muestras, presentando valores de chi-cuadrado del orden de  $10^{-3}$  para las tres aleaciones.



**Figura 20.** Circuito equivalente al montaje que más se asemeja al comportamiento de las muestras.

Finalmente, se define un potencial inicial de -1V y una velocidad de barrido de 0.0002V/s para la obtención de las curvas potenciodinámicas.

Una vez realizado el ensayo se han de tratar los datos. Primero para la obtención del OCP se realizará la media de los últimos 300 datos obtenidos durante los 30 min de obtención de este parámetro. De las curvas potenciodinámicas obtenidas en el ensayo se adquieren, mediante el uso de las pendientes de Tafel y el comando *Corrosion Rate Analysis* del software Nova, dos valores fundamentales que son:  $E_{corr}$  o potencial de corrosión e  $i_{corr}$  o intensidad de corriente de corrosión. Una vez conocidos los parámetros  $E_{corr}$  e  $i_{corr}$  se determina la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) mediante la ecuación 12, parámetro relacionado con la resistencia a la corrosión.

$$R_p = \frac{B}{i_{corr}} \quad (13)$$

siendo B una relación entre las distintas pendientes de Tafel, como se refleja en la ecuación 13

$$B = \frac{\beta_c \cdot \beta_a}{(\beta_c + \beta_a) \cdot 2,303} \quad (14)$$

donde  $\beta_a$  y  $\beta_c$  son las pendientes anódica y catódica de Tafel, respectivamente.

Por último, se calcula la velocidad de corrosión mediante la ecuación 10, expuesta en el apartado de planificación.

## **6. RESULTADOS**

En este capítulo se muestran los resultados de la investigación siguiendo el estructura y orden expuestos en el capítulo de investigación.

### **6.1. Obtención de aleaciones mediante técnicas de pulvimetalurgia convencional**

Las mezclas obtenidas mediante mezcla elemental de polvos se han compactado a presión uniaxial y se han sinterizado según los pasos expuestos en la planificación. En todos estos pasos de la obtención de la aleación se han registrado los datos pertinentes.

En primer lugar, los valores de masa y dimensiones tras la compactación de las muestras se exponen en la tabla 10.

**Tabla 10.** Dimensiones y masas de las muestras en verde obtenidas por compactación.

<b>Ident. Muestra</b>	<b>Aleación</b>	<b>Masa antes compactación (g)</b>	<b>Masa después compactación (g)</b>	<b>Largo (mm)</b>	<b>Ancho (mm)</b>	<b>Espesor (mm)</b>
1168	<b>Ti-2.5In</b>	7,373	7,260	30,18	12,24	5,17
1169		7,372	7,309	30,19	12,27	5,27
1170		7,371	7,322	30,18	12,21	5,27
1171		7,373	7,329	30,14	12,24	5,23
1172		7,376	7,321	30,19	12,23	5,24
1173	<b>Ti-5In</b>	7,444	7,307	30,17	12,26	5,15
1174		7,447	7,396	30,21	12,25	5,13
1175		7,442	7,390	30,17	12,24	5,20
1176		7,444	7,401	30,19	12,26	5,13
1177		7,444	7,390	30,16	12,27	5,13
1178	<b>Ti-10In</b>	7,591	7,461	30,18	12,27	5,03
1179		7,591	7,501	30,16	12,24	5,05
1180		7,591	7,492	30,17	12,22	4,96
1181		7,592	7,530	30,16	12,23	4,92
1182		7,592	7,521	30,14	12,25	4,98

Con los valores de la tabla 10 se calculan la densidad y porosidad de las probetas, valores que se presentan en la tabla 11, además mediante la densidad y la densidad teórica se obtienen los valores de densidad relativa en porcentaje por aleación también expuestos en la tabla Y.

**Tabla 11.** Valores de porosidad, densidad y densidad relativa promedio de las aleaciones.

Aleación	Porosidad en verde (%) promedio	Densidad en verde (g/cm <sup>3</sup> ) promedio	Densidad relativa en verde (%)
Ti-2,5In	16,94 ± 0,52	3,78 ± 0,02	83,06 ± 0,52
Ti-5In	15,69 ± 0,64	3,87 ± 0,03	84,31 ± 0,64
Ti-10In	13,09 ± 1,25	4,07 ± 0,06	86,91 ± 1,25

En la tabla 11 se observa una clara tendencia de la porosidad a disminuir a medida que aumenta el In de la aleación, lo que se traduce en una tendencia al aumento de la densidad.

En la tabla 12 se recogen los datos dimensionales y de masa una vez concluida la sinterización de las muestras.

**Tabla 12.** Dimensiones y masa de las muestras tras la sinterización.

Aleación	Numero muestra	Masa (g)	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)
Ti-2.5In	1168	7,2690	28,50	11,53	4,98
	1169	7,3053	28,42	11,75	5,10
	1170	7,3172	28,47	11,52	5,10
	1171	7,3218	28,47	11,46	5,07
	1172	7,3107	28,40	11,50	5,01
Ti-5In	1173	7,2765	28,56	11,53	4,94
	1174	7,3622	28,53	11,52	4,98
	1175	7,3542	28,45	11,50	4,93
	1176	7,3661	28,48	11,52	5,01
	1177	7,3565	28,50	11,53	4,99
Ti-10In	1178	7,3845	28,62	11,65	4,80
	1179	7,4270	28,61	11,56	4,81
	1180	7,4158	28,58	11,62	4,77
	1181	7,4560	28,61	11,67	4,87
	1182	7,4464	28,58	11,75	4,91

A simple vista comparando la tabla 10 con la tabla 12 se puede observar una contracción dimensional de las muestras, además de una pérdida de masa. Estas contracciones se ven reflejadas en la tabla 13.

**Tabla 13.** Valores promedio de las contracciones dimensionales que han sufrido las muestras.

Aleación	$\Delta$ largo (%)	$\Delta$ ancho (%)	$\Delta$ espesor (%)	$\Delta$ volumen (%)
Ti-2.5In	5,71 $\pm$ 0,17	5,61 $\pm$ 0,81	3,52 $\pm$ 0,54	14,13 $\pm$ 0,96
Ti-5In	5,55 $\pm$ 0,14	6,01 $\pm$ 0,04	3,45 $\pm$ 1,17	14,29 $\pm$ 1,06
Ti-10In	5,18 $\pm$ 0,05	4,84 $\pm$ 0,55	3,14 $\pm$ 1,75	12,59 $\pm$ 2,04

Para estudiar la porosidad de las probetas tras la sinterización se utiliza el método de Arquímedes. Mediante la masa en seco ( $M_{se}$ ), la masa saturada de agua sumergida en agua ( $M_{as}$ ) y la masa saturada de agua en aire ( $M_{aa}$ ) se obtiene, usando las fórmulas expuestas en el apartado 1.6. del capítulo de planificación, el volumen teórico ( $V_t$ ), el volumen de porosidad abierta ( $V_{pabierta}$ ), el volumen de porosidad cerrada ( $V_{pcerrada}$ ) y el volumen exterior ( $V_{ex}$ ). Todos estos valores se presentan en la tabla 14.

**Tabla 14.** Masas y Volúmenes utilizados en el método de Arquímedes.

Aleación	Número muestra	$M_{se}$ (g)	$M_{as}$ (g)	$M_{aa}$ (g)	$V_t$ (cm <sup>3</sup> )	$V_{ex}$ (cm <sup>3</sup> )	$V_{pabierta}$ (cm <sup>3</sup> )	$V_{pcerrada}$ (cm <sup>3</sup> )
Ti-2.5In	1168	7,2690	5,6486	7,2697	1,597	1,621	0,001	0,023
	1169	7,3053	5,6761	7,3067	1,605	1,631	0,001	0,024
	1170	7,3172	5,6846	7,3207	1,608	1,636	0,004	0,025
	1171	7,3218	5,6897	7,3237	1,609	1,634	0,002	0,023
	1172	7,3107	5,6809	7,3129	1,607	1,632	0,002	0,023
Ti-5In	1173	7,2765	5,6742	7,2794	1,584	1,605	0,003	0,019
	1174	7,3622	5,7407	7,3666	1,602	1,626	0,004	0,019
	1175	7,3542	5,7363	7,3612	1,600	1,625	0,007	0,017
	1176	7,3661	5,7447	7,3707	1,603	1,626	0,005	0,018
	1177	7,3565	5,7375	7,3610	1,601	1,624	0,005	0,018
Ti-10In	1178	7,3845	5,8058	7,3880	1,576	1,582	0,003	0,003
	1179	7,4270	5,8314	7,4336	1,585	1,602	0,007	0,011
	1180	7,4158	5,8215	7,4249	1,582	1,603	0,009	0,012
	1181	7,4560	5,8518	7,4655	1,591	1,614	0,009	0,013
	1182	7,4464	5,8474	7,4530	1,589	1,606	0,007	0,010

Por último, con estos valores de masas y volúmenes obtenidos se calcula los porcentajes de porosidad abierta, porosidad cerrada y densidad de cada una de las muestras, mostrando en la tabla Y el valor promedio de estas por aleación.

**Tabla 15.** Porcentajes de porosidad abierta, porosidad cerrada y densidad relativa de cada una de las aleaciones de Ti-XIn.

Aleación	% Porosidad Abierta	% Porosidad Cerrada	% Densidad Relativa
Ti-2,5In	0,118 ± 0,063	1,444 ± 0,038	98,437 ± 0,094
Ti-5In	0,288 ± 0,09	1,132 ± 0,045	98,580 ± 0,060
Ti-10In	0,440 ± 0,148	0,616 ± 0,247	98,944 ± 0,390

Se observa una tendencia a aumentar la porosidad abierta y una tendencia a disminuir la porosidad cerrada en relación al aumento de In en las aleaciones. Mientras que la densidad relativa no muestra relación alguna con el contenido en In.

## 6.2. Caracterización mecánica de las aleaciones.

### 6.2.1. Obtención del módulo elástico.

El ensayo se realizó mediante el equipo Sonelastic, consiguiendo los módulos elásticos de manera no destructiva mediante una excitación por impulso. Los valores resultado promedio por aleación de módulo elástico, módulo de cizalladura y coeficiente e Poisson se exponen en la tabla 16.

**Tabla 16.** Resultados de ensayo no destructivo con equipo Sonelastic: modulo elástico (E), módulo de cizalladura (G) y coeficiente de Poisson (v).

Aleación	Módulo Elástico (GPa)	Módulo de Cizalladura (GPa)	Coficiente de Poisson (v)
Ti-2,5In	114,684 ± 0,09	43,734 ± 0,03	0,381 ± 0,0
Ti-5In	117,002 ± 0,03	44,3015 ± 0,02	0,379 ± 0,0
Ti-10In	116,562 ± 0,05	44,497 ± 0,13	0,382 ± 0,0

Tanto la aleación Ti-5In como Ti-10In muestran un módulo elástico y un módulo de cizalladura mayor que la aleación Ti-2.5In, pero no se muestra una relación directa entre el contenido de indio de las aleaciones y los valores de módulo elástico.

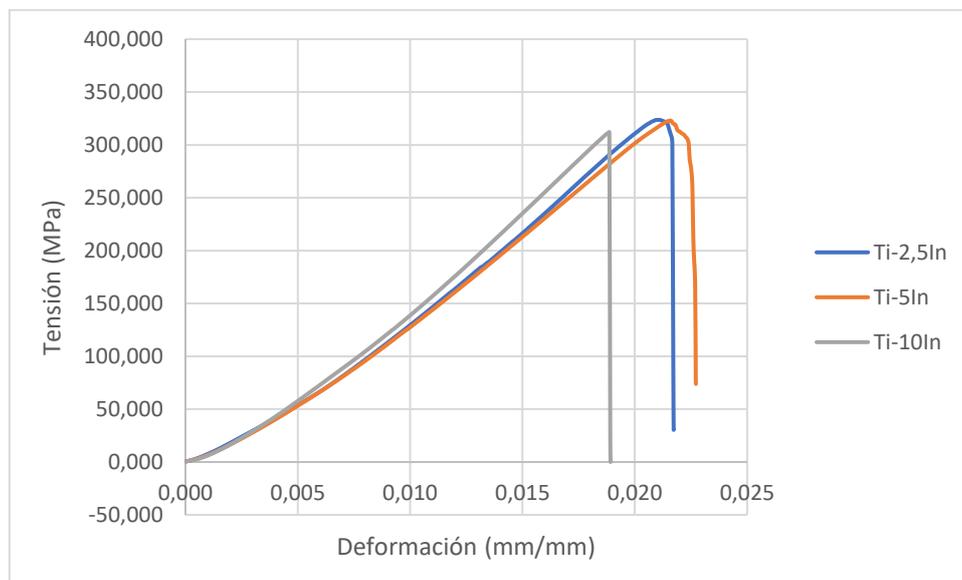
### 6.2.2. Ensayo de flexión a tres puntos

Se exponen los resultados del ensayo de flexión a tres puntos mediante la tabla 17 donde se presentan los valores de tensión máxima, desplazamiento máximo y deformación máxima en

función del contenido en indio y la figura 21 donde se presenta gráfico con una curva de tensión en función de la deformación de cada aleación.

**Tabla 17.** Valores promedio resultantes del ensayo de flexión a tres puntos: Tensión máxima, desplazamiento máximo y deformación máxima.

Aleación	TENSIÓN MÁXIMA (MPa)	DESPLAZAMIENTO MÁXIMO (mm)	DEFORMACIÓN MÁXIMA (%)
Ti-2.5In	319,441 ± 14,607	0,188 ± 0,041	2,123 ± 0,047
Ti-5In	317,137 ± 36,429	0,241 ± 0,046	2,114 ± 0,178
Ti-10In	309,045 ± 17,247	0,216 ± 0,038	1,909 ± 0,088



**Figura 21.** Curvas de tensión frente a deformación de cada una de las aleaciones Ti-XIn.

Teniendo en cuenta la información de la tabla y la figura, se observa una tendencia a disminuir la tensión máxima a mayor contenido en indio. En cuanto al desplazamiento máximo el mayor valor es el de la aleación Ti-5In y el menor el de la aleación Ti-2.5In, por lo que no se observa tendencia ninguna en relación al contenido en indio. Para la deformación máxima los valores de Ti-2.5In y Ti-5In son similares mientras que el de Ti-10In es el menor de todos.

### 6.2.1. Ensayo de dureza

En la tabla 18 se exponen los valores promedio de la dureza obtenida para cada una de las aleaciones con sus desviaciones típicas. Los valores obtenidos mediante el ensayo de dureza se han transformado a la escala Vickers por interpolación.

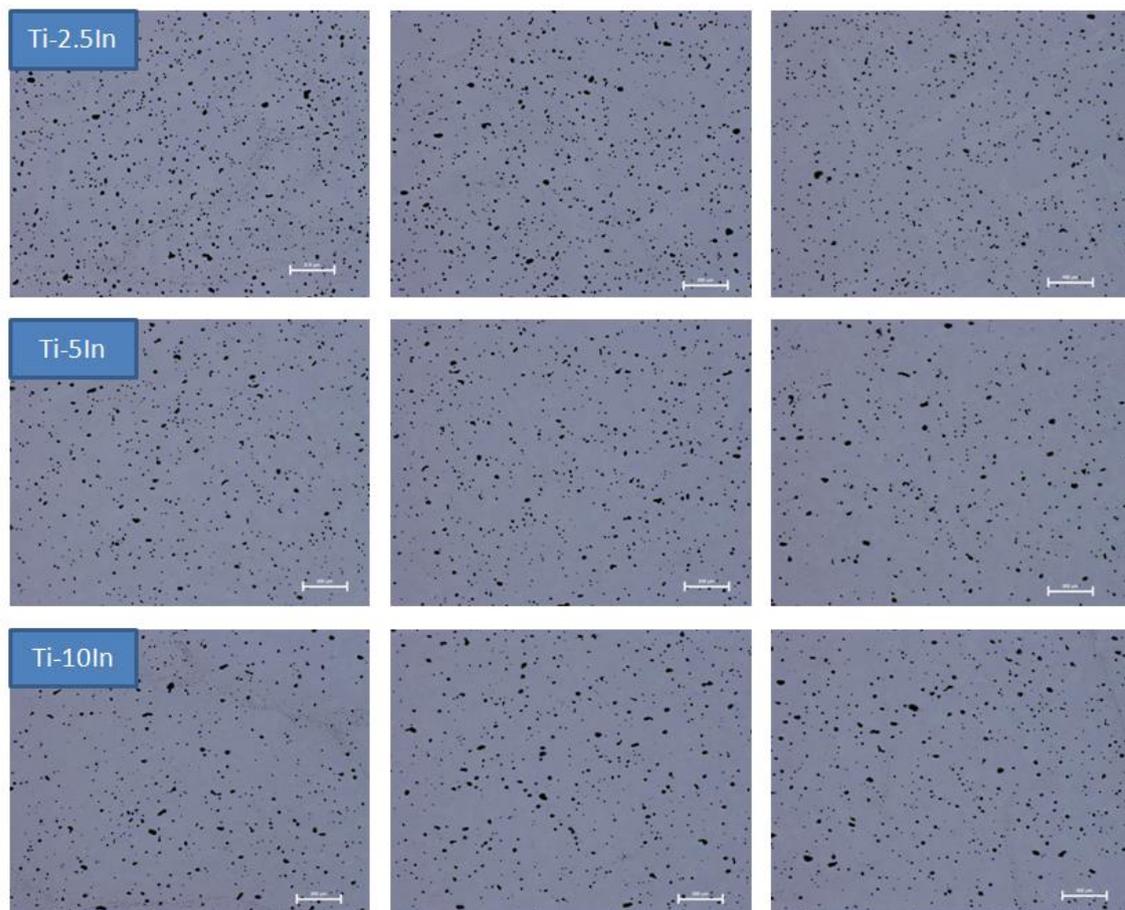
**Tabla 18.** Resultado promedio de dureza obtenida para cada una de las aleaciones.

Aleación	HRB	HV
Ti-2.5In	77,14 ± 0,36	142,28 ± 0,73
Ti-5In	78,16 ± 0,47	144,32 ± 0,94
Ti-10In	77,74 ± 0,54	143,48 ± 1,08

### 6.3. Caracterización microestructural de las aleaciones

#### 6.3.1. Análisis mediante microscopía óptica

En la figura 22 se exponen imágenes de las superficies de cada una de las aleaciones Ti-XIn, obtenidas mediante microscopía óptica.



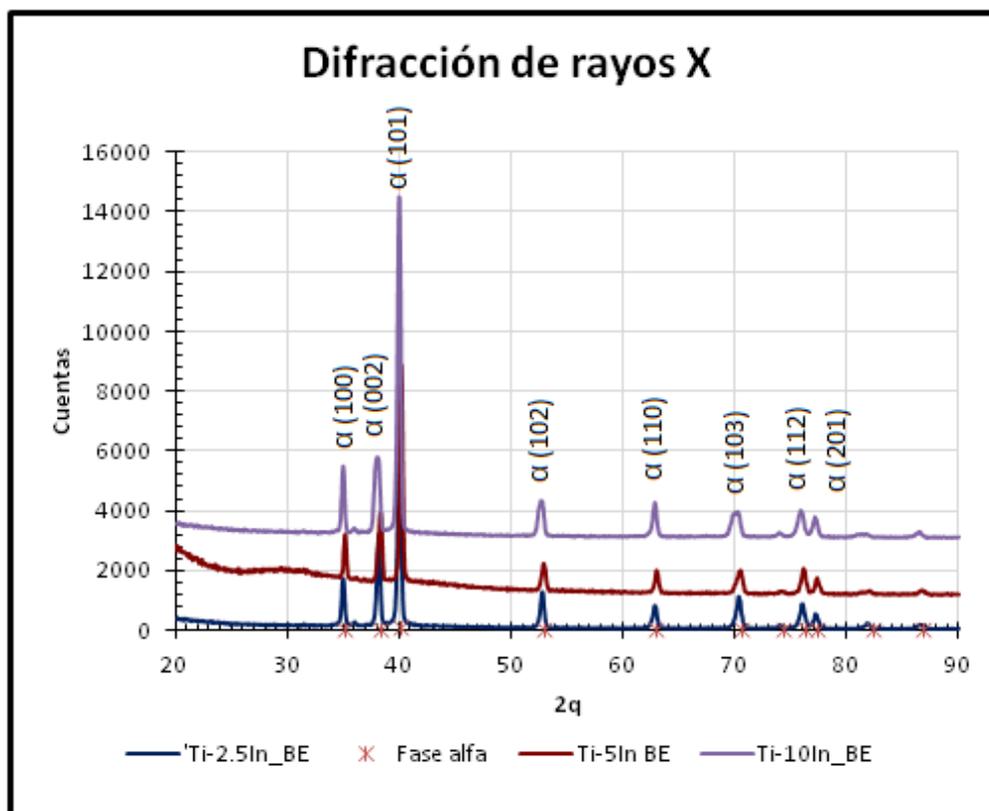
**Figura 22.** Imágenes obtenidas por microscopía óptica de la superficie de las aleaciones Ti-2.5In, Ti-5In y Ti-10In.

En las imágenes se pueden observar formas amorfas negras, las cuales corresponden a la porosidad de la muestra. Teniendo en cuenta esto y observando las imágenes, podemos afirmar

que a medida que aumenta la concentración de indio en las aleaciones hay una disminución de la porosidad de las muestras.

### 6.3.2. Estudio de las fases mediante difracción de rayos X.

El uso de difracción de rayos X nos permite conocer las distintas fases que componen las aleaciones Ti-XIn. En la figura 23 se expone un difractograma, en el que se representan las cuentas detectadas de las tres aleaciones frente a  $2\theta$ . Comparando el difractograma con una base de datos de ICDS podemos identificar a que fase pertenece cada pico y su plano cristalográfico, siendo en este caso todos los picos de fase  $\alpha$ .

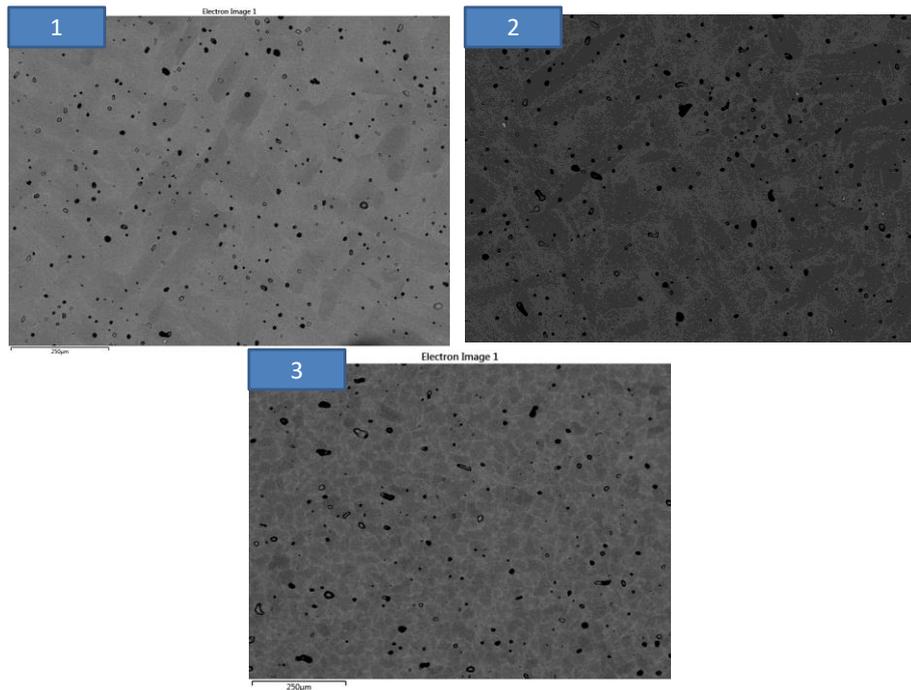


**Figura 23.** Difractograma resultado de ensayo de difracción de rayos X con aleaciones Ti-XIn.

### 6.3.2. Análisis microestructural mediante SEM

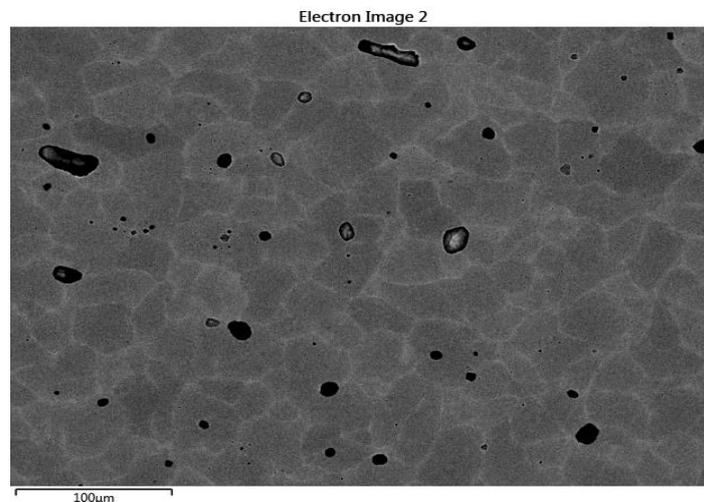
Una vez conocidas las fases de nuestras muestras, el estudio mediante microscopía electrónica ayuda a analizar y conocer la morfología de estas fases y analizar distintas zonas de la muestra donde las concentraciones de elementos varían por distintas causas.

En primer lugar, en la figura 24, se exponen imágenes de cada una de las aleaciones a 100 aumentos.



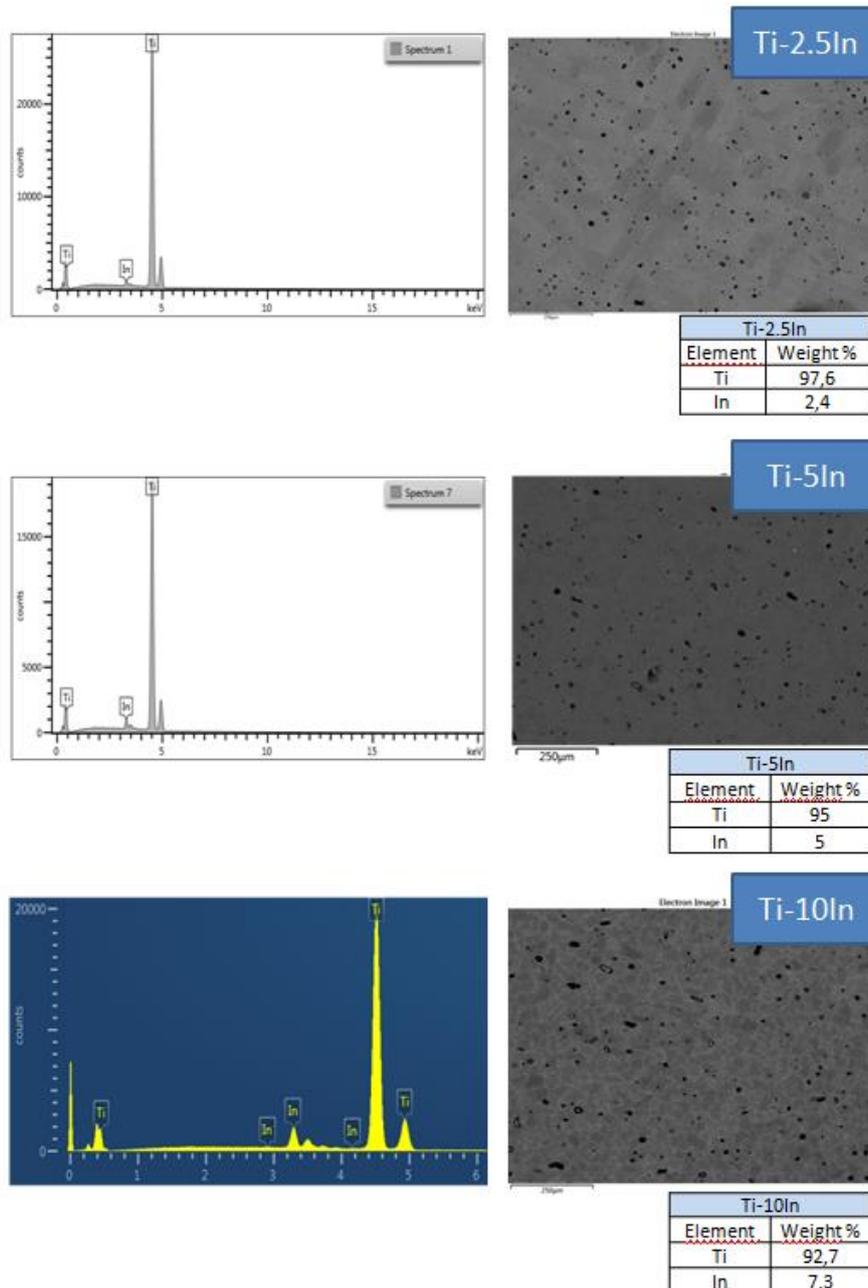
**Figura 24.** Imágenes a 100 aumentos de las 3 aleaciones estudiadas mediante el uso de microscopio electrónico de barrido, siendo Ti-2.5In la imagen nº1, Ti-5In la imagen nº2 y Ti-10In la imagen nº3.

Las imágenes expuestas en la figura 24 muestran, de color negro, la porosidad presente en la superficie de las muestras y los granos con sus respectivos bordes de gran con diferentes gamas de grises, siendo grises más claros cuanto mayor sea el peso molecular de los elementos. Para una determinación más exacta de las tonalidades de grises se expone en la figura 25 una imagen a 250 aumentos de la aleación Ti-10In, donde se observan 3 zonas diferentes: zonas de fase alfa, granos con tonalidad grisácea oscura uniforme; poros, zonas negras con formas amorfas; y los bordes de grano, que se hacen de frontera entre grano y grano, siendo las zonas con gris menos intenso.



**Figura 25.** Imagen a 250 aumentos de la aleación Ti-10In mediante microscopio electrónico de barrido.

Mediante el sistema EDS se obtienen los porcentajes de cada elemento presentes en una zona concreta, de esta forma en la figura 26 se presentarán los porcentajes de elementos presentes en una zona de cada aleación, así como un gráfico en el que se representan las cuentas (cps/eV) frente a cada nivel de energía.

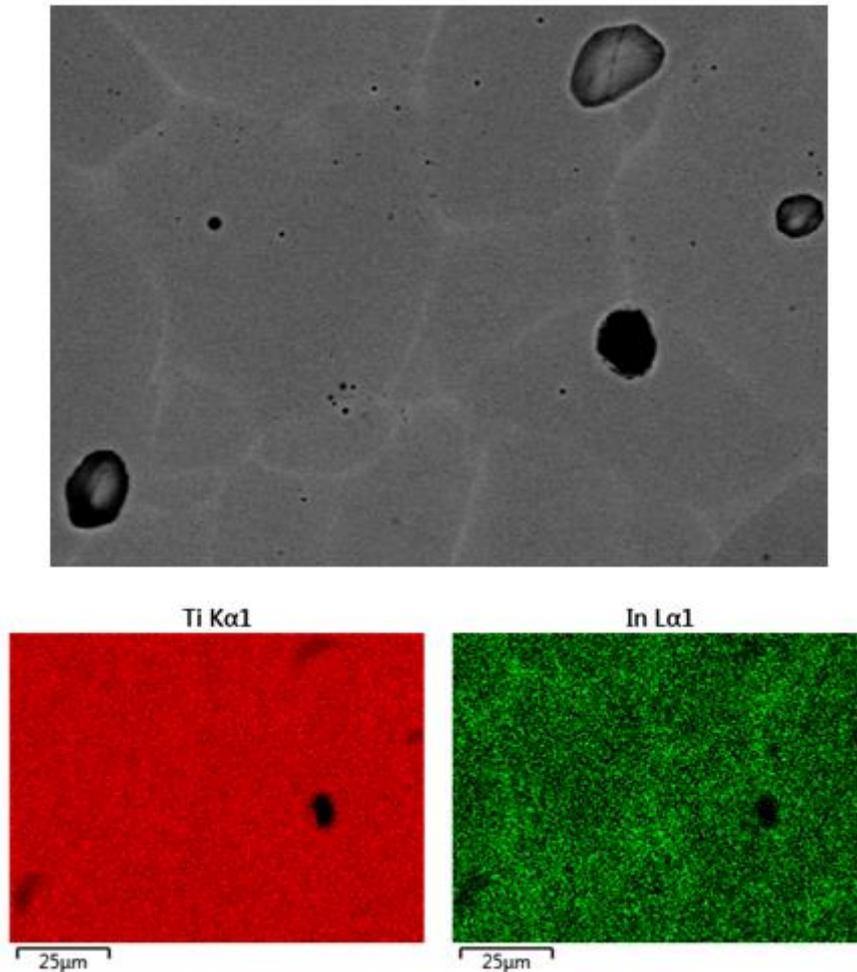


**Figura 26.** Análisis mediante EDS para obtener los porcentajes presentes de cada elemento en una zona concreta de la muestra.

Se puede observar en la figura 26 que los porcentajes corresponden bastante bien a los deseados a la hora de diseñar la aleación. Estos datos se discutirán más a fondo en el siguiente capítulo.

Además de poder conocer la cantidad de cada elemento en porcentaje mediante el uso del sistema EDS, también podemos conocer la distribución de dichos elementos dentro de una zona

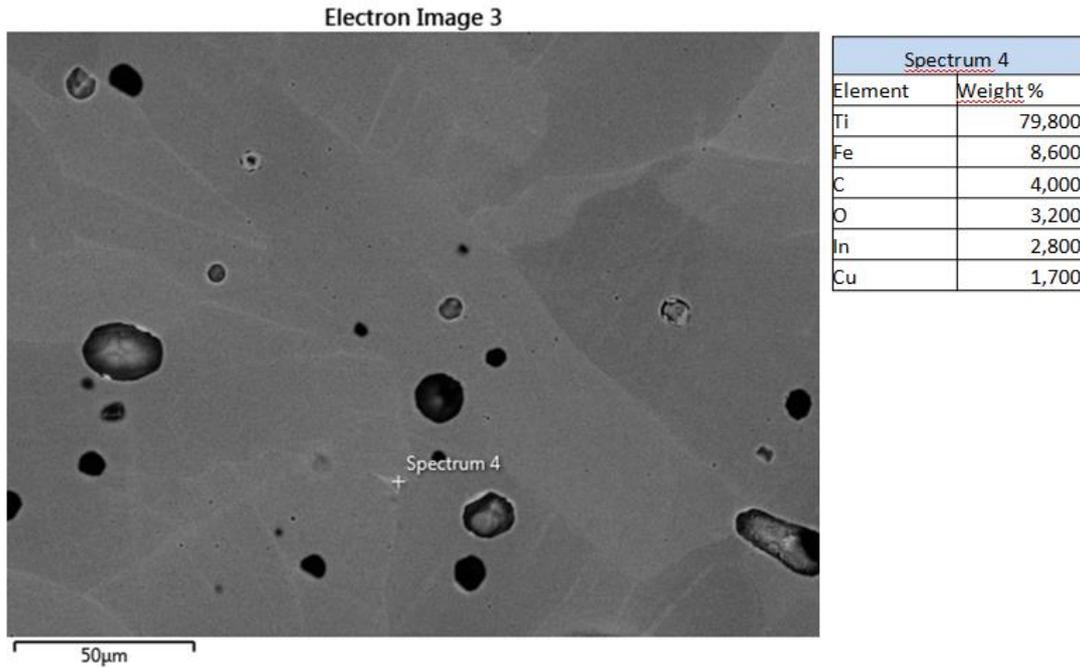
concreta mediante un mapeo visual. Este mapa se realiza sobre una imagen de 1000 aumentos de la aleación Ti-5In y el resultado se expone en la figura 27.



**Figura 27.** Mapa a 1000 aumentos obtenido mediante sistema EDS de microscopio electrónico de barrido de aleación Ti-5In. Arriba, la imagen mapeada, y abajo, con color rojo el titanio y con color verde el indio.

En el mapa de la figura 27 se observan las distribuciones de Titanio e indio de la aleación Ti-5In, en el que se observa que en el borde de grano predomina el indio, ya que se ve un color intenso más verde en esas zonas. Esto explica que los bordes de grano se observen con una tonalidad de gris más clara en el resto de imágenes.

También se han realizado estudios de línea, de punto y de área específica para analizar ciertas zonas específicas de las muestras. Los análisis de línea no han resultado interesantes debido a que durante toda la línea la concentración ha sido bastante constante, pero se expone el análisis de punto de una mancha de la aleación Ti-2.5In en la figura 28.



**Figura 28.** Análisis de punto sobre una impureza en una imagen de 500 aumentos de la aleación Ti-2.5In.

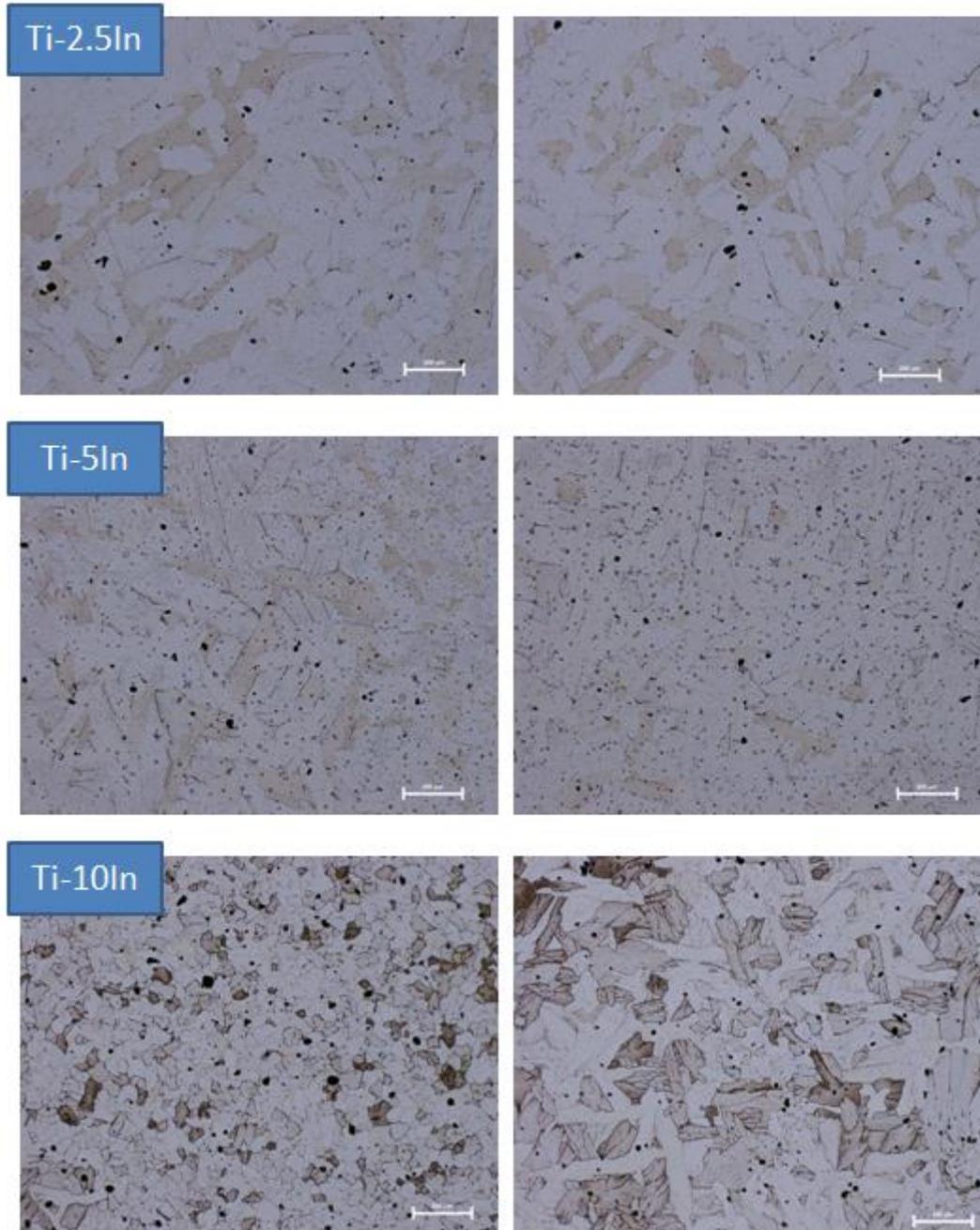
Se comprueba en la figura 28 que la mancha de color gris muy claro es causada por una serie de impurezas de hierro (Fe) y cobre (Cu), seguramente causadas por una contaminación a la hora de manipular los polvos.

## 6.4. Estudio químico de las aleaciones

### 6.4.1. Estudio de liberación de iones de las aleaciones

Después de haber mantenido 3 muestras de cada aleación sumergidas en saliva artificial a 37°C durante 730 horas, las muestras se guardan para su estudio superficial mediante microscopía tras su limpieza y secado, y se analiza la cantidad de iones liberados por las muestras en la saliva artificial.

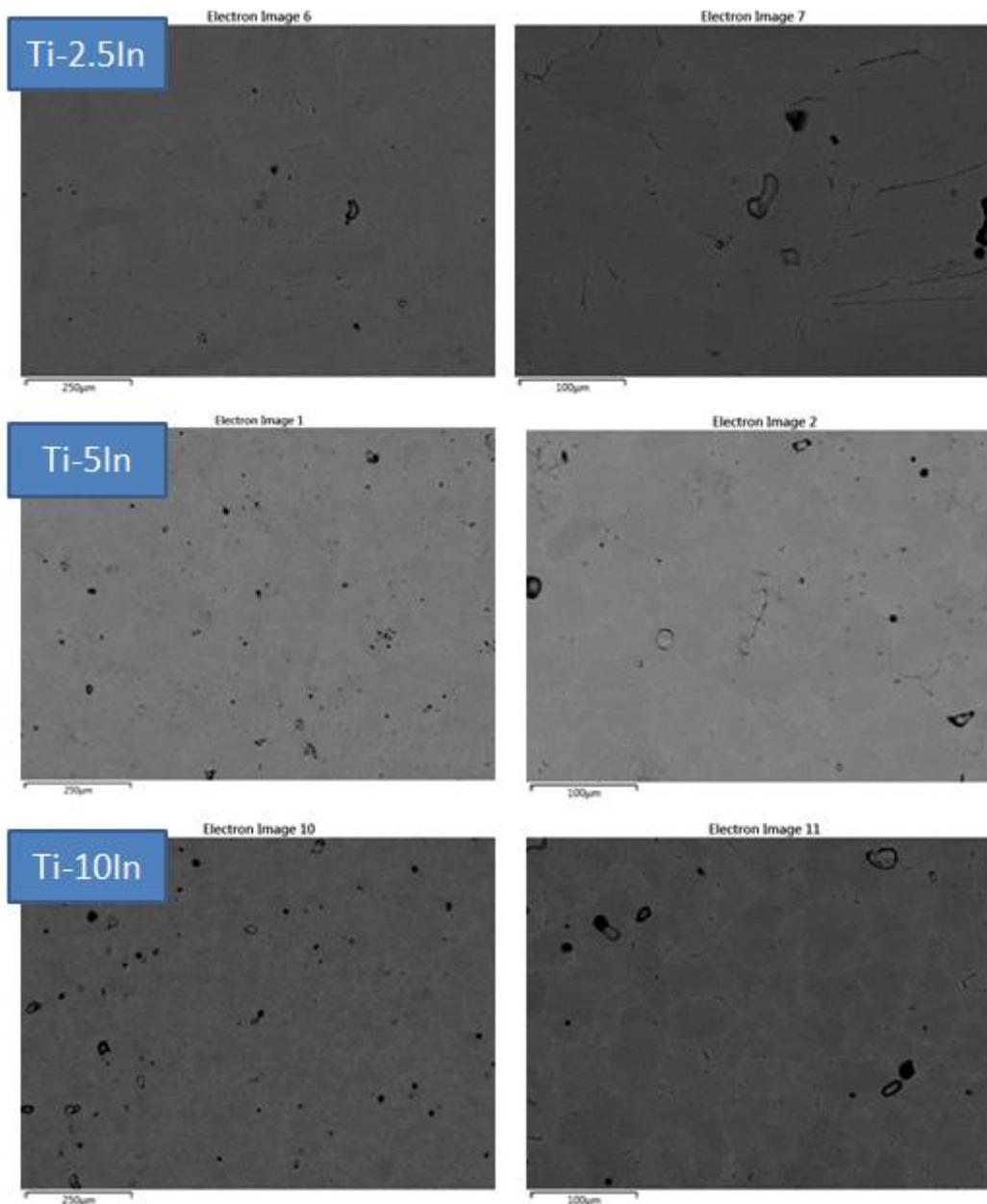
En primer lugar, se presentan las imágenes de la superficie de las muestras obtenidas mediante microscopía óptica y electrónica. La figura 29 expone imágenes por aleaciones obtenidas mediante microscopio óptico.



**Figura 29.** Imágenes de varias partes de la superficie de las aleaciones Ti-2.5In, Ti-5In y Ti-10In, obtenidas por microscopía óptica, tras ser sometidas al ensayo de liberación de iones.

Observando la figura 29, se pueden ver en las aleaciones zonas atacadas, que se identifican con color marrón de distintas intensidades, y zonas que no han sido atacadas por la saliva, que se identifican por color gris. Basándonos en esto, se puede afirmar que la aleación Ti-10In es la más atacada y la aleación Ti-2.5In es la menos atacada, aunque ninguna aleación ha sido atacada severamente.

La figura 30 expone imágenes de las muestras sometidas al ensayo de liberación de iones mediante el uso de microscopía electrónica.



**Figura 30.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido de la superficie de las muestras de las aleaciones Ti-2.5In, Ti-5In y Ti-10In tras ser sometidas al ensayo de liberación de iones. Imágenes a diferentes aumentos: 100 aumentos a la izquierda y 250 aumentos a la derecha.

Por último, en la tabla 19 se exponen las concentraciones promedio de iones liberadas por aleación en función del tiempo de ensayo y la superficie de muestra expuesta. También se exponen las concentraciones normalizadas (concentración promedio/porcentaje en peso real, obtenido mediante el sistema EDS expuesto en la figura 26) para poder comprobar que elemento se libera en mayor proporción.

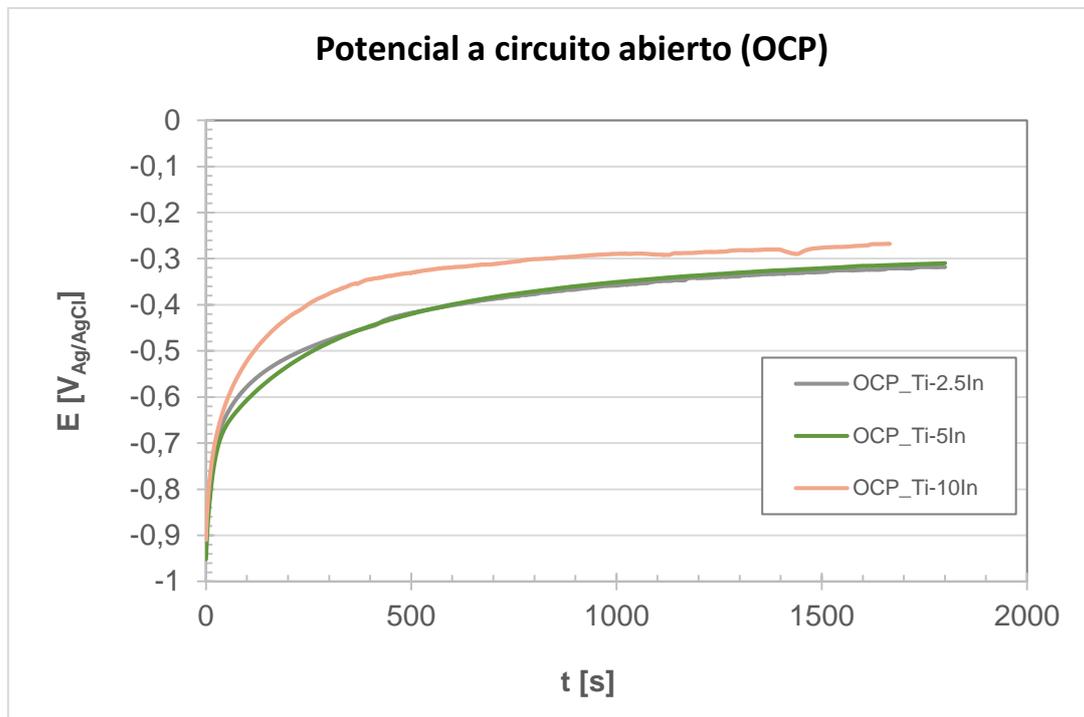
**Tabla 19.** Valores de concentración y concentración normalizada de los elementos disueltos en la saliva artificial por aleación.

Aleación	Porcentaje en peso real (%)		Concentración ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{h}\cdot\text{L}$ )		Concentración normalizada ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$ )	
	Ti	In	Ti	In	Ti	In
Ti-2.5In	97,6	2,4	0,3307	0,0136	0,0034	0,0057
Ti-5In	95	5	0,4363	0,0168	0,0046	0,0034
Ti-10In	92,7	7,3	0,4092	0,0092	0,0044	0,0013

Se puede afirmar observando los valores de la tabla 19 que la liberación de iones es bastante pobre. Se observa que el mayor valor de concentración normalizada es el del indio en la aleación Ti-2.5In, siendo la única aleación en la que el valor normalizado de la concentración es más alto para el In que el Ti.

#### 6.4.2. Estudio de resistencia a la corrosión de las aleaciones

El potencial a circuito abierto (OCP) de cada muestra se obtiene mediante el promedio de los 300 últimos valores del potencial obtenido. En la figura 31 se expone una curva de potencial a circuito abierto frente a tiempo.



**Figura 31.** Curva OCP para cada una de las aleaciones.

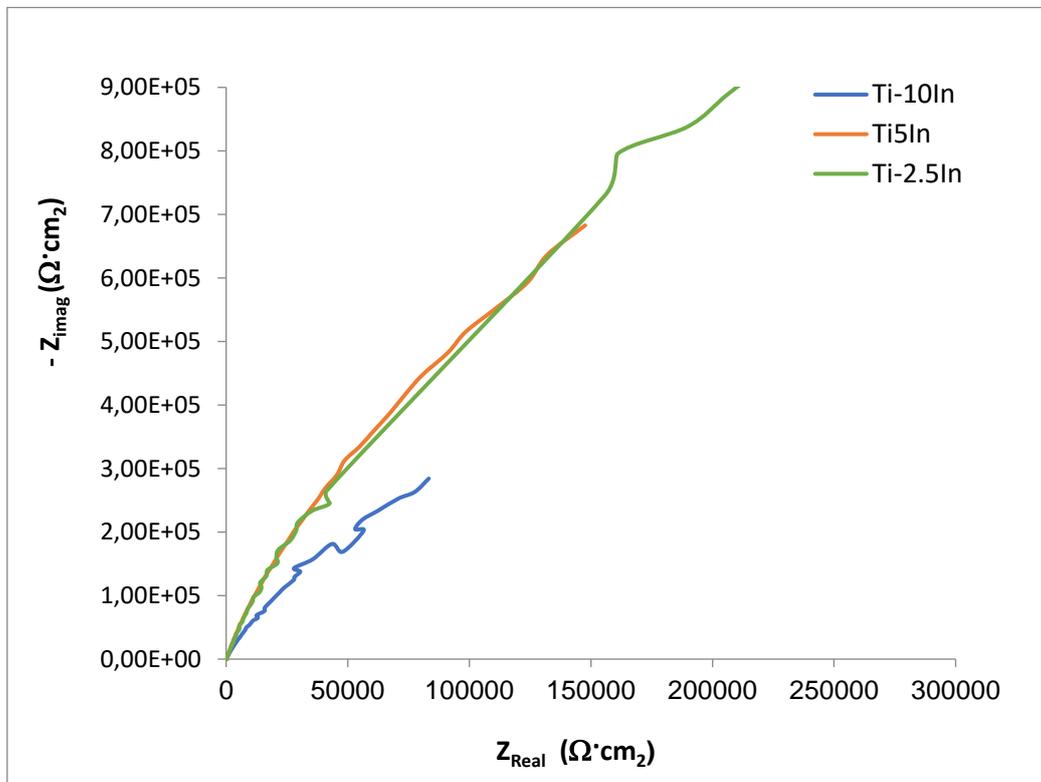
En la tabla 20 se exponen los valores de potencial a circuito abierto promedio con su desviación típica para cada una de las aleaciones.

**Tabla 20.** Valores de potencial a circuito abierto (OCP) y desviación del OCP para cada una de las aleaciones de Ti-XIn.

Aleación	OCP (V)
Ti-2.5In	-0,33 ± 0,01
Ti-5In	-0,28 ± 0,04
Ti-10In	-0,29 ± 0,03

Se puede observar una estabilización de las curvas OCP bastante similar para todas las aleaciones, siendo un poco más negativo en la aleación Ti-2.5In.

A cerca de la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS) se representan los diagramas de Nyquist, diagrama en el que se representa la impedancia real frente a la impedancia compleja negativa. En la figura 32 se muestra el diagrama de Nyquist para las tres aleaciones de TiXIn.



**Figura 32.** Diagrama de Nyquist de las aleaciones TiXIn.

Se puede observar una pendiente similar en el caso de las aleaciones Ti-2.5In y Ti-5In, y una pendiente menor a estas para aleación Ti-10In.

Además de obtener los diagramas de Nyquist también se representan los diagramas de Bode para las aleaciones Ti-2.5In, Ti-5In y Ti-10In en las figuras 33, 34 e 35 respectivamente. En estos diagramas se representa la fase y el módulo de la impedancia respecto la frecuencia.

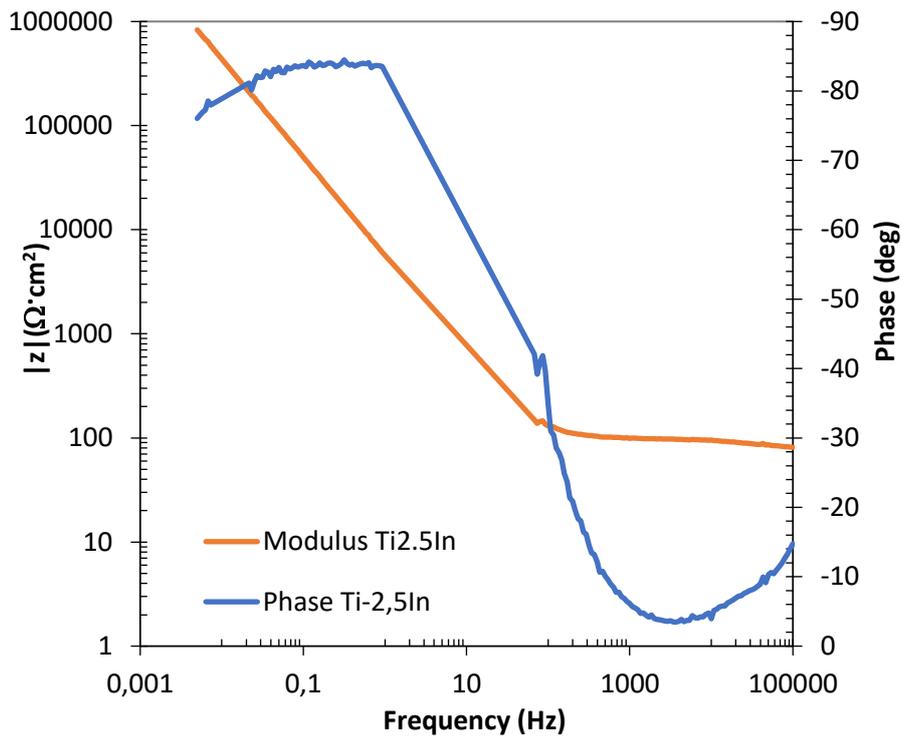


Figura 33. Diagrama de Bode para aleación Ti-2.5In.

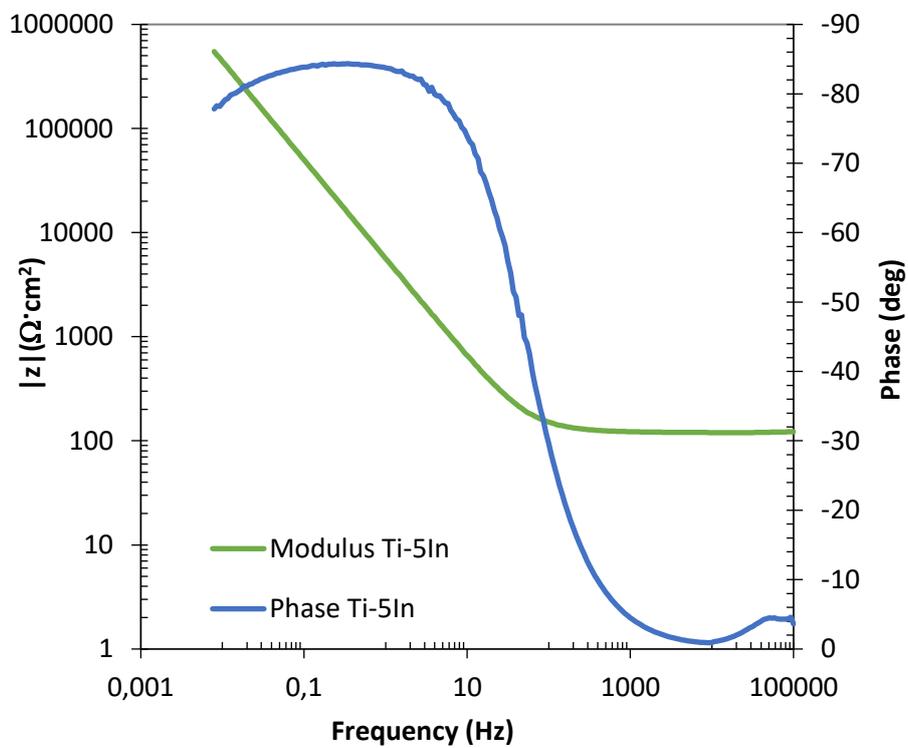
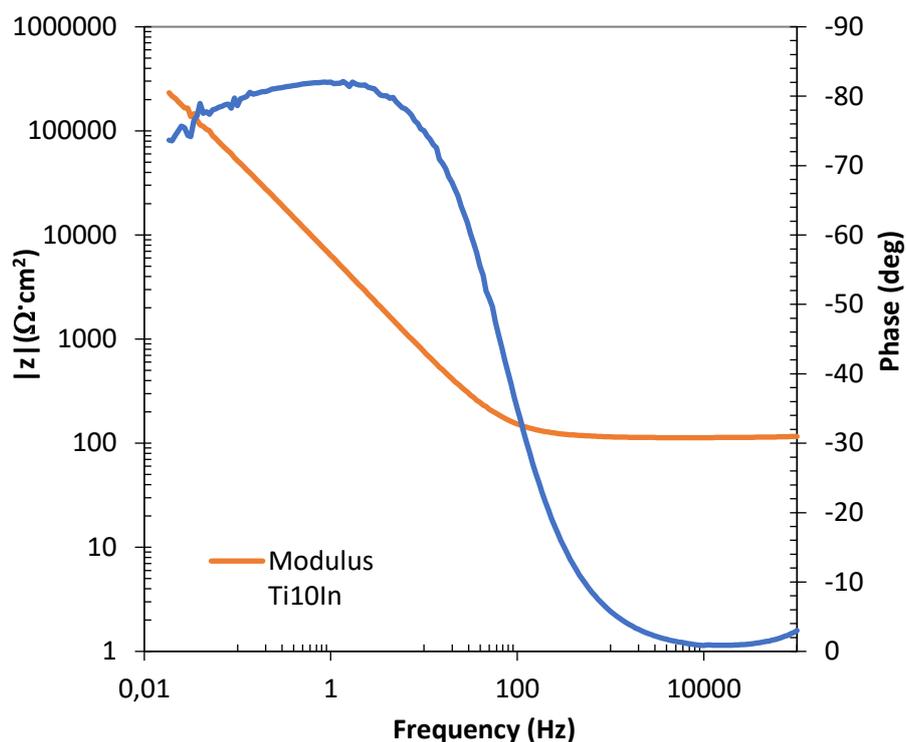


Figura 34. Diagrama de Bode para aleación Ti-5In.



**Figura 35.** Diagrama de Bode para aleación Ti-10In.

Podemos observar un comportamiento similar en todas las aleaciones, presentando valores altos de módulo de impedancia para valores de frecuencia pequeños. El módulo de impedancia disminuye a medida que la frecuencia aumenta, estabilizándose alrededor de los 100  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  en el caso de las aleaciones Ti-5In y Ti-10In, en cambio en la aleación Ti-2.5In se puede apreciar un leve descenso después de la aparente estabilización.

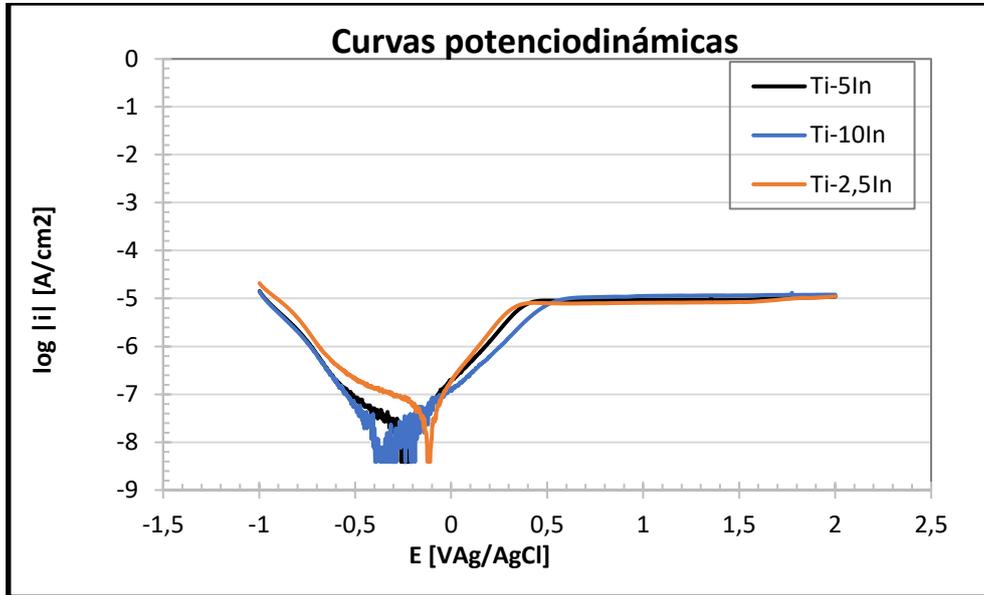
Los valores resultado del ajuste del del circuito eléctrico modelo expuesto en la figura 20 se exponen en la tabla 21. Los parámetros obtenidos de la modelización se componen de valores de las resistencias denominados  $R_s$ ,  $R_{ct}$  y  $R_{film}$ , valores de los elementos constantes denominados  $CPE_{dl}$  y  $CPE_{film}$  y valores de los exponentes denominados  $exp_{dl}$  y  $exp_{film}$ .

**Tabla 21.** Valores obtenidos del ajuste de nuestro montaje mediante circuito equivalente.

Parámetro	Ti-2,5In	Ti-5In	Ti-10In
$\chi^2$	1,50E-03	1,19E-03	1,11E-03
$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	1,68E-05	1,63E-04	8,52E-05
$CPE_{dl}$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	7,90E-07	1,27E-08	1,41E-06
$exp_{dl}$	0,64	0,83	0,40
$R_{ct}$ ( $\Omega$ )	99,78	122,40	115,10
$CPE_{film}$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	3,02E-05	3,10E-05	2,82E-05
$exp_{film}$	0,95	0,94	0,93
$R_{film}$ ( $\Omega$ )	6,37E+06	4,37E+06	2,67E+06

Se observa un grado de ajuste bueno para el circuito equivalente elegido, ya que los valores de  $\chi^2$  son del orden de  $10^{-3}$ . También se observa que las resistencias de la capa compacta ( $R_{film}$ ) son mucho mayores que las resistencias de la capa porosa ( $R_{ct}$ ).

En la figura 36 se representan las curvas potenciodinámicas, de las cuales se obtiene información esencial para evaluar y conocer el comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones TiXIn.



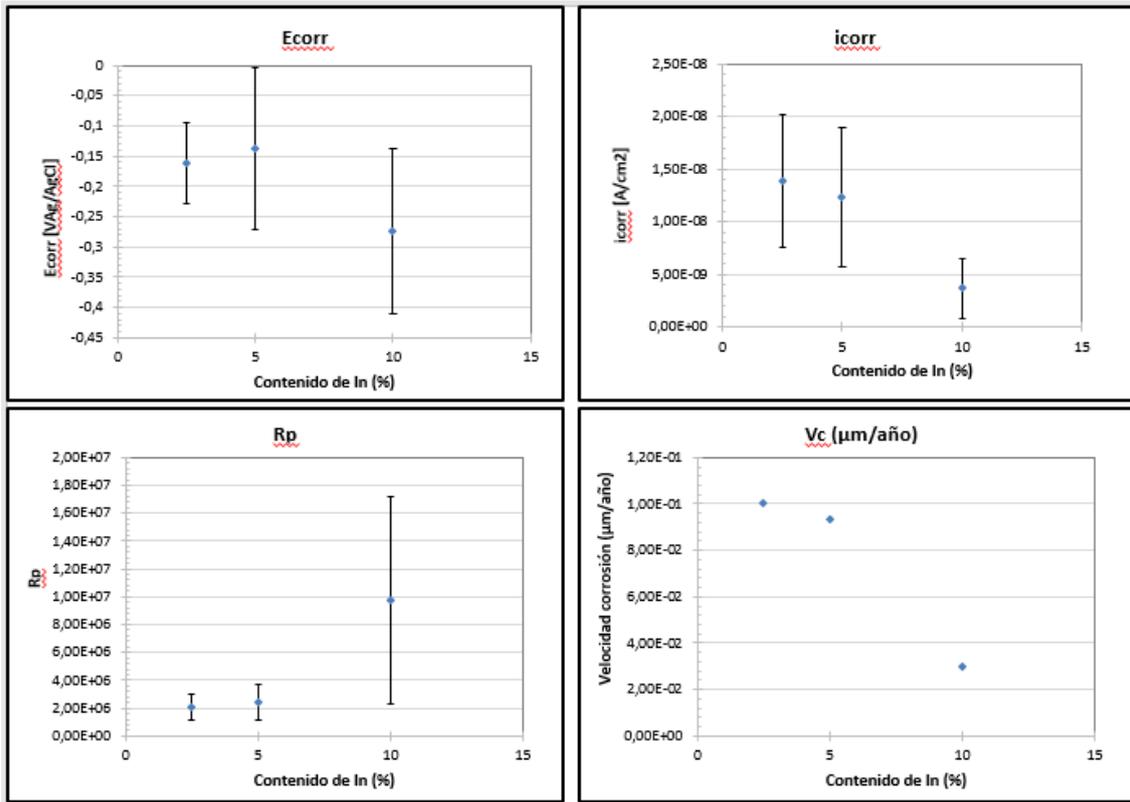
**Figura 36.** Comparación de curvas potenciodinámicas de las aleaciones Ti-xIn.

A partir de estas curvas potenciodinámicas obtenemos los valores de densidad de corriente ( $i_{corr}$ ), potencial ( $E_{corr}$ ) y por último resistencia a la polarización ( $R_p$ ) utilizando las ecuaciones 12 y 13 expuestas en el capítulo de materiales y métodos.

Uno de los factores más importantes para el estudio de la corrosión electroquímica es la velocidad de corrosión, el cual se obtiene a partir de los valores de  $i_{corr}$  obtenidos anteriormente mediante el uso de la ecuación 14. Los valores obtenidos de velocidad de corrosión junto con los parámetros obtenidos de las curvas potenciodinámicas se exponen en la tabla 22 y se exponen graficados en la figura 37.

**Tabla 22.** Valores medios de potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), densidad de corriente ( $i_{corr}$ ), resistencia a la polarización y velocidad de corrosión para las aleaciones TiXIn.

Aleación	$E_{corr}$ (V)	desv	$i_{corr}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	desv	$R_p$ ( $\Omega$ )	desv	$V_c$ ( $\mu$ m/año)
Ti-2.5In	-0,161	0,066	0,0139	0,0063	2,03E+06	918643,974	0,1005
Ti-5In	-0,137	0,134	0,0124	0,0066	2,38E+06	1276964,76	0,0934
Ti-10In	-0,274	0,136	0,0037	0,0028	9,72E+06	7452279,32	0,0297



**Figura 37.** Valores E<sub>corr</sub>, i<sub>corr</sub>, R<sub>p</sub> y V<sub>c</sub> en función del contenido de indio de las aleaciones.

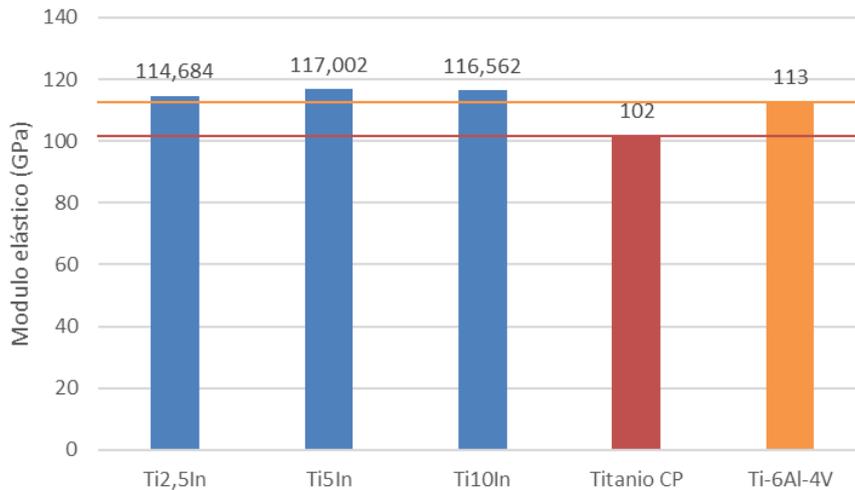
## **7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

La obtención de aleaciones mediante el uso de la pulvimetalurgia no es común entre los investigadores que trabajan con aleaciones de Titanio. Los métodos más utilizados para la obtención de aleaciones de Ti son colada y tratamientos térmicos (Kuroda, Niinomi, Morinaga, Kato, & Yashiro, 1998; Martins, Osório, Souza, Caram, & Garcia, 2008). Al utilizar el método pulvimetalúrgico para la obtención de nuestras muestras tenemos que tener en cuenta una serie de ventajas e inconvenientes. La principal ventaja es que facilita considerablemente la obtención de piezas con una morfología requerida a un bajo coste, sin embargo, también se obtienen muestras con una porosidad mayor que la que se obtendría con otras técnicas.

La porosidad es un parámetro importante a la hora de evaluar los resultados mecánicos de las muestras, ya que una mayor porosidad va asociada a unas peores características mecánicas finales de la aleación (Li et al., 2014). Por otro lado, una porosidad alta facilitará la proliferación de las células y permitirá el paso del fluido intercelular por los implantes, aspectos importantes a la hora de evaluar una aleación para aplicaciones biomédicas (Li et al., 2014). En el caso de la aleación Ti-In se puede observar que la porosidad tras la compactación (porosidad en verde) disminuye a medida que aumentamos el contenido en indio de las aleaciones, como se observa en la tabla 11. Además, si observamos también la tabla 15, se aprecia una reducción considerable de la porosidad en las muestras tras el sinterizado, pasando de unos valores de aproximadamente 15 % en las piezas en verde a unos valores de 1.5 % en las muestras ya sinterizadas.

En cuanto a la densidad, se conoce que aumenta con la disminución de la porosidad. Se puede comprobar fácilmente observando las tablas 11 e 15 que la densidad presenta una tendencia a aumentar con el aumento de concentración de indio en las aleaciones. Además, la sinterización consigue que los valores de densidad pasen del 86 % (piezas en verde) al 98% (piezas tras sinterización).

De la misma manera, se analizan los resultados de las pruebas mecánicas realizadas a las muestras empezando por el módulo elástico, cuyos valores oscilan entre 114 y 117 GPa sin mostrar tendencia clara con relación a la concentración de indio de las aleaciones. Estos valores son mayores que el del titanio comercialmente puro, valor que oscila entre 102 y 104 del titanio comercialmente puro grado 1 al grado 4, pero se asemejan bastante al valor presentado por la aleación Ti-6Al-4V, 113 GPa.

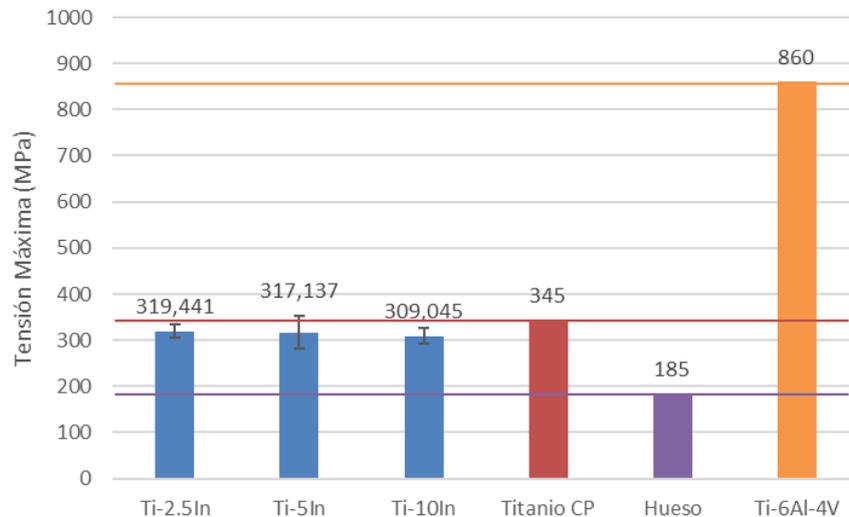


**Figura 38.** Valores obtenidos de modulo elástico de las aleaciones de Ti-In comparados con valores bibliográficos de CP-Ti y Ti6Al4V (McCracken, 1999).

Al representar los valores de modulo elástico obtenidos de las aleaciones se observa la proximidad de estos con los valores de CP-Ti y la aleación más utilizada comercialmente Ti-6Al-4V, tal como se podía predecir por la baja porosidad de la aleación y la naturaleza  $\alpha$  de la misma. Los valores observados se alejan bastante de los valores de una aleación  $\beta$  de titanio, ya que suelen ser módulos elásticos mucho más bajos, como podrían ser la aleación Ti-40Nb-3,5In, con 51 GPa (Calin et al., 2014), y la aleación Ti-35Nb-4Ag, con 58 GPa (Alfaro, 2018).

Aunque los valores de módulo elástico no muestran relación clara con la concentración de indio en la aleación, se puede observar un aumento de estos valores según aumenta la concentración de indio.

Evaluando los datos obtenidos del ensayo de flexión a tres puntos se puede observar una tendencia de la tensión máxima y deformación máxima a disminuir a medida que aumenta el contenido en indio de las aleaciones, aunque dada la pequeña diferencia entre los valores se puede tomar como una relación despreciable o indiferente para los contenidos en indio estudiados.

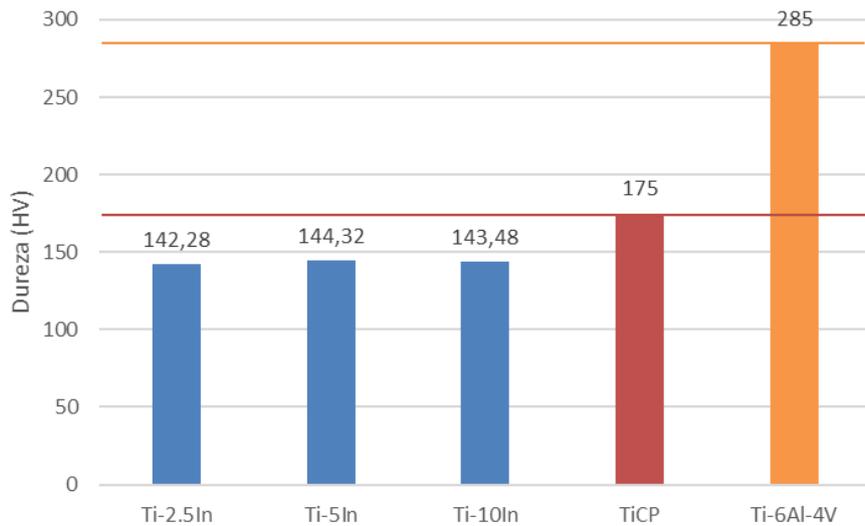


**Figura 39.** Representación gráfica de valores de tensión máxima de ensayo de flexión a tres puntos en función de la concentración de indio de la aleación y comparándolos con valores bibliográficos de interés (Elias et al., 2008)(Niinomi, 1998)(Rho, Kuhn-Spearing, & Zioupos, 1998).

En la figura 39 se muestra una leve tendencia de la tensión máxima de flexión a tres puntos a disminuir con el aumento indio en las muestras, variando de 319 MPa para la aleación Ti-2,5In a 309 MPa para la aleación Ti-10In. Se puede observar también que la tensión máxima de todas las muestras supera la tensión que puede soportar el hueso humano antes de romper, siendo entre 140-185 MPa (Rho et al., 1998), y que los valores se aproximan bastante al del titanio comercialmente puro. Sin embargo, existe una gran diferencia entre los valores de tensión máxima de las aleaciones TiXIn con el de la aleación comercial Ti-6Al-4V, con un valor de 860 MPa.

En cuanto al desplazamiento máximo registrado durante este ensayo se observa su comportamiento contrario al de la tensión máxima, obteniendo valores más grandes para las muestras con más indio en sus aleaciones.

Una propiedad mecánica básica al estudiar un material es la dureza. Es una prueba no destructiva que ayuda a definir la línea base de las propiedades mecánicas de una aleación. En la figura 40 se muestran los valores obtenidos mediante el ensayo de dureza comparados con valores de TiCP y la aleación Ti-6Al-4V.



**Figura 40.** Representación de los valores de dureza medios obtenidos para cada aleación comparados con los del TiCP y Ti-6Al-4V (Poondla, Srivatsan, Patnaik, & Petraroli, 2009).

Los valores de dureza para las aleaciones Ti-XIn quedan entre 142 y 144,5 HV, valores por debajo del titanio comercialmente puro (grado 2), y muy por debajo de la aleación Ti-6Al-4V. Además, no se distingue una relación entre la concentración de indio y la dureza, siendo valores bastante similares. Observando resultados de dureza de un estudio similar, se puede ver que los valores de dureza para concentraciones de indio similares son mayores que las del titanio comercialmente puro (Wang et al., 2013), esto puede ser a causa de la diferencia de temperatura de sinterización, ya que a mayor temperatura de sinterización mayor valor de dureza se observa en las aleaciones de titanio (Bolzoni, Ruiz-Navas, & Gordo, 2017).

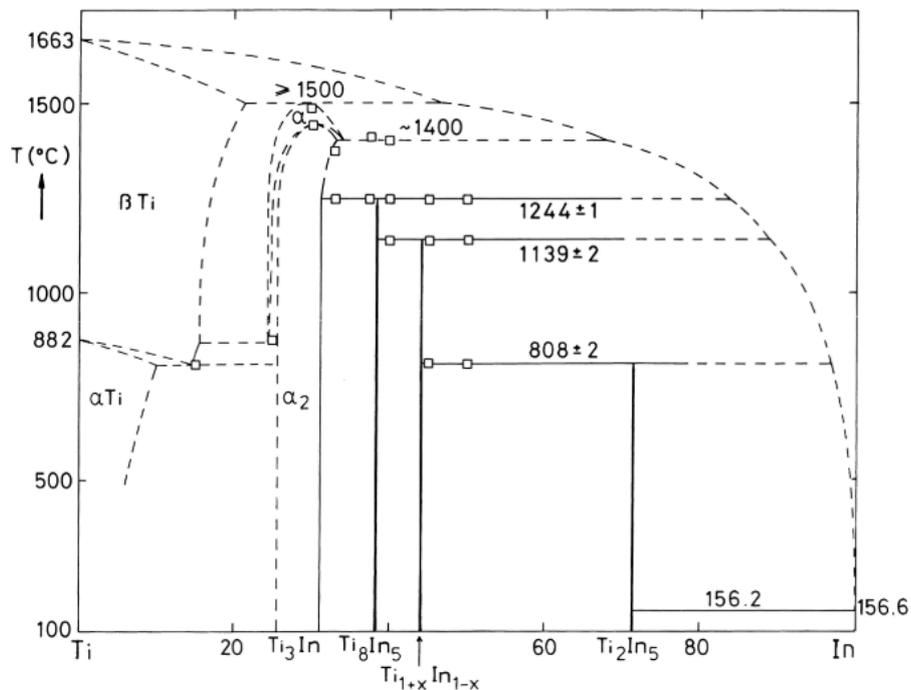
Comenzaremos el análisis microestructural con la composición real que se ha obtenido en nuestras aleaciones, obtenidas con EDS. Observando la tabla 23, podemos observar una composición en indio bastante similar a la teórica en el caso de las aleaciones Ti-2,5In y Ti-5In, en cambio se observa en la aleación Ti-10In una concentración menor a la teórica.

**Tabla 23.** Porcentaje en peso de cada elemento presente en las aleaciones obtenido mediante EDS.

Aleación	Elemento	Peso (%)
Ti-2,5In	Ti	97,6
	In	2,4
Ti-5In	Ti	95
	In	5
Ti-10In	Ti	92,7
	In	7,3

La pérdida de ese 2,7 % de indio en la aleación Ti-10In podría deberse a un inadecuado ciclo de sinterización, ya que debido al bajo punto de fusión del indio se necesitaría un ciclo de sinterización con una meseta a menor temperatura para ayudar a la solubilización del indio en el titanio, sin embargo, las otras aleaciones no aparentan problemas similares. También añadir, que el análisis mediante EDS a pesar de realizarlo varias veces sobre diferentes partes de la muestra, solo analiza la superficie de la muestra.

Observando la figura 24 del apartado resultados, se puede observar una microestructura lamelar con claros bordes de grano, lo que parece indicar la existencia de una única fase uniforme. El difractograma obtenido mediante rayos X de las tres aleaciones expuesto en la figura 23 confirma la existencia de una fase  $\alpha$  hexagonal única para las 3 aleaciones estudiadas, lo cual se podía predecir al observar el diagrama de fases del sistema titanio-indio de Gulay, expuesto en la figura 41.



**Figura 41.** Diagrama de fases del sistema titanio-indio. (Gulay & Schuster, 2003)

En este diagrama de fases se observa claramente que la microestructura del titanio no se ve afectada hasta que la concentración de indio no llega hasta el 33%, donde aparece en la microestructura la fase  $\alpha_2$  y precipita  $Ti_3In$ .

Comparando nuestro difractograma con uno obtenido del estudio del titanio comercialmente puro (Gu et al., 2012), se observa como ambos tienen una estructura cristalina similar, comprendida por fase  $\alpha$  o hexagonal compacta.

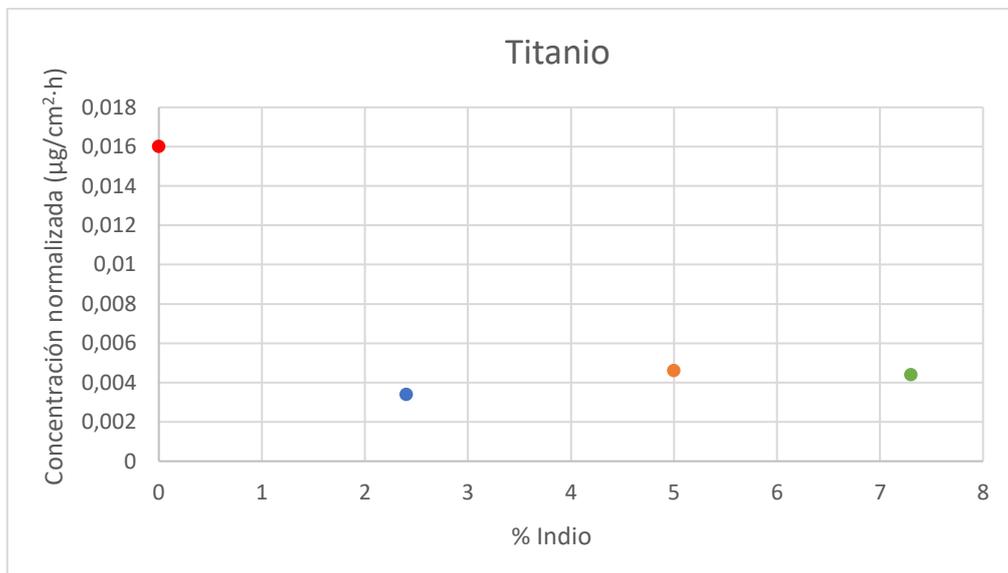
La difusión del indio ha resultado correcta para todas las aleaciones, ya que no se aprecian manchas grises claras abundantes en las imágenes tomadas mediante microscopía electrónica, manchas indicativas de la acumulación del elemento más pesado, en este caso el indio. La tonalidad más clara de gris observada en los bordes de grano, sobre todo en la aleación  $Ti_{10}In$ , es indicativa de una posible acumulación de indio en ellos, el mapa a 1000 aumentos de la figura 27 ayuda a confirmar dicha acumulación, apreciándose en el mapa del indio más intensidad en las zonas coincidentes al borde de grano. Esta acumulación podría ser la causa de la disminución de tamaño de grano a medida que aumenta el contenido en indio, impidiendo el crecimiento de estos en la sinterización.

El titanio, gracias a su gran reactividad, se oxida rápidamente creando una capa pasiva de  $TiO_2$  cuyas propiedades son esenciales en la liberación de iones y corrosión electroquímica (Landolt, 2007). Los ensayos de liberación de iones y resistencia a la corrosión se han realizado utilizando como medio la saliva artificial Fusayama, perjudicial para la capa pasiva protectora de las

muestras. Este medio perjudicial para la capa protectora puede traducirse en una liberación de iones metálicos excesiva o una mala resistencia a la corrosión.

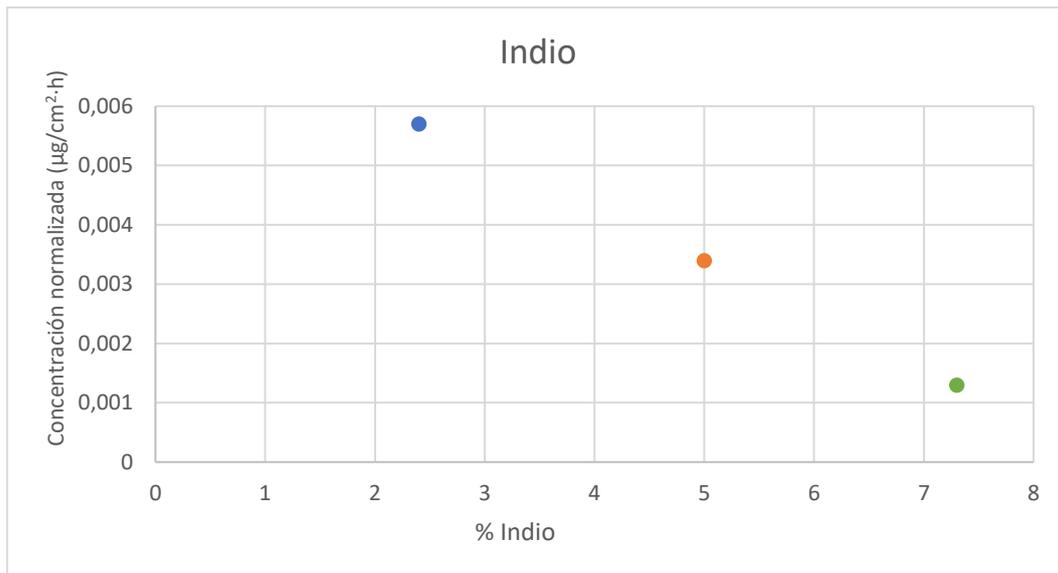
A pesar de que el titanio se considera no citotóxico por su rápida oxidación que forma una capa pasiva el rechazo de osteosíntesis e implantes dentales de aleaciones de titanio ha sido relacionado por varios autores con la liberación de iones metálicos de titanio en el organismo, provocando desde alergias hasta problemas renales (Mine et al., 2010; Siddiqi, Payne, De Silva, & Duncan, 2011). En cuanto a la toxicidad del indio, no es un elemento abundante entre los autores de aleaciones de titanio, por lo que se podría definir como incierta, pero un estudio similar a este expone que la citotoxicidad de las aleaciones Ti-XIn es bastante similar a la del titanio comercialmente puro (Wang et al., 2013).

Se exponen las concentraciones de iones liberados de las muestras tras permanecer 730 horas sumergidas en saliva artificial Fusayama. En la figura 42 se representan las concentraciones de iones de titanio liberados por las aleaciones Ti-XIn, comparadas con la concentración de iones de titanio obtenida por el grupo de investigación para el Ti CP en las mismas condiciones, en función del contenido real de indio de las muestras.



**Figura 42.** Concentración de iones de titanio liberados para las aleaciones Ti-XIn frente al porcentaje en peso real de indio, comparados con los iones de titanio liberados por el TiCP.

En la figura 43 se representan las concentraciones de indio liberadas por las aleaciones Ti-XIn en función del contenido de indio de las mismas.

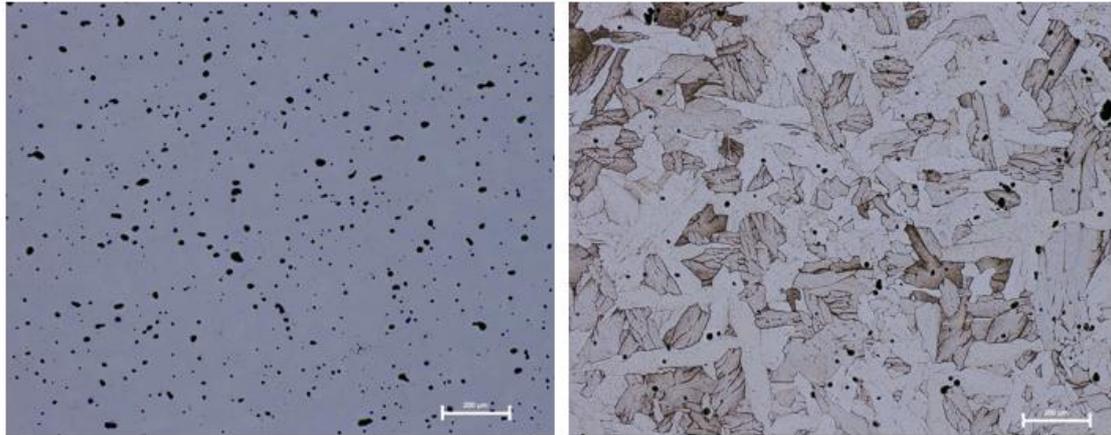


**Figura 43.** Concentración de iones de indio liberados frente al porcentaje en peso real de indio.

La figura 42 muestra una concentración mayor de iones de titanio liberados para las aleaciones Ti-5In y Ti-10In respecto a la aleación Ti-2,5In, también se puede observar en esta figura, que las concentraciones de iones liberados por las aleaciones Ti-XIn son, para todos los casos, menores que la concentración liberada por el titanio CP. En la figura 43 se observa que la liberación de iones de indio se reduce a medida que aumenta el contenido en indio de las aleaciones.

Comparando nuestros resultados con los datos obtenidos en las mismas condiciones para la aleación Ti6Al4V (García, 2018), se ve que la concentración de titanio obtenida para Ti-XIn es muy inferior en todos los casos y que las concentraciones de indio no superan en ningún caso ninguna de las concentraciones de los elementos de la aleación Ti6Al4V. En cualquier caso, se puede concluir que, las concentraciones obtenidas tras el ensayo son muy inferiores a las obtenidas para la aleación Ti6Al4V y para el titanio CP, y en ningún momento se superan las concentraciones límites perjudiciales para el ser humano.

Al observar las imágenes obtenidas mediante microscopía óptica y electrónica de las muestras tras el ensayo de liberación de iones, se puede contemplar, sobre todo en las imágenes de microscopía óptica, que la muestra con la superficie más afectada es la correspondiente a la aleación Ti-10In, las demás muestras muestran una afectación menor. La comparación de superficies de Ti-10In antes y después del ensayo se muestra en la figura 44.



**Figura 44.** Comparación mediante microscopía óptica de la superficie de la aleación Ti-10In antes (izquierda) y después (derecha) del ensayo de liberación de iones.

La resistencia a la corrosión es una de las propiedades más importantes y más estudiadas para los biomateriales. La corrosión es el proceso en el que la capa pasiva de óxido de titanio se descompone en productos solubles, este proceso se acelera en presencia de fluoruro (Lindholm-Sethson & Ardlin, 2008).

El potencial a circuito abierto (OCP) se supone como la indicación de la transición de la superficie de las aleaciones de pasiva a activa (Zhang, Zheng, & Liu, 2009). Los resultados de OCP obtenidos para las aleaciones de Ti-XIn son similares entre sí, además, son semejantes a los valores supuestos para estas aleaciones (Wang et al., 2013) y menores que los valores del Ti CP (Zhang et al., 2009). Además, los valores de OCP se estabilizan bastante rápido, lo que indica que la capa pasiva de óxido se ha formado eficazmente.

Para analizar la espectroscopía de impedancias electrónicas (EIS) se han representado dos tipos de diagramas. En primer lugar, analizaremos los resultados del diagrama de Nyquist expuesto en la figura 32, en el que se observa que las pendientes de las aleaciones Ti-2,5In y Ti-5In son similares mientras que la aleación Ti-10In presenta una pendiente menor. Sabiendo que una mayor pendiente supone una mayor resistencia a la corrosión y comparando los resultados obtenidos con la aleación Ti6Al4V (Dalmau, Guiñón Pina, Devesa, Amigó, & Igual Muñoz, 2013), se puede afirmar que la aleación Ti-XIn presenta una resistencia similar ante la corrosión hasta un 5% en peso de indio, y que con un 10% de indio la resistencia a la corrosión disminuye, sin embargo, se puede apreciar que las pendientes de las aleaciones Ti-XIn son superiores a las del Ti6Al4V.

Respecto a los diagramas de bode, expuestos en las figuras 33, 34 y 35, se observa que las aleaciones Ti-XIn tienen un comportamiento similar, en el que se observan valores altos de módulo de impedancia para valores de frecuencia pequeños, disminuyendo a medida que aumenta la frecuencia hasta llegar a un punto estable alrededor de los  $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , el ángulo de fase va en todas desde los  $85^\circ$  para valores pequeños de frecuencia hasta prácticamente  $0^\circ$  para valores altos de frecuencia. Esta forma en las curvas de los diagramas de bode se traduce en un comportamiento capacitivo de las muestras, similar al comportamiento de un condensador, que

indica que las muestras de Ti-XIn tienen una buena resistencia a la corrosión (Dalmau et al., 2013).

En cuanto a los valores de potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) expuestos en la figura 37, no se puede definir tendencia alguna en función de la concentración de indio en las muestras, pero se observa que el valor más electronegativo corresponde a la aleación Ti-10In y el menos electronegativo a Ti-5In. El valor medio de potencial de corrosión obtenido por el grupo de investigación del titanio CP pulvimetalúrgico obtenido en las mismas condiciones es de -0,382 V, valor más electronegativo que el obtenido para las aleaciones Ti-XIn, lo que refleja un mejor comportamiento frente a la corrosión de nuestras muestras.

La densidad de corriente ( $i_{corr}$ ) y la velocidad de corrosión ( $V_c$ ) sí que reflejan una clara tendencia a disminuir con el aumento de indio en las aleaciones, existiendo en ambas una gran diferencia entre las aleaciones Ti-2,5In y Ti-5In y la aleación Ti-10In, presentando esta última un valor muy pequeño en ambos casos. El valor medio obtenido de densidad de corriente para el Ti CP en las mismas condiciones es  $4,5 \cdot 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>, siendo mayor que el obtenido para cualquiera de las muestras, lo que se traduce en una reducción de la velocidad de corrosión entre el 60 y 90 % del Ti-XIn frente al Ti CP. Además, los valores obtenidos de velocidad de corrosión son menores a los obtenidos por García para la aleación Ti6Al4V (García, 2018), lo que refleja un buen comportamiento electroquímico de la aleación Ti-XIn, mejorando las características electroquímicas del titanio CP y de la aleación más utilizada en el ámbito biomédico, Ti6Al4V.

## **8. CONCLUSIONES**

Se han obtenido muestras correspondientes a aleaciones Ti-XIn mediante pulvimetalurgia convencional. Las muestras se han sometido a distintos ensayos para su estudio mecánico, microestructural y químico, consiguiendo así evaluar los efectos ocasionados por la adición de distintas cantidades de indio en el titanio.

El proceso de obtención de las muestras ha sido adecuado. Consiguiendo una buena homogeneidad, por difusión, de indio en las aleaciones de titanio. Además, se ha obtenido una alta densidad y una pequeña porosidad de las muestras. Sin embargo, se ha conseguido un contenido en indio menor que el esperado para la aleación Ti-10In, lo que podría mejorarse modificando el ciclo de sinterización con mesetas de permanencia a más baja temperatura que podrían mejorar la solubilización del indio en el titanio.

El módulo elástico obtenido ronda los 115 GPa, algo superior al del Ti CP, aumentando con ello el módulo elástico en más del 10%.

La resistencia máxima a flexión resulta semejante en las tres aleaciones y no dependiente del contenido en indio. Además, presenta un 8,7% inferior a la del Ti CP y desde luego muy inferior a las del Ti&Al4V que supera los 860 MPa.

La dureza alcanzada por las aleaciones de indio, alrededor de 143 HV (1,4 GPa), también resulta inferior a los 175 HV (1,7 GPa) del Ti CP, lo que representa una disminución del 18% en la dureza. Por todo ello puede concluirse a nivel general que las adiciones de indio al titanio, disminuyen las propiedades mecánicas de éste.

Las aleaciones muestran una microestructura lamelar con claros bordes de grano, propia de la fase alfa ( $\alpha$ ) hexagonal por la que están conformadas, estructura que comparten con el Ti CP. El tamaño de los granos disminuye con el aumento de indio en las aleaciones, observando acumulación de indio en los bordes de grano, posiblemente de fase  $Ti_3In$ .

La liberación de iones de indio disminuye a medida que aumenta la concentración de indio de las aleaciones y la liberación de iones de titanio es mayor en el caso de las aleaciones Ti-5In y Ti-10In. En cualquier caso, las concentraciones de iones liberadas no alcanzan el límite de toxicidad del cuerpo humano y se encuentran considerablemente por debajo de la aleación Ti6Al4V y del Ti CP, mostrando valores un 97% menores.

La resistencia a la corrosión de las muestras mejora con el aumento en contenido en indio, siendo la velocidad de corrosión más pequeña la perteneciente a la aleación Ti-10In. Todas las aleaciones presentan mejora en el comportamiento frente a la corrosión respecto al Ti CP, observándose una reducción de la velocidad de corrosión en un 60% para Ti-2,5In y un 90% para Ti-10In. También se observa una mejor resistencia a la corrosión que la aleación Ti6Al4V. En definitiva, se puede concluir que el comportamiento químico del titanio se ve mejorado con la adición de indio.

Para futuras líneas de investigación se debería revisar el ciclo de sinterización, adaptándolo de mejor manera a la temperatura de fusión del indio, además, se debería de contemplar la realización de una caracterización biológica de las aleaciones, la cual daría información de vital importancia para evaluar la viabilidad de la adición de indio en aleaciones de titanio para su uso biomédico.

## 9. BIBLIOGRAFÍA

- Bai, Y., Deng, Y., Zheng, Y., Li, Y., Zhang, R., Lv, Y., ... Wei, S. (2016). Characterization, corrosion behavior, cellular response and in vivo bone tissue compatibility of titanium-niobium alloy with low Young's modulus. *Materials Science and Engineering C*, 59, 565–576.
- Elias, C. N., Lima, J. H. C., Valiev, R., & Meyers, M. A. (2008). Biomedical applications of titanium and its alloys *Biological Materials Science* 46-49. *Biological Materials Science*, (March), 1–4.
- Lee, B. H., Kim, Y. Do, & Lee, K. H. (2003). XPS study of bioactive graded layer in Ti-In-Nb-Ta alloy prepared by alkali and heat treatments. *Biomaterials*, 24(13), 2257–2266.
- Hsu, H. C., Wu, S. C., Wang, C. F., & Ho, W. F. (2009). Electrochemical behavior of Ti-Cr alloys in artificial saliva. *Journal of Alloys and Compounds*, 487(1–2), 439–444.
- Montes, J., Martínez, L., & Romero, J. del R. (2006). *Procesos industriales para materiales metálicos:(2a EDICIÓN)*.
- Lütjering, G., & Williams, J. C. (2007). *Titanium*. Retrieved November 30, 2019.
- Stanford, N., & Bate, P. S. (2004). Crystallographic variant selection in Ti-6Al-4V. *Acta Materialia*, 52(17), 5215–5224.
- Veiga, C., Davim, J. P., & Loureiro, A. J. R. (2012). PROPERTIES AND APPLICATIONS OF TITANIUM ALLOYS: A BRIEF REVIEW. In *Rev. Adv. Mater. Sci* (Vol. 32).
- Siddiqi, A., Payne, A. G. T., De Silva, R. K., & Duncan, W. J. (2011). Titanium allergy: Could it affect dental implant integration? *Clinical Oral Implants Research*, 22(7), 673–680.
- Mine, Y., Makihira, S., Nikawa, H., Murata, H., Hosokawa, R., Hiyama, A., & Mimura, S. (2010). Impact of titanium ions on osteoblast-, osteoclast- and gingival epithelial-like cells. *Journal of Prosthodontic Research*, 54(1), 1–6.
- Kuroda, D., Niinomi, M., Morinaga, M., Kato, Y., & Yashiro, T. (1998). Design and mechanical properties of new  $\beta$  type titanium alloys for implant materials. *Materials Science and Engineering A*, 243(1–2), 244–249.
- Martins, D. Q., Osório, W. R., Souza, M. E. P., Caram, R., & Garcia, A. (2008). Effects of Zr content on microstructure and corrosion resistance of Ti-30Nb-Zr casting alloys for biomedical applications. *Electrochimica Acta*, 53(6), 2809–2817.
- Gu, D., Hagedorn, Y. C., Meiners, W., Meng, G., Batista, R. J. S., Wissenbach, K., & Poprawe, R. (2012). Densification behavior, microstructure evolution, and wear performance of selective laser melting processed commercially pure titanium. *Acta Materialia*, 60(9), 3849–3860.
- Calin, M., Helth, A., Gutierrez Moreno, J. J., Bönsch, M., Brackmann, V., Giebeler, L., ... Eckert, J. (2014). Elastic softening of  $\beta$ -type Ti-Nb alloys by indium (In) additions. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 39, 162–174.
- Li, Y., Yang, C., Zhao, H., Qu, S., Li, X., & Li, Y. (2014). New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications. *Materials*, 7(3), 1709–1800.

- Bolzoni, L., Ruiz-Navas, E. M., & Gordo, E. (2017). Quantifying the properties of low-cost powder metallurgy titanium alloys. *Materials Science and Engineering A*, 687(December 2016), 47–53.
- Wang, Q. Y., Wang, Y. B., Lin, J. P., & Zheng, Y. F. (2013). Development and properties of Ti-In binary alloys as dental biomaterials. *Materials Science and Engineering C*, 33(3), 1601–1606.
- Poondla, N., Srivatsan, T. S., Patnaik, A., & Petraroli, M. (2009). A study of the microstructure and hardness of two titanium alloys: Commercially pure and Ti-6Al-4V. *Journal of Alloys and Compounds*, 486(1–2), 162–167.
- Leyens, C., & Peters, M. (2003). Titanium and Titanium Alloys. In *Structural Materials and Processes in Transportation*.
- Dalmau, A., Guiñón Pina, V., Devesa, F., Amigó, V., & Igual Muñoz, A. (2013). Influence of fabrication process on electrochemical and surface properties of Ti-6Al-4V alloy for medical applications. *Electrochimica Acta*, 95, 102–111.
- Kern. (2019). CATÁLOGO KERN BALANZAS & SERVICIO DE CONTROL 2019.
- Sonelastic, S. (2019). Sistemas Sonelastic® para muestras pequeñas. 3–5.
- Lindholm-Sethson, B., & Ardlin, B. I. (2008). Effects of pH and fluoride concentration on the corrosion of titanium. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, 86(1), 149–159.
- Alfaro, D. P. (2018). EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA ADICIÓN DE PLATA EN ALEACIONES TI-35NB OBTENIDAS MEDIANTE PULVIMETALÚRGICA CONVENCIONAL, POR SU EFECTO ANTIBACTERIANO.
- Zhang, B. B., Zheng, Y. F., & Liu, Y. (2009). Effect of Ag on the corrosion behavior of Ti-Ag alloys in artificial saliva solutions. *Dental Materials*, 25(5), 672–677.
- García, A. G. (2018). Aplicación biomédica del Ti6Al4V obtenido por fabricación aditiva.
- Gebert, A., Oswald, S., Helth, A., Voss, A., Gostin, P. F., Rohnke, M., ... Eckert, J. (2015). Effect of indium (In) on corrosion and passivity of a beta-type Ti-Nb alloy in Ringer's solution. *Applied Surface Science*, 335, 213–222.
- Landolt, D. (2007). Corrosion and surface chemistry of metals. In *Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53).
- Gulay, L. D., & Schuster, J. C. (2003). Investigation of the titanium-indium system. *Journal of Alloys and Compounds*, 360(1–2), 137–142.
- Rho, J.-Y., Kuhn-Spearing, L., & Zioupos, P. (1998). Mechanical properties and the hierarchical structure of bone. In *Medical Engineering & Physics* (Vol. 20).
- Niinomi, M. (1998). Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Science and Engineering A*, 243(1–2), 231–236.
- McCracken, M. (1999). Dental implant materials: Commercially pure titanium and titanium alloys. *Journal of Prosthodontics*, 8(1), 40–43.
- Elias, C. N., Lima, J. H. C., Valiev, R., & Meyers, M. A. (2008, March). Biomedical applications of titanium and its alloys. *JOM*, Vol. 60, pp. 46–49. <https://doi.org/10.1007/s11837-008-0031-1>

Ziopoulos, P., Rho, J.-Y., & Kuhn-Spearing, L. (1998). Mechanical properties and the hierarchical structure of bone. *Medical Engineering & Physics*, 20, 92–102.

Nemat-Nasser, S., Guo, W. G., & Cheng, J. Y. (1999). Mechanical properties and deformation mechanisms of a commercially pure titanium. *Acta Materialia*, 47(13), 3705–3720.

Bania, P. (1990). Beta titanium alloys and their role in the titanium industry. *Ci.Nii.Ac.Jp*.

**DOCUMENTO 2**

**PRESUPUESTO**



# ÍNDICE

<b>1. PRESUPUESTO .....</b>	<b>65</b>
1.1. Cuadro de precio unitario del personal.....	65
1.2. Cuadro de materiales y equipo .....	65
1.3. Cuadro de maquinaria.....	66
1.4. Presupuesto descompuesto.....	66
1.5. Presupuesto de ejecución material y ejecución por contrata .....	70

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1.	Cuadro precio unitario personal. ....	65
Tabla 1.2.	Cuadro precio unitario materiales y equipo. ....	65
Tabla 1.3.	Cuadro precio unitario de maquinaria. ....	66
Tabla 1.4.	Cuadro precio descompuesto planificación del proyecto y revisión de literatura científica. ....	66
Tabla 1.5.	Cuadro precio descompuesto obtención de las aleaciones. ....	67
Tabla 1.6.	Cuadro precio descompuesto caracterización mecánica de las aleaciones. ....	68
Tabla 1.7.	Cuadro precio descompuesto preparación metalográfica. ....	68
Tabla 1.8.	Cuadro precio descompuesto caracterización microestructural de las aleaciones. ....	69
Tabla 1.9.	Cuadro precio descompuesto estudio químico de las aleaciones. ....	69
Tabla 1.10.	Cuadro precio descompuesto redacción del TFG. ....	70
Tabla 1.11.	Presupuesto de ejecución material y presupuesto de ejecución por contrata. .	70

# 1. PRESUPUESTO

## 1.1. Cuadro de precio unitario del personal

**Tabla 1.1.** Cuadro precio unitario personal.

CUADRO DE PRECIOS MANO DE OBRA UNITARIOS	
CONCEPTO	PRECIO UNITARIO
Catedrático (Director y tutor)	51,80 €/h
Titular de Escuela (Ingeniero)	31,00 €/h
Técnico de laboratorio (Técnico)	23,40 €/h

## 1.2. Cuadro de materiales y equipo

Para calcular las amortizaciones de los equipos y la maquinaria utilizada se utiliza la ecuación 1:

$$factor\ de\ amortización = \frac{precio\ compra}{Horas\ de\ uso\ al\ año * años\ de\ vida\ útil} \quad (15)$$

**Tabla 1.2.** Cuadro precio unitario materiales y equipo.

CUADRO DE PRECIOS MATERIALES UNITARIOS	
CONCEPTO	PRECIO UNITARIO
Polvos titanio AEE	231,28 €/kg
Polvos Indio AEE	16320,00 €/kg
Bolas de acero inoxidable	1 €/und
Esterato de Zinc	2,50 €/kg
Matriz flotante 30x12 mm	0,48 €/h
Calibre RS Components	0,03 €/h
Balanza Kern modelo PFB 300	0,06 €/h
Balanza de precisión kern modelo 770	0,18 €/h
Montaje Arquímedes	0,10 €/h
Resina	37,45 €/kg
Resina conductora	45,71 €/kg
Lijas de SIC Struers	3,00 €/und
Paño MD Largo Struers	0,05 €/h
Paño MD Chem Struers	0,05 €/h
Suspensión de diamante de 9 µm	2666,67 €/L
Suspension de sílice coloidal	444,44 €/L
Electrodo Ag/AgCl AUTOLAB	0,19 €/h
Contraelectrodo de platino Radiometer Analytical	0,14 €/h
Termopar	0,09 €/h
Lampara alogena	0,02 €/h
Electrolito Saliva artificial Fusayama	5,00 €/L
Disolución Acetona-Etanol	10,00 €/L
Laca de uñas	30,00 €/L
Saliva artificial fusayama	6,00 €/L

### 1.3. Cuadro de maquinaria

Para calcular las amortizaciones de los equipos y la maquinaria utilizada se utiliza la ecuación 15:

$$\text{factor de amortización} = \frac{\text{precio compra}}{\text{Horas de uso al año} \cdot \text{años de vida útil}} \quad (15)$$

**Tabla 1.3.** Cuadro precio unitario de maquinaria.

CUADRO DE PRECIOS MAQUINARIA UNITARIOS		
CONCEPTO	PRECIO	PRECIO UNITARIO
Microscopio de barrido electrónico de emisión de campo del fabricante ZEISS modelo AURIAGA Compact	325.000,0 €	36,93 €/h
Caja de guantes marca Jacomex	14.000,0 €	0,14 €/h
Túrbula Bioengineering inversina capacidad 2L	6.800,0 €	0,77 €/h
Prensa hidráulica instron 1343	48.000,0 €	5,45 €/h
Horno tubular de alto vacío CARBOLITE HVT	66.000,0 €	7,50 €/h
Equipo Sonelastic	5.580,0 €	0,63 €/h
Maquina de ensayos universal Shimadzu Autograph AG-100 KN Xplus.	49.980,0 €	5,68 €/h
Embutidora CitoPress	13.280,0 €	1,51 €/h
Lijadora LaboPol 25	11.500,0 €	1,31 €/h
Equipo de ultrasonidos Elmasonic modelo S30H	1.825,0 €	0,21 €/h
Pulidora automatica LaboPol 5 de Struers	18.320,0 €	2,08 €/h
Potenciostato AUTOLAB	14.980,0 €	1,70 €/h
Estufa modelo Selecta 2000207	3.200,0 €	0,16 €/h
Equipo ICP-OES Varian-715ES	140.000,0 €	15,91 €/h
Microscopio óptico modelo LV100 del fabricante	60.000,0 €	5,77 €/h
Equipo de difracción láser Mastersizer 2000 con accesorio Hydro 2000SM	38.000,0 €	4,32 €/h
Equipo modelo D2 PHASER de Bruker	118.000,00 €	13,41 €/h

### 1.4. Presupuesto descompuesto

**Tabla 1.4.** Cuadro precio descompuesto planificación del proyecto y revisión de literatura científica.

1. PLANIFICACIÓN DEL PROYECTO Y REVISIÓN DE LITERATURA CIENTÍFICA				
APARTADO	CONCEPTO	PRECIO/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL (€)
1.1. Reunión para planificar el proyecto	Personal			
	Director del proyecto	51,80 €/h	4 h	207,20 €
	<b>PRECIO APARTADO 1.1. =</b>			<b>207,20 €</b>
1.2. Revisión de literatura científica	Personal			
	Ingeniero	31,00 €/h	12 h	372,00 €
	<b>PRECIO APARTADO 1.2. =</b>			<b>372,00 €</b>
1.3. Selección de elementos aleantes y composiciones	Personal			
	Director del proyecto	51,80 €/h	3 h	155,40 €
	<b>PRECIO APARTADO 1.3. =</b>			<b>155,40 €</b>
			<b>TOTAL 1=</b>	<b>734,60 €</b>

**Tabla 1.5.** Cuadro precio descompuesto obtención de las aleaciones.

2. OBTENCIÓN DE LAS ALEACIONES				
APARTADO	CONCEPTO	PRECIO/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL (€)
2.1. Obtención y caracterización de polvos	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	3 h	70,20 €
	<u>Material consumible</u>			
	Polvo titanio	232,00 €/kg	2 g	0,46 €
	Polvo Indio Alfa Aesar	16320,00 €/kg	2 g	32,64 €
	<u>Equipo, software</u>			
	Balanza de precisión	0,14 €/h	1,00 h	0,14 €
	<u>Maquinaria</u>			
	Equipo de difracción láser Mastersizer 2000 con accesorio Hydro 2000SM	4,32 €/h	1,00 h	4,32 €
	<b>PRECIO APARTADO 2.1.=</b>			<b>107,76 €</b>
2.2. Mezclado de las aleaciones en polvo	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	3 h	70,20 €
	<u>Material consumible</u>			
	Polvo titanio	232,00 €/h	105,459 g	24,47 €
	Polvo Indio Alfa Aesar	16320,00 €/h	6,578 g	107,35 €
	<u>Equipo, software</u>			
	Bolas de acero inoxidable	1 €/und	15 und	15,00 €
	Balanza Kern modelo PFB 300	0,06 €/h	0,6 h	0,04 €
	<u>Maquinaria</u>			
Caja de guantes marca Jacomex	0,14 €/h	0,75 h	0,11 €	
Túrbula Bioengineering inversina capacidad 2L	0,77 €/h	0,75 h	0,58 €	
	<b>PRECIO APARTADO 2.2.=</b>			<b>217,73 €</b>
2.3. Compactación y caracterización de las muestras	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	5 h	117,00 €
	<u>Material consumible</u>			
	Esterato de Zinc	2,50 €/kg	5 g	0,01 €
	<u>Equipo, software</u>			
	Matriz flotante	0,48 €/h	3,5 h	1,68 €
	Balanza Kern modelo PFB 300	0,06 €/h	0,5 h	0,03 €
	Calibre RS Components	0,03 €/h	0,5 h	0,02 €
<u>Maquinaria</u>				
Prensa hidráulica instron 1343	5,45 €/h	3,5 h	19,08 €	
	<b>PRECIO APARTADO 2.3.=</b>			<b>137,81 €</b>
2.4. Sinterización de los compactos	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	0,15 h	3,51 €
	<u>Maquinaria</u>			
Horno tubular de alto vacío CARBOLITE HVT	7,50 €/h	7 h	52,50 €	
	<b>PRECIO APARTADO 2.4.=</b>			<b>56,01 €</b>
2.5. Caracterización de piezas sinterizadas	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	2,25 h	52,65 €
	<u>Equipo, software</u>			
	Balanza de precisión kern modelo 770	0,18 €/h	1,5 h	0,27 €
Montaje Arquímedes	0,10 €/h	0,75 h	0,08 €	
	<b>PRECIO APARTADO 2.5.=</b>			<b>53,00 €</b>
	<b>TOTAL 2.=</b>			<b>572,32 €</b>

**Tabla 1.6.** Cuadro precio descompuesto caracterización mecánica de las aleaciones.

3. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS ALEACIONES				
APARTADO	CONCEPTO	PRECIO/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL (€)
3.1. Obtención del módulo elástico	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	2,25 h	52,65 €
	<u>Maquinaria</u>			
	Equipo sonelastíc	0,63 €/h	2,25 h	1,42 €
			<b>PRECIO APARTADO 3.1.=</b>	<b>54,07 €</b>
3.2. Ensayo de flexión a tres puntos	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	3,5 h	81,90 €
	<u>Maquinaria</u>			
	Maquina de ensayos universal Shimadzu Autograph AG-100 KN Xplus.	5,68 €/h	3,5 h	19,88 €
			<b>PRECIO APARTADO 3.2.=</b>	<b>101,78 €</b>
3.3. Ensayo de dureza	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	1 h	23,40 €
	<u>Maquinaria</u>			
	Durómetro Centaur HD9-45	0,51 €/h	1 h	0,51 €
			<b>PRECIO APARTADO 3.3.=</b>	<b>23,91 €</b>
			<b>TOTAL 3=</b>	<b>179,76 €</b>

**Tabla 1.7.** Cuadro precio descompuesto preparación metalográfica.

4. PREPARACIÓN METALGRÁFICA				
APARTADO	CONCEPTO	PRECIO/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL (€)
4.1. Embutición en resina	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	5 h	117,00 €
	<u>Material consumible</u>			
	Resina	37,45 €/kg	150 g	5,62 €
	Resina conductora	45,71 €/kg	30 g	1,43 €
	<u>Maquinaria</u>			
	Embutidora CitoPress	1,51 €/h	5 h	7,55 €
			<b>PRECIO APARTADO 4.1.=</b>	<b>131,60 €</b>
4.2. Desbaste en tres fases	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	7 h	163,80 €
	<u>Material consumible</u>			
	Lijas de SIC Struers	3,00 €/u	6 u	18,00 €
	<u>Maquinaria</u>			
	Lijadora LaboPol 25	1,31 €/h	6 h	7,86 €
	Equipo de ultrasonidos Elmasonic modelo S30H	0,21 €/h	1 h	0,21 €
			<b>PRECIO APARTADO 4.2.=</b>	<b>189,87 €</b>
4.3. Serie de pulidos	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	5 h	117,00 €
	<u>Material consumible</u>			
	Suspensión de diamante de 9 µm	2666,67 €/L	50 mL	133,33 €
	Suspension de sílice coloidal	444,44 €/L	100 mL	44,44 €
	<u>Equipo, software</u>			
	Paño MD Largo Struers	0,05 €/h	1 h	0,05 €
	Paño MD Chem Struers	0,05 €/h	1 h	0,05 €
	<u>Maquinaria</u>			
	Pulidora automática LaboPol 5 de Struers	2,08 €/h	3 h	6,24 €
	Equipo de ultrasonidos Elmasonic modelo S30H	0,21 €/h	0,5 h	0,11 €
			<b>PRECIO APARTADO 4.3.=</b>	<b>301,22 €</b>
			<b>TOTAL 4=</b>	<b>622,69 €</b>

**Tabla 1.8.** Cuadro precio descompuesto caracterización microestructural de las aleaciones.

5. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LAS ALEACIONES				
APARTADO	CONCEPTO	PRECIO/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL (€)
5.1. Analisis superficial mediante microscopia óptica	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	2 h	46,80 €
	<u>Maquinaria</u>			
	Microscopio óptico modelo LV100 del fabricante NIKON	5,77 €/h	2 h	11,54 €
<b>PRECIO APARTADO 5.1.=</b>				<b>58,34 €</b>
5.2. Estudio microestructural mediante SEM	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	3,5 h	81,90 €
	<u>Maquinaria</u>			
	Microscopio de barrido electrónico de emisión de campo del fabricante ZEISS modelo	36,93 €/h	3,5 h	129,26 €
<b>PRECIO APARTADO 5.2.=</b>				<b>211,16 €</b>
5.3. Estudio de las fases mediante difracción de rayos X	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	1,5 h	35,10 €
	<u>Maquinaria</u>			
	Equipo D2 PHASER de Bruker	13,41 €/h	20 h	268,20 €
<b>PRECIO APARTADO 5.3.=</b>				<b>303,30 €</b>
<b>TOTAL 5.=</b>				<b>572,80 €</b>

**Tabla 1.9.** Cuadro precio descompuesto estudio químico de las aleaciones.

6. ESTUDIO QUÍMICO DE LAS ALEACIONES				
APARTADO	CONCEPTO	PRECIO/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL (€)
6.1. Estudio de liberación de iones de las aleaciones	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	5,5 h	128,70 €
	<u>Material consumible</u>			
	Saliva artificial fusayama	6,00 €/L	0,5 L	3,00 €
	Laca de uñas	30 €/L	0,005 L	0,15 €
	<u>Equipo, software</u>			
	Calibre RS Components	0,03 €/h	0,50 h	0,02 €
	Balanza Kern modelo PFB 300	0,06 €/h	1 h	0,06 €
	<u>Maquinaria</u>			
	Estufa modelo Selecta 2000207	0,16 €/h	730 h	116,80 €
Equipo ICP-OES Varian-715ES	15,91 €/h	1,5 h	23,87 €	
Microscopio óptico modelo LV100 del fabricante NIKON	5,77 €/h	2 h	11,54 €	
<b>PRECIO APARTADO 6.1.=</b>				<b>284,13 €</b>
6.2. Estudio de resistencia a la corrosión de las aleaciones	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23,40 €/h	25 h	585,00 €
	<u>Material consumible</u>			
	Electrolito Saliva artificial Fusayama	6 €/L	0,5 L	3,00 €
	<u>Equipo, Software</u>			
	Electrodo Ag/AgCl AUTOLAB	0,19 €/h	20 h	3,80 €
	Contraelectrodo de platino Radiometer Analytical	0,14 €/h	20 h	2,80 €
	Potenciostato AUTOLAB	1,70 €/h	20 h	34,00 €
	Termopar	0,09 €/h	20 h	1,80 €
	Lampara alogena	0,02 €/h	20 h	0,40 €
<u>Maquinaria</u>				
Equipo de ultrasonidos Elmasonic modelo S30H	0,21 €/h	1,25 h	0,26 €	
<b>PRECIO APARTADO 6.2.=</b>				<b>631,06 €</b>
<b>TOTAL 6.=</b>				<b>915,19 €</b>

**Tabla 1.10.** Cuadro precio descompuesto redacción del TFG.

7. REDACCIÓN DEL TFG				
APARTADO	CONCEPTO	PRECIO/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL (€)
7.1. Redacción de la memoria del proyecto	Personal			
	Ingeniero	31,00 €/h	200 h	6.200,00 €
	PRECIO APARTADO 7.1.=			<b>6.200,00 €</b>
7.2. Revisión de los documentos y corrección de errores	Personal			
	Director del proyecto	51,80 €/h	12 h	621,60 €
	Ingeniero	31,00 €/h	12 h	372,00 €
PRECIO APARTADO 7.2.=			<b>993,60 €</b>	
TOTAL 7.=			<b>7.193,60 €</b>	

### 1.5. Presupuesto de ejecución material y ejecución por contrata

En la tabla X se muestra el presupuesto de ejecución material, que es la suma de todos los costes totales por apartado, y el presupuesto de ejecución por contrata. Se obtiene un presupuesto incrementado añadiéndole al presupuesto de ejecución material un 13% de gastos generales y un 6% de beneficio industrial, a este se le añade el impuesto general del 21% (IVA) para obtener el presupuesto de ejecución por contrata.

**Tabla 1.11.** Presupuesto de ejecución material y presupuesto de ejecución por contrata.

CONCEPTO	IMPORTE
1. PLANIFICACIÓN DEL PROYECTO Y REVISIÓN DE LITERATURA CIENTÍFICA	734,60 €
2. OBTENCIÓN DE LAS ALEACIONES	572,32 €
3. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS ALEACIONES	179,76 €
4. PREPARACIÓN METALGRÁFICA	622,69 €
5. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LAS ALEACIONES	572,80 €
6. ESTUDIO QUÍMICO DE LAS ALEACIONES	915,19 €
7. REDACCIÓN DEL TFG	7.193,60 €
<b>PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL</b>	<b>10.790,96 €</b>
Gastos generales (13%)	1.402,82 €
Beneficio industrial (6%)	647,46 €
Suma	12.841,24 €
IVA (21%)	2.696,66 €
<b>PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN POR CONTRATA</b>	<b>15.537,90 €</b>

El presupuesto de ejecución por contrata asciende a la cantidad de **QUINCE MIL QUINIENTOS TREINTA Y SIETE EUROS CON NOVENTA CENTIMOS.**