



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Estudio del efecto de la adición de estaño y hafnio en las propiedades mecánicas y químicas de las aleaciones Ti-Nb-Zr-Ta.

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Biomédica

AUTOR/A: Álvarez Morera, Lola

Tutor/a: Amigó Borrás, Vicente

Cotutor/a externo: GONZALEZ REYES, JOSE GONZALO

CURSO ACADÉMICO: 2022/2023



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIERÍA
INDUSTRIAL VALENCIA

TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA BIOMÉDICA

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LA ADICIÓN DE
ESTAÑO Y HAFNIO EN LAS PROPIEDADES
MECÁNICAS Y QUÍMICAS DE LAS ALEACIONES
Ti-Nb-Zr-Ta**

AUTORA:

LOLA ÁLVAREZ MORERA

TUTORES:

VICENTE AMIGÓ BORRÁS

JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ REYES

Curso Académico: 2022-23

RESUMEN

En la actualidad, enfrentamos uno de los desafíos más importante en relación a los implantes metálicos utilizados en aplicaciones biomecánicas. Es fundamental lograr un módulo elástico similar al del hueso cortical humano, además de asegurar una interacción adecuada con el tejido circundante para evitar reacciones negativas en el organismo. En este sentido, se ha evaluado una nueva aleación titanio- β desarrollada por técnicas pulvimetalúrgicas convencionales, Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn, basada en la adición de Sn y Hf como elementos aleantes los cuales son reconocidos por ser no citotóxicos y por presentar propiedades mecánicas y frente a la corrosión destacables, frente a la aleación base Ti-35Nb-7Zr-5Ta. Se ha llevado a cabo estudios microestructurales mediante DRX y EBSD, se ha analizado el comportamiento mecánico frente a cargas de flexión y tracción, y se ha evaluado la respuesta frente a corrosión con dos ensayos: corrosión por inmersión y corrosión electroquímica. Los resultados obtenidos muestran una mayor estabilización de fase- β con un tamaño de grano más reducido y homogéneo que la aleación base. Respecto al comportamiento mecánico, presentan una respuesta más adecuada frente a flexión que a tracción. Asimismo, se observó una mejora de la resistencia a la corrosión y una liberación de elementos reducida.

A pesar de ello es necesario seguir trabajando con un método que permita reducir la porosidad y la falta de difusión de los elementos mayoritarios, como el niobio, de modo que se consiguen mejorar todavía más sus propiedades. Para ello se propone utilizar técnicas de alta densificación como Spark Plasma Sintering (SPS).

Palabras Clave: Ti-35Nb-7Zr-5Ta, estaño, hafnio, titanio- β , pulvimetalurgia, módulo elástico, flexión, tracción, liberación de iones, resistencia frente a corrosión, microestructura.

ODS: (3) Garantizar una vida sana y promover el bienestar para todos en todas las edades, y (12) garantizar modalidades de consumo y producción sostenibles.

RESUM

En l'actualitat, enfrontem un dels desafiaments més important en relació als implants metàl·lics utilitzats en aplicacions biomecàniques. És fonamental aconseguir un mòdul elàstic similar al de l'os cortical humà, a més d'assegurar una interacció adequada amb el teixit circumdant per a evitar reaccions negatives en l'organisme. En aquest sentit, s'ha avaluat un nou aliatge titani- β desenvolupada per tècniques pulvimetalurgicas convencionals, Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn, basada en l'addició de Sn i Hf com a elements aliants els quals són reconeguts per ser no citotòxics i per presentar propietats mecàniques i enfront de la corrosió destacables, enfront de l'aliatge base Ti-35Nb-7Zr-5Ta. S'ha dut a terme estudis microestructurals mitjançant DRX i EBSD, s'ha analitzat el comportament mecànic enfront de càrregues de flexió i tracció, i s'ha avaluat la resposta enfront de corrosió amb dos assajos: corrosió per immersió i corrosió electroquímica. Els resultats obtinguts mostren una major estabilització de fase- β amb una grandària de gra més reduït i homogeni que l'aliatge base. Respecte al comportament mecànic, presenten una resposta més adequada enfront de flexió que a tracció. Així mateix, es va observar una millora de la resistència a la corrosió i un alliberament d'elements reduïda.

Malgrat això és necessari continuar treballant amb un mètode que permeti reduir la porositat i la falta de difusió dels elements majoritaris, com el niobi, de manera que s'aconsegueixen millorar encara més les seues propietats. Per a això es proposa utilitzar tècniques d'alta densificació com Spark Plasma Sintering (SPS).

Paraules Clau: Ti-35Nb-7Zr-5Ta, estany, hafni, titani- β , pulvimetalurgia, mòdul elàstic, flexió, tracció, alliberament d'ions, resistència enfront de corrosió, microestructura

ODS: (3) Garantir una vida sana i promoure el benestar per a tots en totes les edats, i (12) garantir modalitats de consum i producció sostenibles.

ABSTRACT

Nowadays, we face one of the most important challenges in relation to metallic implants used in biomechanical applications. It is essential to achieve an elastic modulus similar to that of human cortical bone, as well as to ensure adequate interaction with the surrounding tissue to avoid negative reactions in the organism. In this sense, a new titanium- β alloy developed by conventional powder metallurgy techniques, Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn, based on the addition of Sn and Hf as alloying elements which are recognised for being non-cytotoxic and for presenting outstanding mechanical and corrosion properties compared to the base alloy Ti-35Nb-7Zr-5Ta, has been evaluated. Microstructural studies have been carried out by XRD and EBSD, the mechanical behaviour has been analysed against bending and tensile loads, and the corrosion response has been evaluated with two tests: immersion corrosion and electrochemical corrosion. The results obtained show a greater stabilisation of phase- β with a smaller and more homogeneous grain size than the base alloy. Regarding mechanical behaviour, they show a more adequate response to bending than to tensile stress. An improvement in corrosion resistance and reduced element release was also observed.

Nevertheless, it is necessary to continue working with a method that allows reducing the porosity and the lack of diffusion of the majority elements, such as niobium, in order to further improve their properties. For this purpose, it is proposed to use high densification techniques such as Spark Plasma Sintering (SPS).

Keywords: Ti-35Nb-7Zr-5Ta, tin, hafnium, titanium- β , powder metallurgy, elastic modulus, bending, tensile, ion release, corrosion resistance, microstructure.

SDGs: (3) Ensure healthy lives and promote well-being for all at all ages, and (12) ensure sustainable consumption and production patterns.

DOCUMENTOS CONTENIDOS EN EL TRABAJO

- Documento 1. Memoria
- Documento 2. Presupuesto

ÍNDICE DE LA MEMORIA

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Antecedentes.....	1
1.2. Motivación.....	6
2. OBJETIVOS.....	9
3. PLANIFICACIÓN.....	10
3.1. Fase 1: Diseño y fabricación de los materiales.....	10
3.2. Fase 2: Caracterización mecánica.....	14
3.3. Fase 3: Caracterización microestructural.....	14
3.4. Fase 4: Caracterización de la respuesta frente a corrosión.....	15
4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	16
4.1. Fabricación de los materiales.....	16
4.1.1. Selección y mezcla de los polvos.....	16
4.1.2. Compactación de los polvos.....	19
4.1.3. Sinterización de los compactos.....	20
4.2. Caracterización mecánica.....	21
4.2.1. Ensayo de flexión a 4 puntos.....	21
4.2.2. Ensayo de microtracción.....	22
4.3. Caracterización microestructural.....	23
4.3.1. Difracción de rayos-x.....	24
4.3.2. Microscopía electrónica de barrido.....	25
4.3.3. Difracción de electrones retrodispersados (EBSD).....	25
4.4. Caracterización de la respuesta frente a corrosión.....	26
4.4.1. Corrosión por inmersión.....	26
4.4.2. Microscopía óptica.....	27
4.4.3. Corrosión electroquímica.....	27
5. RESULTADOS.....	31
5.1. Caracterización de los compactos.....	31
5.2. Caracterización física de los sinterizados.....	32
5.3. Caracterización mecánica.....	36
5.2.1. Ensayo de flexión a 4 puntos.....	36
5.2.2. Ensayo de microtracción.....	38
5.4. Caracterización microestructural.....	40
5.4.1. Difracción por Rayos-X.....	40

5.4.2. Microscopía electrónica de barrido.....	41
5.4.3. EBSD.....	44
5.5. Caracterización de la respuesta frente a corrosión.....	46
5.5.1. Corrosión por inmersión.....	46
5.5.2. Corrosión electroquímica.....	49
6. DISCUSIÓN.....	54
7. CONCLUSIONES.....	62
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63

ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

1. CUADRO DE PRECIOS UNITARIOS.....	65
2. CUADRO DE PRECIOS DESCOMPUESTOS.....	69
3. PRESUPUESTO TOTAL.....	78

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de fases de aleaciones de titanio en función del tipo de estabilizador (Cordeiro y Barão, 2017) adaptado de Leyens and Peters	2
Figura 2. Biocompatibilidad de metales puros (Kuroda et al., 1998).....	3
Figura 3. Módulo elásticos del hueso y diversas aleaciones de uso biomédico (Zhang y Chen, 2019).....	3
Figura 4. Módulo elástico de diversas aleaciones con estaño como uno de sus aleantes (Kuroda et al., 1998).....	5
Figura 5. Figura 5. Proyección de la esperanza de vida en años a los 65 años.....	6
Figura 6. Figura 6. Causas que provocan el fallo del implante y derivan en cirugía de revisión (Li et al., 2014).....	7
Figura 7. Planificación del proyecto.....	10
Figura 8. Ciclo de sinterización utilizado en la fabricación de las muestras de las aleaciones Ti-35Nb-7Zr-5Ta, Ti-35Nb-7Zr-5Ta-4Sn, Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta y Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn.	20
Figura 9. Montaje de flexión a 4 puntos con los utillajes específicos y una muestra con las pegatinas de referencia colocadas.....	21
Figura 10. Figura 10. Geometría de la probeta tras mecanizado para el ensayo de microtracción.....	22
Figura 11. Figura 11. Montaje del ensayo de microtracción, con los utillajes específicos y una muestra como ejemplo.....	23
Figura 12. Montaje para polarizaciones potencioestáticas. WE: electrodo de trabajo, RE: electrodo de referencias y CE: contraelectrodo (Landolt, 2007).....	28
Figura 13. Diagrama de Evans mostrando las densidades de corriente parciales anódica y catódica, y la densidad total de una reacción de un electrodo en escala logarítmica (Landolt, 2007).....	29
Figura 14. Montaje para la medición de impedancias con el uso de un analizador de función en modo potencioestático (Landolt, 2007).....	29
Figura 15. Diagrama de Nyquist con el vector Impedancia.....	30
Figura 16. Gráficos de Tensión (MPa)-Deformación (mm/mm) tras el ensayo de flexión de una muestra por cada aleación Ti-35Nb-7Zr-5Ta (a), Ti-35Nb-7Zr-5Ta-4Sn (b), Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta (c) y Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn (d).....	37
Figura 17. Imagen obtenida con microscopía electrónica de las fracturas por flexión de Ti-35Nb-7Zr-5Ta (a), Ti-35Nb-7Zr-5Ta-4Sn (b), Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta (c) y Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn (d).....	38

Figura 18. Gráficos de Tensión (MPa)-Deformación (mm/mm) tras el ensayo de tracción de una muestra por cada aleación Ti-35Nb-7Zr-5Ta (a), Ti-35Nb-7Zr-5Ta-4Sn (b), Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta (c) y Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn (d).....	39
Figura 19. Espectro DRX de la aleación Ti-35Nb-7Zr-5Ta (a), espectro DRX de la aleación Ti-35Nb-7Zr-5Ta-4Sn (b), espectro DRX de la aleación Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta (c) y espectro DRX de la aleación Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn (d).....	41
Figura 20 Figura 20. Imágenes a 100x obtenidas por microscopía electrónica de barrido. Ti-35Nb-7Zr-5Ta (a), Ti-35Nb-7Zr-5Ta-4Sn (b), Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta (c) y Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn (d)	42
Figura 21. Mapa de distribución de la composición de Ti-35Nb-7Zr-5Ta (a) y Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn (b).....	42
Figura 22. Espectros de la composición de titanio (b), niobio (c), circonio (d) y tántalo (e) a lo largo de la línea marcada en la imagen EDS (a) de la aleación Ti-35Nb-7Zr-5Ta.....	43
Figura 23. EBSD de la aleación Ti-35Nb-7Zr-5Ta con la imagen EDS (a), mapa de distribución de fases (b), contraste de bandas (c), euler (d), IPF en la dirección x (e) y IPF en la dirección z (f).....	44
Figura 24. EBSD de la aleación Ti-35Nb-7Zr-5Ta-4Sn con la imagen EDS (a), mapa de distribución de fases (b), contraste de bandas (c), euler (d), IPF en la dirección x (e) y IPF en la dirección z (f).....	45
Figura 25. EBSD de la aleación Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta con la imagen EDS (a), mapa de distribución de fases (b), contraste de bandas (c), euler (d), IPF en la dirección x (e) y IPF en la dirección z (f).....	45
Figura 26. EBSD de la aleación Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn con la imagen EDS (a), mapa de distribución de fases (b), contraste de bandas (c), euler (d), IPF en la dirección x (e) y IPF en la dirección z (f).....	46
Figura 27. Imágenes obtenidas con microscopía óptica tras el ensayo de corrosión por inmersión de las aleaciones Ti-35Nb-7Zr-5Ta (a), Ti-35Nb-7Zr-5Ta-4Sn (b), Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta (c) y Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn (d).....	49
Figura 28. Curva de polarización (Log i -potencial) para la aleación Ti-35Nb-7Zr-5Ta (a), Ti-35Nb-7Zr-5Ta-4Sn (b), Ti-35Nb-7Zr-3Hf-5Ta (c) y Ti-35Nb-7Zr-3Hf-5Ta-4Sn(d).....	50
Figura 29. Diagrama de Bode (a) y diagrama de Nyquist (b) correspondientes a la EIS de la aleación Ti-35Nb-7Zr-5Ta.....	51
Figura 30. Diagrama de Bode (a) y diagrama de Nyquist (b) correspondientes a la EIS de la aleación Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn.....	52
Figura 31. Circuito equivalente a una capa simple de óxido, empleado para las aproximaciones en el EIS	52
Figura 32. Espectros DRX de las 4 aleaciones.....	54

Figura 33. Mapa de fases obtenido con EBSD de la aleación Ti-35Nb-7Zr-5Ta (a) y Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn (b).....	55
Figura 34. IPF Z obtenido con EBSD de la aleación Ti-35Nb-7Zr-5Ta (a) y Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn (b).....	55
Figura 35. Imagen EDS (a) con su respectivo espectro de distribución de los elementos (b) a lo largo de la línea marcada en la aleación Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn.....	56
Figura 36. Gráficos de barras comparativos entre las 4 aleaciones de los valores de módulo elástico (a), tensión máxima (b) y porcentaje de deformación (c) obtenidos tras el ensayo de flexión.....	57
Figura 37. Gráficos de barras comparativos entre las 4 aleaciones de los valores de módulo elástico (a), tensión máxima (b) y porcentaje de deformación (c) obtenidos tras el ensayo de tracción.....	57
Figura 38. Gráfico de dispersión tensión-% fase alfa (a) y gráfico de dispersión tensión-tamaño de grano (μm).....	58
Figura 39. Gráfico de dispersión tensión-porosidad.....	59
Figura 40. Tasa de liberación de iones de las cuatro aleaciones medida en $\mu\text{g} / \text{L cm}^2 \text{ h}$	59
Figura 41. Curvas de polarización de las 4 aleaciones, señalando la zona anódica y la zona catódica.....	61

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Estabilizadores de aleaciones de titanio con sus efectos	1
Tabla 2. Propiedades mecánicas de aleaciones de Ti con Hf.....	5
Tabla 3. Comparación del grado de pureza, tamaño de partículas y precio (500 g-1000 g) de diferentes proveedores.....	11
Tabla 4. Temperaturas de fusión de los elementos de las aleaciones.....	13
Tabla 5. Composición teórica de las aleaciones de estudio en porcentaje en peso.....	16
Tabla 6. Densidad teórica de los elementos.....	17
Tabla 7. Densidad teórica de las mezclas.....	17
Tabla 8. Masa necesaria en gramos de cada probeta y de cada elemento para las diferentes aleaciones.....	18
Tabla 9. Masa en gramos realmente utilizada de cada elemento de las aleaciones de estudio.	18
Tabla 10. Valores de los parámetros para embutir en las diferentes resinas.....	24
Tabla 11. Condiciones del ensayo de liberación de iones.....	27
Tabla 12. Dimensiones en milímetros, masas en gramos y volúmenes en cm ³ de los compactos	31
Tabla 13. Densidad y porosidad en verde promedio de las cuatro aleaciones.....	31
Tabla 14. Dimensiones en milímetros, masas en gramos y volúmenes en cm ³ de los sinterizados.....	32
Tabla 15. Contracción en volumen y su promedio de los sinterizados.....	33
Tabla 16. Resultados obtenidos del Método Arquímedes.....	33
Tabla 17. Porcentaje de porosidad abierta (% P _a), cerrada (% P _c) y el promedio de la porosidad total (% P _T = % P _c + % P _a).....	34
Tabla 18. Densidad experimental (g/cm ³) y el porcentaje de densidad relativa y su promedio....	35
Tabla 19. Módulo elástico y su promedio medido con Sonolastic.....	35
Tabla 20. Tensión máximo, alargamiento, módulo elástico a flexión y su promedio.....	36
Tabla 21. Promedio de la resistencia máximo, alargamiento de la cruceta y extensometría, módulo elástico a tracción.....	39
Tabla 22. Parámetros microestructurales obtenidos con el software MAUD.....	40
Tabla 23. Porcentaje de fase β y promedio de tamaño de grano para cada aleación.....	44

Tabla 24. Concentraciones en mg/L de cada uno de cada elemento en el medio de corrosión	47
Tabla 25. Liberación de iones en $\mu\text{g} / \text{L cm}^2 \text{ h}$ por elemento.....	47
Tabla 26. Resultados del ensayo de liberación de iones de las cuatro aleaciones.....	48
Tabla 27. Valores del potencial de corrosión (E_{CORR}) en V, los coeficientes de tafel para la rama anódica y catódica (β_a, β_c), el potencial de circuito abierto (OCP) en V y la corriente de corrosión (I_{CORR}) en A/cm^2	50
Tabla 28. Valores de los parámetros de ajuste obtenidos ajustando el modelo $R_s(Q_1R_1)$ a los datos EIS en función del potencial en solución salina.....	53
Tabla 29. Cuadro de precios unitarios de mano de obra.....	67
Tabla 30. Cuadro de precios unitarios de materiales.....	67
Tabla 31. Cuadro de precios unitarios de equipo y software	69
Tabla 32. Cuadro de precios unitarios de maquinaria.....	69
Tabla 33. Cuadro de precios descompuestos Capítulo 01.....	71
Tabla 34. Cuadro de precios descompuestos Capítulo 02.....	73
Tabla 35. Cuadro de precios descompuestos Capítulo 03.....	74
Tabla 36. Cuadro de precios descompuestos Capítulo 04.....	76
Tabla 37. Cuadro de precios descompuestos Capítulo 05.....	78

DOCUMENTO 1.
MEMORIA

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

Es bien conocido el extenso uso del titanio y sus aleaciones en diversos sectores entre los que se incluye el biomédico. Son sus extraordinarias propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión, elevada biocompatibilidad, osteointegración y excelente estabilidad fisicoquímica las que proporcionan al titanio y sus aleaciones ser la opción más empleada en dispositivos biomédicos, sobretodo, en la fabricación de implantes para la sustitución ósea (Pesode y Barve, 2023). Con la creciente longevidad de la población y los correspondientes problemas de envejecimiento son cada vez más los pacientes que sufren de enfermedades como la osteoporosis que provoca un deterioro gradual de las propiedades del hueso afectado y que, por consecuencia, requieren de la sustitución de alguna porción ósea por implantación quirúrgica (Navarro *et al.*, 2008).

Las indicaciones específicas de uso del biomaterial son las que definen su composición, pues no todas las aleaciones de titanio pueden ser empleadas con fines médicos. El material por excelencia en la creación de implantes dentales es el titanio puro comercial (cpTi) pero sus aplicaciones están limitadas por su conformación como metal blando con un elevado módulo de Young a zonas con bajos niveles de fatiga, desgaste y fuerzas de tracción (Mishnaevsky *et al.*, 2014). Resulta complicado mejorar sus características mecánicas sin comprometer la biocompatibilidad. Es por ello la introducción de aleaciones, el titanio puede ser combinado con diversos aleantes para mejorar sus propiedades, no solo mecánicas.

Como metal de transición el titanio puede combinarse con α -estabilizadores o β -estabilizadores, dando lugar a la clasificación de aleaciones de titanio: α puras, β puras y combinadas ($\alpha+\beta$). Hasta los 882,5 °C, presenta una estructura cristalina hexagonal compacta (HCP) denominada estructura α . La fase β posee una estructura cristalina cúbica centrada en cuerpo (BCC) por encima de la temperatura de transformación alotrópica antes de fundirse a 1688 °C (Cordeiro y Barão, 2017).

En la Tabla 1 se recogen algunos de los diferentes estabilizadores empleados en aleaciones de titanio así como sus efectos sobre la temperatura de transición y las propiedades del titanio.

Tabla 1. Estabilizadores de aleaciones de titanio con sus efectos adaptado de (Cordeiro y Barão, 2017)

Elementos estabilizadores	Efectos sobre la temperatura de transición	Efectos en las propiedades del Ti
α -estabilizadores: O, C, Al, N	Aumento	Endurecimiento
β -estabilizadores: Cr, Mo, Co, V, Fe, Ni, Nb	Disminución	Afino de grano
Neutros: Zr y Sn	Sin impacto notable	Endurecimiento

Como su nombre indica los elementos estabilizadores pretenden estabilizar las diferentes fase con el aumento o descenso de la temperatura de transición del material, siendo los α -estabilizadores como el O, Al o el C los que provocan un ascenso en dicha temperatura mientras elementos como el Cr, Nb o el Mo categorizados como β -estabilizadores, inducen su descenso.

En la Figura 1 se muestran los diferentes diagramas de fases en función del tipo de elemento estabilizador.

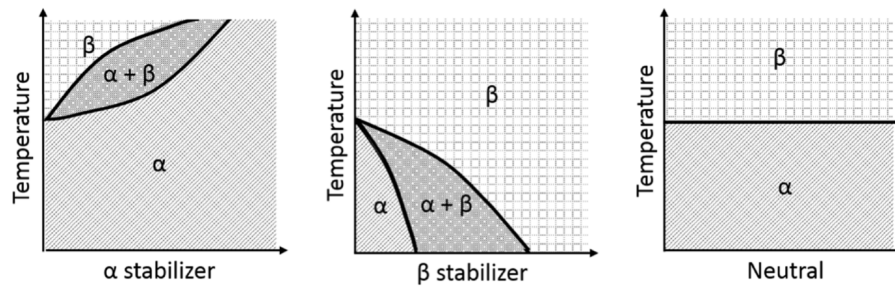


Figura 1. Diagrama de fases de aleaciones de titanio en función del tipo de estabilizador (Cordeiro y Barão, 2017) adaptado de Leyens and Peters

El porcentaje de volumen, la forma, el tamaño y la distribución de las fases de un material influye de forma directa en su microestructura y, por ende, en las propiedades físicas y químicas del material (Mohammed *et al.*, 2015). Las aleaciones de titanio tipo α destacan por su excelente comportamiento frente a corrosión, su soldabilidad y una excepcional respuesta frente a la fluencia, lo cual las convierte en la opción ideal en aplicaciones que precisen de elevada temperatura. No obstante, dada su sólida estructura cristalina HCP, a temperatura ambiente su resistencia es notablemente inferior y, generalmente, no puede ser aumentada por medio de tratamientos térmicos. Por otro lado, las aleaciones ($\alpha + \beta$) poseen una resistencia a elevadas temperaturas y mejor capacidad de fabricación por lo que estas sí pueden mejorar su propiedades mecánicas por medio de tratamientos térmicos. Las proporciones de las diversas fases vienen determinadas por la composición química de la aleación, la temperatura de tratamiento térmico y la velocidad de enfriamiento (Pesode y Barve, 2023).

La aleación Ti6Al4V, de tipo ($\alpha + \beta$), es la de uso más extendido para la fabricación de implantes dada sus excepcionales propiedades mecánicas y su reducido módulo de Young. Sin embargo, recientes estudios han demostrado el efecto negativo causado por la liberación de iones de aluminio y vanadio, comprometiendo la biocompatibilidad del material (Okazaki *et al.*, 1998). Los problemas que se han determinado por exposición al vanadio engloban efectos hepatotóxicos, nefrotóxicos, neurotóxicos, carcinogénicos y que afectan a la reproducción y al desarrollo de los fetos y lactantes (García, 2006). Mientras que el aluminio ha sido relacionado con la patogenia de la enfermedad del Alzheimer y fragilidad ósea (de la Torre-Munilla *et al.*, 2021; Mjöberg *et al.*, 1997) así como con episodios de respuesta inflamatoria (Zaffe *et al.*, 2004).

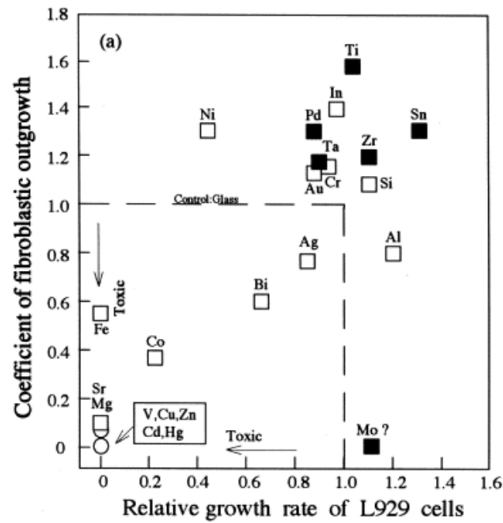


Figura 2. Biocompatibilidad de metales puros (Kuroda et al., 1998)

Todos los artículos relacionados con la toxicidad de estos dos elementos han producido cierta inquietud en el panorama científico por lo que cada vez más autores están desarrollando un creciente interés por las aleaciones de titanio tipo- β de grado biomédico (Niinomi, 2010; Mohammed et al., 2015).

Recientemente, se han estado desarrollando aleaciones de titanio tipo- β con aleantes no citotóxicos como el niobio o el circonio. Dichas aleaciones presentan mejores propiedades mecánicas, bajo módulo de Young, una destacable resistencia a la corrosión, no citotoxicidad, ausencia de respuesta inmunológica y excelente biocompatibilidad (Mohammed et al., 2015). El bajo valor de su módulo de Young supone una gran ventaja frente a otras aleaciones empleadas en la actualidad, puesto que cuanto más parecido sea éste valor al del hueso mayor similitud funcional se conseguirá. Conlleva, además, una menor probabilidad de que se produzca el fenómeno de apantallamiento de tensiones que deriva en atrofia ósea y al fallo del implante (Niinomi y Nakai, 2011, Lario et al., 2021).

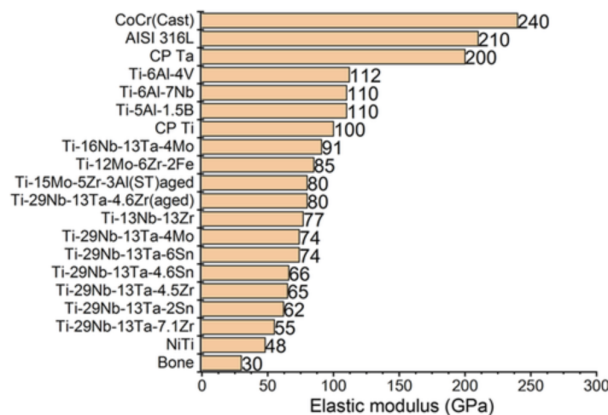


Figura 3. Módulo elásticos del hueso y diversas aleaciones de uso biomédico (Zhang y Chen, 2019)

Una de las aleaciones de titanio tipo- β que se está desarrollando en la actualidad es la denominada TNZT (Ti-Nb-Zr-Ta). Se trata de una aleación compuesta por elementos libres de toxicidad y que no provocan una respuesta inmunológica y que, además, posee uno de los módulos de Young más bajo de las aleaciones actuales, 60 GPa el cual puede ser reducido por la aplicación de algunos tratamientos hasta 55 GPa (Figura 3). La resistencia ante ciertas cargas como flexión, compresión o fatiga es vital en implantes médicos pero alcanzar ciertas resistencias mecánicas, y mantener bajo el módulo de Young simultáneamente es algo difícil, ya que considerando las fuerzas de uniones atómicas, son naturalezas opuestas (Niinomi y Nakai, 2011).

Es esta necesidad de mantener ambas propiedades en los materiales la que instiga a los investigadores a desarrollar aleaciones TNZT junto con otros elementos que puedan inducir una mejora en las propiedades mecánicas sin aumentar considerablemente el módulo de Young de la aleación.

Uno de los elementos de estudio que algunos autores como Niinomi y Nakai (2011) o Hao y colaboradores (2007) han considerado, es el estaño. La incorporación de elementos a la aleación no siempre se traduce en una mejora de las propiedades mecánicas. En el caso del Ti-Nb-Sn, la presencia de altas concentraciones de Sn incorporado en la fase β de la aleación tiende a reducir tanto la ductilidad como la resistencia a la tracción de la aleación. Un estudio realizado por Datta et al. (2016) mostró que la presencia de una mayor cantidad de β -estabilizadores podría ser capaz de reducir la resistencia del material, mientras que aleaciones con un menor porcentaje mostraron mayores niveles de resistencia (Cordeiro y Barão, 2017). Por otro lado, el estudio de la aleación Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn (wt.%) de Hao y colaboradores (2007) mostró, con los ensayos de tracción, que esta aleación en estado de laminación en caliente presenta un comportamiento elástico no lineal, peculiar, con una deformación máxima recuperable de hasta el 3,3% y un módulo de Young de 42 GPa.

El estudio de Kuroda y colaboradores (1998) establece que la resistencia a la tracción de la aleación Ti-29Nb-13Ta-4,6Sn es la mayor entre las aleaciones del sistema TiNbTaSn y su alargamiento es el más bajo entre las demás aleaciones envejecidas. Los módulos de elasticidad de las aleaciones del sistema Ti-Nb-Ta-Sn son equivalentes o inferiores en comparación con los de las aleaciones de titanio convencionales utilizadas como biomateriales.

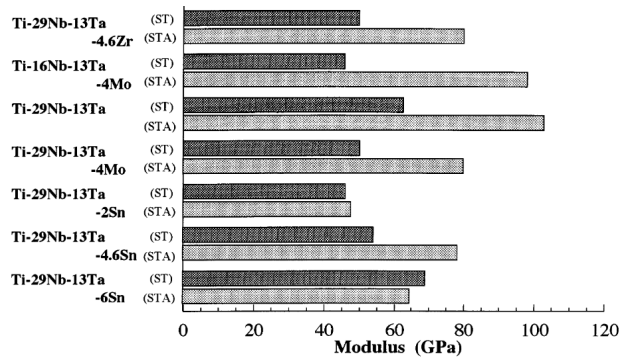


Figura 4. Módulo elástico de diversas aleaciones con estaño como uno de sus aleantes, ST: solution treatment, STA: solution treatment aging (Kuroda et al., 1998)

Otros autores como Yang y colaboradores (2019), Gonzalez y colaboradores (2011) o Herranz y colaboradores (2015) han estudiado aleaciones de titanio en las que uno de los elementos incluidos es el hafnio. Los resultados obtenidos de la caracterización mecánica establecen un buen comportamiento de deformación plástica sin aumentar en exceso el módulo de Young.

La incorporación de dicho elemento permite obtener un módulo elástico más bajo, 42 GPa, manteniendo una importante resistencia a la tracción, comparable a la del Ti-6Al-4V. Además, introduce una mejora en la resistencia a la corrosión en comparación con el Ti CP grado 2, y su composición química no provoca actividad citotóxica (González et al., 2014). La tabla 2 presenta los resultados obtenidos por González y colaboradores (2014) de la aleación Ti-25Nb-16Hf sin deformación plástica y con una deformación en frío del 95%.

Tabla 2. Propiedades mecánicas de aleaciones de Ti con Hf (González et al., 2014)

Material	E (GPa)	σ_y (MPa)	σ_{TS} (MPa)	ϵ_f (%)
Ti25Nb16Hf (95% C.R.)	42.3 ± 3.7	709 ± 40	870 ± 37	4.0 ± 1.0
Ti25Nb16Hf (0% C.R.)	66.2 ± 5.4	280 ± 60	450 ± 35	14.9 ± 4.8
Ti grade II	103 ± 13	329 ± 13	450 ± 17	31.7 ± 2.9
Ti6Al4V	112.7 ± 3.3	905 ± 10	947 ± 9	12.7 ± 1.8

La recopilación de estos estudios induce a pensar que la adición de estaño y/o hafnio en este tipo de aleaciones produce un efecto positivo en sus propiedades mecánicas, convirtiendo aleaciones combinadas con dichos elementos en una potencial alternativa frente a la aleación Ti-6Al-4V, Co-Cr-Mo o aceros inoxidables.

1.2. Motivación

El incremento de la expectativa de vida de la población junto la inquietud provocada con los recientes estudios sobre la nocividad del aluminio y el vanadio, ha generado un aumento en la tendencia de desarrollar aleaciones de mayor durabilidad, resistencia y biocompatibilidad. Uno de los problemas más comunes a los que deben hacer frente los actuales biomateriales, empleados en la fabricación de implantes ortopédicos y dentales, es la reabsorción ósea y fallo del dispositivo provocada por el fenómeno de apantallamiento de tensiones el cual impide la correcta distribución de cargas entre el hueso y el implante.

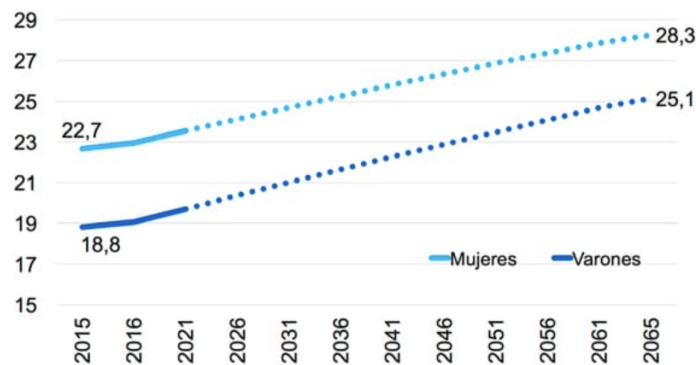


Figura 5. Proyección de la esperanza de vida en años a los 65 años (Instituto Santalucía, 2023)

Actualmente, las cirugías de prótesis de cadera y rodilla se llevan a cabo con mayor frecuencia tanto en pacientes jóvenes como en pacientes de edad avanzada y el promedio de vida útil de los implantes se estima entre 12 y 15 años. Esto significa que los pacientes menores de 65 años necesitarán cirugía de revisión al menos una vez (Lario *et al.*, 2023)

Según un estudio realizado en Estados Unidos se ha observado un aumento en las cirugías de revisión de implantes de cadera y rodilla. Según los datos recopilados sobre la cirugía de sustitución articular total, se espera que para finales de 2030 el número de intervenciones de prótesis de cadera aumente en un 174% (572,000 intervenciones) y que el número de intervenciones de prótesis de rodilla aumente en un 673% con respecto a la tasa actual (3.48 millones de intervenciones) (Kurtz *et al.*, 2007). También se prevé que el número total de cirugías de revisión de cadera aumente en un 137% y el número de cirugías de revisión de rodilla aumente en un 607% entre 2005 y 2030. Para el año 2030, se espera que se realicen alrededor de 272,000 cirugías de revisión de prótesis al año. Además, en 2000, aproximadamente el 12.8% de las 152,000 prótesis ortopédicas de cadera realizadas fueron revisiones de prótesis de cadera anteriores (Kurtz *et al.*, 2007). Todo esto indica una gran demanda de nuevos implantes de larga duración, pues tal como se aprecia en la figura 7, son muchas las causas que pueden provocar el fallo de los implantes (Li *et al.*, 2014).

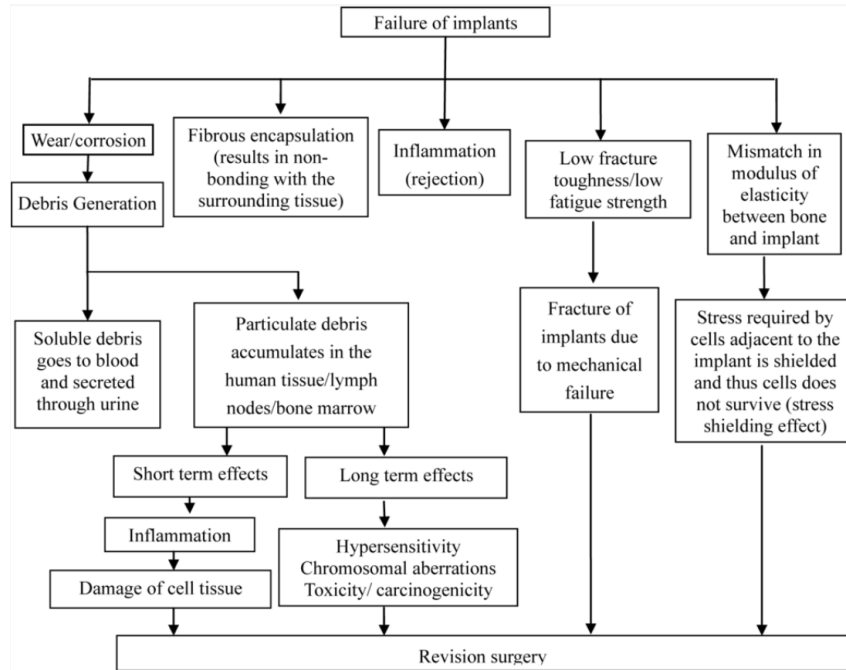


Figura 6. Causas que provocan el fallo del implante y derivan en cirugía de revisión (Li et al., 2014)

El desarrollo de aleaciones de titanio beta de bajo módulo y alta resistencia es esencial para la próxima generación de prótesis, y así poder prolongar la vida útil del implante más allá de los 15 años, que ha sido la limitación durante los últimos 50 años, para las aleaciones hasta ahora comercializadas (Lario et al., 2021).

Además, en el presente trabajo fin de grado se estudia concretamente aleaciones de base TNZT con adición de hafnio y/o estaño con el propósito de progresar en la búsqueda de nuevas aleaciones titanio tipo beta capaces de mantener un bajo módulo elástico, reduciendo la probabilidad de fallo del implante, de mayor rendimiento y biocompatibilidad, con el fin de alcanzar un biomaterial que no deba ser reemplazado, de manera temprana, una vez implantado. El descubrimiento de un biomaterial con dichas características supondría una mejora sustancial sobre la calidad de vida de los pacientes implantados, reduciendo el riesgo de padecer efectos negativos ya bien causados por los elementos de fabricación o por la necesidad de una cirugía de revisión.

Los resultados expuestos por los estudios anteriormente mencionados induce a suponer que la adición de una pequeña cantidad, 4%, de estaño y/o la modificación de cierta proporción de circonio por hafnio en la aleación TNZT, titanio tipo- β de bajo módulo elástico podrían producir modificaciones en sus propiedades mecánicas y químicas.

Con la obtención de las aleaciones por medio de técnicas pulvimetalúrgicas convencionales se pretende mostrar una alternativa a las técnicas más convencionales como la colada y deformación plástica. Con esta técnica de fabricación los elementos de aleación utilizados para estabilizar la fase β pueden incorporarse en estado sólido durante la sinterización con lo que se obtiene cierto volumen de porosidad, controlable con las variables del ciclo de

sinterizado (Lario *et al.*, 2021). No obstante, para permitir una mejor osteointegración y, por consiguiente, mayor biocompatibilidad celular y funcional, es importante mantener cierto grado de porosidad en los biomateriales.

2. OBJETIVOS

El objetivo general del presente estudio se basa en analizar los efectos a nivel mecánico, microestructural y químico, proporcionados por la adición de estaño y/o hafnio en aleaciones de titanio, tipo beta, obtenidas por pulvimetalurgia convencional, para la aplicación biomédica de las mismas. De esta manera, se llevará a cabo un conjunto de ensayos en los que se analizarán las propiedades mecánicas y químicas de dichas aleaciones y, posteriormente, se compararán los resultados obtenidos.

De este modo, se consigue plantear una serie de objetivos específicos, entre los que destacan:

- Diseño y fabricación de las aleaciones. Partiendo de la aleación base Ti-35Nb-7Zr-5Ta se obtendrán las aleaciones Ti-35Nb-7Zr-5Ta-4Sn, Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta y Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn agregando estaño y/o hafnio por medio de la mezcla de polvos elementales.
- Analizar la microestructura de las diferentes aleaciones y establecer una posible relación con las propiedades mecánicas y químicas mediante varias técnicas microscópicas.
- Estudiar las propiedades mecánicas de cada aleación por medio de ensayos de flexión a 4 puntos y de microtracción.
- Determinar la respuesta frente a la corrosión de los materiales con la realización de ensayos de corrosión por inmersión y electroquímicos.

3. PLANIFICACIÓN

Para poder cumplir con los objetivos planteados en el trabajo se realiza una planificación del trabajo fin de grado dividida en 4 fases tal como se presenta en la figura 8, y de acuerdo con los objetivos específicos planteados.



Figura 7. Planificación del proyecto

3.1. Fase 1: Diseño y fabricación de los materiales

Para iniciar el estudio planteado, en primer lugar, se deben definir las composiciones de las aleaciones a obtener así como el número de muestras necesarias para cada una de ellas. Como se observa en la tabla 1, se determina el porcentaje en peso de los seis elementos de cada una de las aleaciones definidas, las cuales varían en función de su contenido en estaño (Sn) y hafnio (Hf) y este último conlleva a su vez la variación de la cantidad de zirconio (Zr).

La adición de elevadas concentraciones de estaño incorporado en la fase β de la aleación tiende a reducir la ductilidad y la resistencia a la tracción (Cordeiro y Barão, 2017). Diversos autores defienden que una mayor concentración de estaño aumenta la aparición de una fase β y disminuye el módulo de Young, estableciendo un rango de entre 2% - 7.5% (Hao *et al.*, 2006; Gu *et al.*, 2022; Kuroda *et al.*, 1998), de esta forma se ha establecido en la presente

investigación un valor medio de un 4% como el empleado en el estudio de Hanada y colaboradores (2013). Por lo que respecta al hafnio nos hemos basado en otros estudios como el de Yang y colaboradores (2019) para establecer la cantidad de dicho elemento en las aleaciones fabricadas.

Las tareas necesarias para llevar a cabo esta primera fase se corresponde con los siguientes puntos:

- *Tarea 1.1: Selección y caracterización de los polvos.* El primer paso para la fabricación de las muestras es seleccionar los polvos base que las van a componer. Por ello, se debe realizar una investigación sobre el tipo de polvo que se requiere así como la oferta de proveedores que existe en el mercado (tabla 3), algunos suministradores de polvos elementales con los que trabaja el laboratorio de investigación en el que se ha realizado el trabajo son los siguientes: AEE (Atlantic Equipment Engineers), GoodFellow, Alfa Aesar, Sigma Aldrich o AEM (Changsha Advanced Engineering Materials Limited). Para la elección final de los polvos metálicos se debe tener en cuenta varios factores: características específicas de los polvos, disponibilidad del material y presupuesto, entre otros.

Tabla 3. Comparación del grado de pureza, tamaño de partículas y precio (500 g-1000 g) de diferentes proveedores

Proveedor	Ti	Nb	Zr	Hf	Ta	Sn
AEE	99.7% < 20µm 11.45€	99.8% 1-5µm Desconocido	95% 1.7-2.3µm Desconocido	99.5% 44µm Desconocido	99.8% 44-105µm Desconocido	99.9% 1-5µm 79.78€
GoodFellow	99.5% 5-150µm 41374-2258€	99.85% 74µm 994-1596€	99.2% 45µm 2585-4373€	95% 45µm 337-886€ (10g-50g)	99.9% 75µm 3061.01€	99.9% 45-150µm 494.78€
Alfa Aesar	99.4% 150µm 320€	99.8% 44µm 778€	98% <45µm Desconocidos	-	99.9% 2µm 362€ (50g)	Desconocido 44µm 129€
AEM	99%-99.9% 44-250µm	99.8% 44-105µm	92%-96% 4-20µm	99.5% 37-250µm	99.9% 1.5-6µm	-

Con la materia prima ya adquirida, se realiza la caracterización de los polvos a través de la cual se obtiene información sobre el tamaño y morfología de las partículas por medio de un ensayo de granulometría y microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscope) respectivamente.

- *Tarea 1.2: Mezclado de los polvos.* Tras haber analizado los polvos elementales se procede a su mezcla con sus correspondientes cantidades para cada una de las cuatro aleaciones de estudio. Para realizar este paso, en primer lugar, se debe definir el número de muestras necesarias para la investigación así como las densidades de todos los elementos que las componen. Con ello, se puede calcular la cantidad de cada elemento gracias a la densidad teórica de las aleaciones. La densidad teórica de la mezcla se calcula con el porcentaje en peso deseado de cada elemento y con la densidad teórica de cada material.

A continuación, sabiendo el valor de la densidad de la mezcla se procede a calcular la masa correspondiente a cada muestra a fabricar. La masa de la probeta depende de las características de la misma, en este caso, las muestras fabricadas con una matriz de dimensiones 30x12 mm y con un espesor aproximado de 5 mm tendrán un volumen de 1.8 cm³.

Dado los diversos ensayos a realizar sobre las muestras, se ha optado por la fabricación de 5 muestras por aleación teniendo un total de 20. Con el valor de la masa de cada probeta, el número de probetas y el porcentaje en peso de cada elemento se obtiene el valor de la cantidad en gramos de cada elemento que conforma la aleación.

Una vez realizado todos los cálculos correspondientes se realiza el último paso de la presente etapa: el pesaje de los polvos y la obtención de las mezclas. Ello se debe llevar a cabo en una cámara de guantes con atmósfera controlada debido a la alta reactividad que presentan los polvos metálicos. Esta fase finaliza con la correcta homogeneización de los polvos.

- *Tarea 1.3. Compactación de las muestras.* Tras una óptima homogeneización de los polvos elementales, se puede proceder a la compactación de las muestras. Este proceso se lleva a cabo gracias a la aplicación de una fuerza de compresión uniaxial que se aplica en las superficies superior e inferior de la probeta. Dicho proceso está sujeto a tres variables: dimensiones de la matriz, la fuerza aplicada y la velocidad de aplicación de la fuerza. Todas ellas quedarán fijadas, pues se dispone de una matriz de 30x12 mm, la fuerza depende de la superficie expuesta y la velocidad de aplicación la marca la máquina empleada.

Con la obtención de los compactos se realiza el pesaje y las mediciones dimensionales ya que con dichos valores es posible determinar las propiedades densitométricas y porosas en verde de las muestras.

- *Tarea 1.4. Sinterización de los compactos.* El último paso para la preparación de las muestras es la sinterización de los compactos cuyo objetivo principal es mejorar las propiedades mecánicas de materiales con la fusión de las partículas al aplicar presión a elevada temperatura. Para realizar la sinterización se deben especificar diversas variables como el tiempo, la temperatura que debe estar entre el 50% y el 80% de la temperatura de fusión de los materiales, y la atmósfera. Dada la elevada tendencia de oxidación de los materiales se ha optado por realizar una sinterización en alto vacío con el objetivo de evitar, sobre todo, la oxidación interna de las muestras. Por último, se calcula el módulo elástico de los sinterizados por Sonelastic.

Tabla 4. Temperaturas de fusión de los elementos de las aleaciones

Elemento	Temperatura de fusión (°C)
Ti	1668
Nb	2469
Zr	1855
Hf	2227
Ta	3020
Sn	231,9

De nuevo, tras la sinterización de las muestras se realiza un control dimensional y de peso con lo que se podrá analizar la posible contracción de las probetas tras el procedimiento. Asimismo, se determinan propiedades como la densidad real o la porosidad real mediante el método de Arquímedes siguiendo la norma ASTM C373-14 (ASTM C373-14, 2014). Dicho método se basa en la obtención del peso de la muestra en seco (P_D), el peso de la muestra sumergida (P_S) y el peso de la muestra mojada (P_M), estos dos últimos se realizan tras rellenar los poros de la muestra con agua.

Tras la medición de los tres valores explicados se obtiene el porcentaje de poro abierto y de poro cerrado de las muestras, estableciendo las propiedades de porosidad de los materiales.

3.2. Fase 2: Caracterización mecánica

La caracterización mecánica consigue establecer las propiedades mecánicas de los materiales como es su elasticidad, rigidez o resistencia a la fractura. Para ello se ha dividido la presente fase en dos tareas:

- *Tarea 2.1: Ensayo de flexión a 4 puntos.* Gracias al ensayo de flexión a 4 puntos se puede conocer el valor de parámetros como la resistencia máxima a flexión, el alargamiento experimentado en la rotura o el módulo elástico a flexión.
- *Tarea 2.2: Ensayo de micro tracción.* El presente ensayo permite establecer el módulo elástico del material frente a fuerzas de tracción así como, el alargamiento producido bajo condiciones de tracción y su resistencia máxima.

Ambos ensayos, permiten predecir el comportamiento de los materiales frente a cargas experimentadas en el cuerpo humano y con ello, establecer su idoneidad para uso biomédico.

3.3. Fase 3: Caracterización microestructural

El propósito que engloba esta tercera fase es conseguir descubrir el comportamiento microestructural de las aleaciones y, con ello, predecir ciertas características relacionadas con sus propiedades estructurales. Durante la fase de caracterización microestructural se sometieron las diferentes muestras a tres métodos distintos:

- *Tarea 3.1: Preparación metalográfica.* Resulta de vital importancia la correcta preparación de la superficie del material para poder realizar de forma satisfactoria los procedimientos descritos en las siguientes tareas.
- *Tarea 3.2: Difracción de rayos-X.* Con la difracción de rayos-x se consigue establecer la distribución de fases del material obteniendo tanto los tipos de fases presentes como la proporción en la que se encuentra cada una de ellas.
- *Tarea 3.3: Microscopía electrónica de barrido.* Con los electrones secundarios se examina la superficie de las fracturas producidas en los ensayos mecánicos para analizar la conducta de la misma y determinar el tipo de fractura que presenta el material. Se estudia la conformación de la estructura cristalina y las características de los granos como puede ser el tamaño y forma mediante la detección de electrones retrodispersados. Además, por medio de la EDS (espectroscopía de energía de dispersión de rayos X) se adquiere un espectro de la composición química del material desde una visión general a una más específica de un área concreta.
- *Tarea 3.4: Difracción de electrones retrodispersados (EBSD).* La técnica EBSD se utiliza para el estudio de la cristalografía de materiales, tanto monocristalinos como policristalinos. Esta técnica permite calcular varios aspectos relevantes, como la textura (orientación cristalina preferencial grano a grano), las funciones de

distribución de orientación, el tamaño promedio y la distribución del tamaño de grano, el tipo y cantidad de fases, incluyendo partículas de precipitados, y la desorientación entre dos o más granos, con una resolución de hasta 50 nm (Hernán, 2010).

3.4. Fase 4: Caracterización de la respuesta frente a corrosión

El objetivo de esta última fase radica en establecer una posible citotoxicidad de los materiales con el análisis de la resistencia a la corrosión de cada aleación. Por ello se han establecido dos tareas principales:

- *Tarea 4.1: Corrosión por inmersión.* Este tipo de ensayo permite realizar un análisis de la liberación de iones de los materiales, con lo que se establece una velocidad de corrosión y una tasa de liberación de cada uno de los componentes que forman el material. Ello posibilita predecir posibles reacciones de citotoxicidad en el cuerpo humano.
- *Tarea 4.2: Microscopía óptica.* La microscopía óptica facilita información sobre el efecto del medio empleado en el ensayo de la corrosión por inmersión, y poder determinar qué tipo de corrosión experimenta el material con dicho electrolito.
- *Tarea 4.3: Polarizaciones electroquímicas.* Las curvas de polarizaciones son la representación de la dependencia funcional entre la densidad de corriente y el potencial. Con ellas se pueden determinar las zonas catódicas y anódicas necesarias para obtener la densidad de la corriente (I_{CORR}) y el potencial de corrosión (E_{CORR}) de la aleación, en un medio simulando el del cuerpo humano.
- *Tarea 4.4: Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).* El método de impedancia permite deducir el comportamiento de la interfaz metal-solución, ofreciendo una visión completa de los fenómenos corrosivos que tienen lugar. Puede obtenerse información de las cinéticas de la transferencia de carga a través de la interfase electrodo/electrolito, resistencia frente a polarizaciones y de la estructura y propiedades de la interfase. (Báez *et al.*, 2004)

4. MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente apartado se procede a detallar los diversos materiales e instrumental empleados a lo largo de todo el proyecto así como los métodos y procedimientos que se han realizado para conseguir los resultados de los diversos ensayos.

El desarrollo completo del estudio se ha desempeñado en el Instituto de Tecnología de Materiales (ITM) localizado en la Universidad Politécnica de Valencia (UPV) en colaboración con el Servicio de Microscopía Electrónica.

4.1. Fabricación de los materiales

El primer paso para la fabricación de los diferentes materiales necesarios para realizar el presente trabajo fue determinar las composiciones requeridas de los elementos que componen las aleaciones (Tabla 5).

La aleación titanio beta base sobre la que se realizaron los cambios de composición fue la Ti35Nb7Zr5Ta (TNZT). El diseño de las otras tres aleaciones se basó en la adición de un 4% dando lugar a la aleación Ti35Nb7Zr5Ta4Sn (TNZTS), en el intercambio de el 3% de circonio por hafnio obteniendo la aleación Ti35Nb4Zr3Hf5Ta (TNZHT) y la adición, de nuevo, del 4% de estaño para la aleación final Ti35Nb4Zr3Hf5Ta4Sn (TNZHTS).

Tabla 5. Composición teórica de las aleaciones de estudio en porcentaje en peso

Aleación	Ti	Nb	Zr	Hf	Ta	Sn
Ti35Nb7Zr5Ta	53		7	-		-
Ti35Nb7Zr5Ta4Sn	49	35	7	-	5	4
Ti35Nb4Zr3Hf5Ta	53		4	3		-
Ti35Nb4Zr3Hf5Ta4Sn	49		4	3		4

4.1.1. Selección y mezcla de los polvos

Los polvos metálicos empleados como materia prima en la fabricación de los materiales fueron proporcionados por diversos proveedores, mencionados en la Tabla 1. De esta manera, se utilizó un titanio de Advanced Engineering materials (AEM) de pureza 99.5% y 44µm de tamaño de partícula, del mismo proveedor se obtuvo también el hafnio con una pureza del 99.9%, con un tamaño de partícula <150µm, el tántalo de 99.9% de pureza y partículas de 1.5-6µm y el estaño con una pureza del 99.9% y un tamaño de 1-5µm. El circonio y el niobio fueron suministrados por Alfa Aesar, con una pureza 99.5% y del 99.8% y un tamaño de partícula de 2-3µm y 44µm, respectivamente. Se requirió emplear una variedad de niobio distinta debido a la falta de disponibilidad del tipo descrito durante el proceso de producción

de los materiales, por ello, se utilizó un nióbio al 99.8% y con un tamaño de 1-5 μ m de la marca Good Fellow.

Para iniciar los cálculos se requiere la densidad teórica de los elementos (Tabla 6) que van a componer las aleaciones como el número de muestras por cada una de las aleaciones, que como se ha descrito en la Tarea 1.2. Mezclado de polvos, han sido un total de 20 probetas, 5 por cada aleación.

Tabla 6. Densidad teórica de los elementos

Elemento	Densidad (g/cm ³)
Ti	4,507
Nb	8,570
Zr	6,505
Hf	13,310
Ta	16,670
Sn	7,365

Con dichos datos, se obtuvo el valor de la densidad teórica de las cuatro mezclas (Tabla 7) y con ella la cantidad en peso necesaria de cada elemento. La ecuación 1 define el cálculo de la densidad teórica de la mezcla. Donde ρ_{Ti} es la densidad teórica de la mezcla, % W_i y ρ_i son el porcentaje en peso y la densidad teórica de cada elemento de la aleación.

$$\rho_{Ti} = \frac{100}{\sum \frac{\%W_i}{\rho_i}} \quad (1)$$

Tabla 7. Densidad teórica de las mezclas

Aleación	Densidad (g/cm ³)
Ti35Nb7Zr5Ta	5,807
Ti35Nb7Zr5Ta4Sn	5,926
Ti35Nb4Zr3Hf5Ta	5,888
Ti35Nb4Zr3Hf5Ta4Sn	6,010

Tras calcular la ρ_{Ti} , con las dimensiones conocidas de la probeta especificadas en el punto 3.1.2. Tarea 1.2. Mezclado de polvo, se calculó la masa específica de cada probeta y, con ello, la masa característica de cada uno de los elementos base de las mezclas. Los cálculos realizados se describen en las ecuaciones 2 y 3. Donde m_p es la masa de cada probeta, V es el volumen de la probeta y m_i la masa de cada elemento (Tabla 8).

$$m_p = \frac{V}{\rho_{Ti}} \quad (2)$$

$$m_i = \frac{m_p * n^{\circ} \text{ de probetas} * \%W_i}{100} \quad (3)$$

Tabla 8. Masa necesaria en gramos de cada probeta y de cada elemento para las diferentes aleaciones

Aleación	Masa probeta	Ti	Nb	Zr	Hf	Ta	Sn
Ti35Nb7Zr5Ta	10,453	27,701	18,293	3,659	-	2,613	-
Ti35Nb7Zr5Ta4Sn	10,667	26,133	18,667	3,733	-	2,667	2,133
Ti35Nb4Zr3Hf5Ta	10,598	28,086	18,547	2,120	1,590	2,650	-
Ti35Nb4Zr3Hf5Ta4Sn	10,818	26,503	18,931	2,164	1,623	2,704	2,164

Con los cálculos ya realizados se procedió a la elaboración de las mezclas. Debido a la elevada reactividad de los polvos metálicos, sobretudo del hafnio (Hf) y circonio (Zr), y con el objetivo de evitar posibles contaminaciones las mezclas se realizaron en una caja de guantes de Jacomex, modelo GP [Campus], la cual posee una atmósfera controlada con argón (Ar). Con el uso de una báscula de precisión de 0,001g, se llevó a cabo el pesaje de cada uno de los elementos en polvo (Tabla 9) y se introdujeron en cuatro recipientes de plástico, uno para cada aleación, a los cuales se añadieron dos bolas de acero inoxidable de 10 mm de radio para evitar la aglomeración de las partículas metálicas.

Tabla 9. Masa en gramos realmente utilizada de cada elemento de las aleaciones de estudio

Aleación	Ti	Nb	Zr	Hf	Ta	Sn
Ti35Nb7Zr5Ta	27,705	18,291	3,659	-	2,612	-
Ti35Nb7Zr5Ta4Sn	26,129	18,670	3,734	-	2,670	2,131
Ti35Nb4Zr3Hf5Ta	28,088	18,551	2,123	1,585	2,646	-
Ti35Nb4Zr3Hf5Ta4Sn	27,399	19,565	2,238	1,676	2,797	2,233

Los recipientes se sellaron con un parafilm de Laboratory Film, se extrajeron de la caja de guantes y se procedió a la homogeneización, optimizada por las bolas de acero inoxidable, de

las mezclas introduciendo los recipientes en una t rbula Inversina de Bioengineering durante 20 minutos.

4.1.2. Compactación de los polvos

La compactación de los polvos y, por consiguiente, la fabricación de las probetas se ejecut  en una prensa hidráulica WPP 50 de Metallkraft. Para ello, se dividió cada una de las mezclas en 5 partes iguales, pesando la cantidad exacta de mezcla de polvo para cada probeta definida en la Tabla 6. A continuación, se introdujo dicha cantidad en una matriz flotante cuyas dimensiones coinciden con las de las probetas, 30x12x5 mm. En este momento se aplicó una tensión de compresión constante de unos 1000 MPa durante unos 6 segundos aproximadamente, el cálculo de la cual se describe en la ecuación 4.

$$P = \frac{F}{S} \quad (4)$$

Se empleó estearato de zinc que aporta lubricación a la matriz y facilita la extracción de la pieza tras finalizar la compactación. Asimismo, para el correcto funcionamiento de la matriz, se llevó a cabo una limpieza de la misma cada 3-4 muestras así como entre cambios de aleación.

Tras la obtención de las muestras en verde, en primer lugar, se determinaron sus dimensiones y masas con el uso de un pie de rey de la casa Mitutoyo de precisión 0,01 mm y una báscula de precisión Kern PFB de 0,001g. En segundo lugar, se obtuvo la porosidad y densidad en verde tanto de forma individual de cada probeta como de forma general de cada aleación. Las ecuaciones necesarias para realizar dicho cálculo son las siguientes:

- Densidad en verde (g/cm^3): el cociente entre la masa en gramos de la probeta tras la compactación y el volumen en verde en cm^3 .

$$V_V = \frac{L \cdot A \cdot E}{1000} \quad (5)$$

Donde L, A y E son los valores de longitud, anchura y espesor de cada probeta tras la compactación

$$\rho_V = \frac{M}{V_V} \quad (6)$$

- Porosidad en verde: se necesita de la densidad teórica como de la densidad en verde de la mezcla.

$$P_V = \left(1 - \frac{\rho_V}{\rho_T}\right) * 100 \quad (7)$$

4.1.3. Sinterización de los compactos

Para llevar a cabo la sinterización de las muestras se hizo uso de un horno tubular de alto vacío Carbolite HVT 15-75-450 en el que se alcanzó un nivel de $5 \cdot 10^{-4}$ milibares. El ciclo, figura 9, se realizó con una parada a 800°C durante 60 minutos para homogeneizar la temperatura en todas las muestras y conseguir la transformación alotrópica del titanio y circonio. Posteriormente, se llevó a cabo la sinterización a 1300°C durante 180 minutos para obtener la mejor homogeneidad química de las aleaciones, debido a la disparidad de los puntos de fusión de los diferentes elementos.

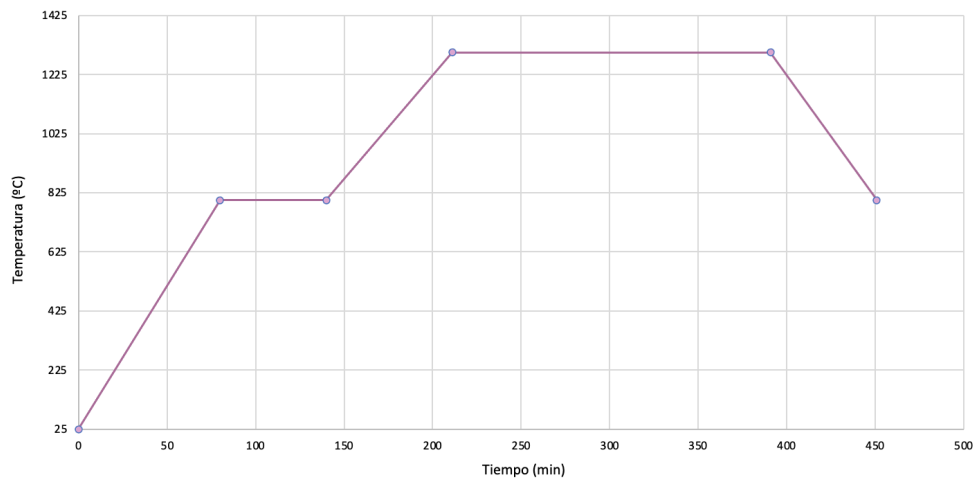


Figura 8. Ciclo de sinterización utilizado en la fabricación de las muestras de las aleaciones Ti-35Nb-7Zr-5Ta , $\text{Ti-35Nb-7Zr-5Ta-4Sn}$, $\text{Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta}$ y $\text{Ti-35Nb-4Zr-3Hf-45a-4Sn}$

Una vez obtenidas las piezas sinterizadas, se realizó de nuevo una determinación de las dimensiones y se anotó su masa con el objetivo de estudiar cualquier cambio producido en dichos parámetros, empleando el instrumental mencionado en la tarea 4.1.2. Compactación de los polvos.

Además, se aplicó el método de Arquímedes siguiendo la norma ASTM C373-14 (ASTM C373-14, 2014) para determinar la proporción de porosidad abierta y cerrada que posee cada una de las muestras además de su densidad relativa. Para poder obtener dichos parámetros se debe conocer el valor del peso de la muestra en seco (P_D), el peso de la muestra sumergida (P_S) y el peso de la muestra mojada (P_M), los cuales se midieron gracias a una báscula de precisión Kern ABJ-NM/ABS-N de 0,0001g.

El primer valor de peso que se analiza es el peso en seco de la probeta (P_D). A continuación, dichas probetas se sumergieron en agua destilada dentro de un vaso de precipitados durante un par de minutos y, posteriormente, se introdujeron en un desecador alrededor de 30 minutos para extraer el aire contenido en los poros.

Tras la extracción de las muestras se procedió al pesaje de las probetas sumergidas (P_S). Y, finalmente, tras eliminar el agua de la superficie se obtuvo el peso de la muestra mojada (P_M). Con estos parámetros se calculó el porcentaje de porosidad abierta ($\%P_a$) y cerrada ($\%P_c$), y la

densidad experimental (ρ_E) y relativa (ρ_R) de las muestras. Las ecuaciones necesarias para obtener dichas variables son las siguientes:

$$\% P_a = \frac{P_M - P_D}{P_D - P_S} \times 100 \quad (8)$$

$$\% P_c = 1 - \frac{P_D}{(P_D - P_S) \cdot \rho_T} \times 100 \quad (9)$$

$$\rho_E = \frac{P_D}{P_M - P_S} \quad (10)$$

$$\rho_R = 100 * \frac{\rho_E}{\rho_T} \quad (11)$$

Para finalizar con la caracterización física de los sinterizados se llevó a cabo el análisis del módulo elástico a través del equipo SonElastic. Para ello, se realizaron 4 toques sobre cada una de las muestras con las que el equipo registra la frecuencia de vibración y calcula el módulo elástico que presenta la muestra.

4.2. Caracterización mecánica

4.2.1. Ensayo de flexión a 4 puntos

La preparación de las probeta para realizar el ensayo de flexión fue muy sencillo, tras ser compactadas con unas dimensiones aproximadas de 30x12x5 mm y sinterizadas se colocó un adhesivo negro con rombos blancos (Figura 2) en la parte central del lateral de cada probeta destinada al ensayo, fueron 3 muestras por aleación, es decir, un total de 12.

A continuación, se introdujeron en los soportes correspondiente para el tipo de ensayo (Figura 10), la separación de los apoyos del soporte superior era de 11 mm mientras que la del soporte inferior de 22 mm. Tras la inserción del montaje soporte-probeta en un equipo de ensayos mecánicos Shimadzu Autograph AG-100 KN Xplus la cual aplica una carga de compresión con una velocidad de 0,5 mm/min sobre la parte superior del montaje hasta la rotura del material.

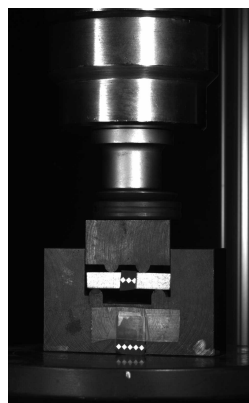


Figura 9. Montaje de flexión a 4 puntos con los utillajes específicos y una muestra con las pegatinas de referencia colocadas

La recopilación y el manejo de los datos se realizó con el software Trapezium X de Shimadzu y se exportaron a Excel obteniéndose los parámetros de tensión en MPa (ecuación 12) y deformación en mm/mm (ecuación 13) con los que se graficó la curva tensión-deformación. A partir de esta se obtuvo el módulo elástico a flexión en GPa (ecuación 14) y el porcentaje de deformación del material. También se determinó el valor de resistencia máxima a flexión en MPa.

$$\sigma = \frac{K_1 * F * L}{b * h^2} \quad (12)$$

$$\varepsilon = \frac{K_2 * D * h}{L^2} \quad (13)$$

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (14)$$

Donde F es la fuerza, L la distancia entre los soportes, b la anchura de la probeta, a el grosor de la muestra, K_1 es 0,75 y K_2 es 4,36.

4.2.2. Ensayo de microtracción

Para realizar el ensayo de micro tracción se llevó a cabo, en primer lugar, el mecanizado de una probeta de cada aleación mediante el uso de una taladradora-fresadora OPTIMUM BF20 L Vario de la marca ASLAK para obtener una geometría concreta (Figura 11). Tras el mecanizado de la probeta se procedió a cortar entre 3 y 4 muestras con un espesor de 2 mm con una cortadora Accutom-10 de Struers y un disco de diamante de dimensión Ø125 x 0,5/5 x 12,7 mm de la marca QATM.

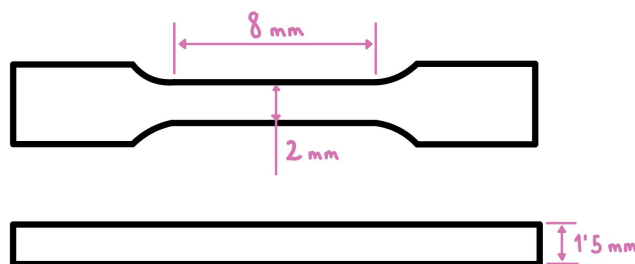


Figura 10. Geometría de la probeta tras mecanizado para el ensayo de microtracción

Antes de realizar el ensayo sobre las muestras mecanizadas y cortadas, se pintó con un esmalte negro la zona central y se colocaron son puntos blancos, uno a cada lado, justo donde comienza a curvarse el centro de la probeta para que el equipo pudiera realizar la medición de la extensimetría. No obstante, se tomaron medidas de manera manual con un pie de rey previa y posteriormente al ensayo, con el fin de poder calcular la deformación plástica del material en caso del fallo del equipo.

Tras la preparación de las piezas, se introdujeron, de nuevo, en el mismo equipo mencionado en el apartado 4.2.1. Ensayo de flexión a 4 puntos pero con un soporte apropiado para el

ensayo de micro tracción, figura 3. La gestión de los datos se efectuó mediante el software Trapezium X y se obtuvieron con Excel los valores de tensión en MPa (Ecuación 15), deformación de la cruceta (Ecuación 16) y deformación del extensómetro (Ecuación 17) ambos en mm/mm y con ellos los gráficos de tensión-deformación. Las ecuaciones 15, 16 y 17 muestran los cálculos realizados, donde F es la fuerza en N, E y A con el espesor y la anchura de la muestra en mm, longitud calibrada es la distancia inicial entre los puntos blancos, desplazamiento de la cruceta y extensión de la probeta.

$$\frac{\text{Extensión}}{\text{longitud calibrada}} \quad (15)$$

$$\frac{\text{Desplazamiento}}{\text{longitud calibrada}} \quad (16)$$

$$\frac{F}{E \cdot A} \quad (17)$$

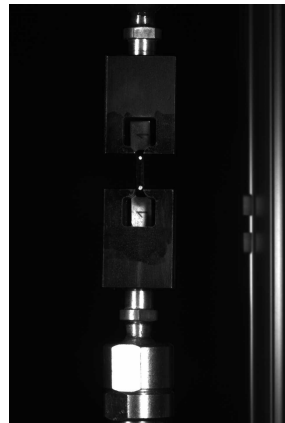


Figura 11. Montaje del ensayo de microtracción, con los utillajes específicos y una muestra como ejemplo.

4.3. Caracterización microestructural

El primer paso a realizar para poder estudiar la microestructura de un material es una correcta preparación metalográfica y en función del objetivo e instrumental utilizado para realizar dicha caracterización el último paso diferirá.

Tras la rotura de las probetas en la fase anterior, se procedió a la embutición de las piezas (mitad de la probeta, aproximadamente) en una embudidora CitoPress-1 de Struers. Aquellas destinadas a microscopía óptica y difracción de rayos x en resina ClaroFast, un material transparente y no conductor. Por otro lado, aquellas que se emplearon en microscopía electrónica y EBSD se introdujeron en la resina ConduFast, una resina conductora de grafito. Los parámetros a tener en cuenta al utilizar cada resina se recogen en la Tabla 10.

Tabla 10. Valores de los parámetros necesarios para embutir en las diferentes resinas

Resina		Calentamiento			Enfriamiento
Tipo	Cantidad	Tiempo	T ^a	Presión	Tiempo
ClaroFast	15 ml	3,5 min	180 °C	350 bar	6 min
ConduFast	15 ml	3 min	180 °C	300 bar	1 min

A continuación, se inició el proceso de desbaste en una desbastadora LaboPol-25 de Struers. Se emplearon cuatro lijas con granulometría descendente: 80, 220, 500 y 1000 mallas todos de la marca Hermes. Se tuvo mucho cuidado, sobre todo, con las dos primeras para evitar el biselado de las muestras. Se realizaron rotaciones de 90° al cambiar de papel para poder visualizar la desaparición de las líneas del paso anterior.

El pulido de las muestras se realizó en tres etapas con una pulidora LaboPol-5 conectada a un dosificador LaboDossier, ambos de Struers. La primera etapa se realiza el pulido con una duración de 20 minutos se realizó con un disco MD-Largo lubricado con una solución de diamante de 9µm y aceite, empleando una velocidad de 250 rpm y una fuerza equivalente a 20 N. Para el siguiente proceso se empleó un disco MD-Nap de 0,25µm con una pasta de diamante de 1µm como lubricante y se mantuvo 10 minutos a una velocidad de 200 rpm y una fuerza equivalente a 20 N. Por último, se utilizó un disco MD-Chem lubricado con una suspensión silica coloidal, OP-U de Struers con un 10% de agua oxigenada 1:3, las medidas empleadas fueron 10 ml de OP-U y 1 ml de agua oxigenada. La dispensación de esta se realizó de manera manual con una pipeta de plástico, la etapa duró hasta terminar la solución y se aplicó una velocidad de 150 rpm y una fuerza equivalente a 15 N de acuerdo a la norma ISO 8407:1991 (Norm ISO 8407, 1991).

Tras finalizar la etapa de desbaste y cada una de las etapas de pulido las muestras se limpiaron cuidadosamente, en especial en los últimos pasos, con agua y jabón, se aclararon con agua destilada. Seguidamente se introdujeron en un vaso de precipitados con etanol puro en el ultrasonido y, finalmente, se secaron con un secador para eliminar los restos de agua y etanol de la muestra.

La preparación de las muestras para EBSD necesita una limpieza profunda de las piezas por lo que dejaron una pulidora vibratoria VibroMet 2 de Buehler toda una noche.

4.3.1. Difracción de rayos-x

La difracción de rayos X se realizó sobre una de las piezas obtenidas en los ensayos de flexión preparada metalográficamente siguiendo los pasos de embutición, desbaste y pulidos descritos

anteriormente. Las medidas se obtuvieron gracias a un difractómetro de rayos X Phaser 2D del fabricante Bruker.

Las condiciones en las que se realizaron fueron 30 kV, 15 mA con un barrido de 20-90° y un paso de 0,02° con tiempo de permanencia en cada paso de 8 segundos. Obteniendo los resultados en formatos .bmrl, .raw y .txt.

El fichero .txt se analizó mediante el software de código abierto MAUD (Material Analysis Using Diffraction) determinando el porcentaje de fase mediante el método de Rietveld.

4.3.2. Microscopía electrónica de barrido

Para analizar la microestructura y observar las diversas fase formadas así como para realizar un estudio sobre las fracturas producidas por flexión en los materiales se empleó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) ZEISS modelo ULTRA55 equipados con los siguientes detectores:

- Detector de electrones secundarios (SE) de Jeol permitió estudiar la morfología y rugosidad superficial de las muestras.
- Detector de electrones retrodispersados (BS) de Jeol, se consiguieron imágenes de elevada resolución que permitieron la nano-caracterización superficial de las muestras, así como la obtención de una primera impresión de la distribución de elementos y de fases en el estudio de materiales.
- Detector de energías dispersivas de rayos X (EDS) de Oxford Instruments Ltda, con él se determina cualitativa y cuantitativamente la composición. Este último detector permite obtener mapas de distribución elemental, análisis en línea o análisis puntuales.

La adquisición y tratamiento de las imágenes se realiza mediante el software Aztec de Oxford Instruments Ltda., utilizando una diferencia de potencial de 20 kV y una apertura estándar de 30 mm.

4.3.3. Difracción de electrones retrodispersados (EBSD)

El EBSD permitió obtener información tanto cualitativa como cuantitativa de la microestructura de los diferentes materiales. Se ha empleado un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo con cañón de iones focalizados (FIB) modelo AURIGA Compact de la casa ZEISS junto con un detector de electrones retrodispersados difractados (ESBD). El sistema se basa en la Ley de Bragg de manera que el ESBD detecta los electrones difractados de la superficie que cumplen dicha ley, por ello, el estudio se realizó con la inclinación de la muestra a 70°. Se adquirió información cristalográfica como la orientación, tamaño y fronteras de granos y distribución de fases entre otros.

La adquisición y tratamiento de las imágenes se realiza mediante el software Aztec de Oxford Instruments Ltda.

4.4. Caracterización de la respuesta frente a corrosión

Son las piezas de las muestras de los ensayos de flexión las se destinaron al presente ensayo, las de mayor tamaño para la corrosión electroquímica. Antes de realizar la caracterización frente a corrosión, electroquímica se preparó debidamente la superficie de ensayo, con las muestras embutidas en resina ClaroFast se llevó a cabo la misma preparación metalográfica anteriormente descrita.

Tras la preparación de la superficie, se extrajeron las muestras de la resina, se limpiaron bien con agua destilada, se introdujeron 10 minutos, sumergidas en etanol, en un equipo de ultrasonidos y se secaron con un secador.

Se realizaron 3 ensayos por cada una de las aleaciones. Y en los caso en los que se obtuvieron discrepancias se tuvo que realizar contra ensayos de verificación de los resultados.

4.4.1. Corrosión por inmersión

El ensayo de corrosión por inmersión se realizó de acuerdo a la norma ASTM G31-72 (ASTM G31-72, 2004) nos permitió determinar la pérdida de masa de los diferentes materiales que componen las aleaciones en un periodo de tiempo igual a 812 horas. Las partes más pequeñas de las muestras tras los ensayos de flexión fueron preparadas para el presente ensayo.

Tras la preparación de la superficie, se procedió a pintar una región geométrica, generalmente cuadrada, con esmalte transparente sobre la superficie y se determinaron las dimensiones de cada una de estas áreas (Tabla 11). Seguidamente se introdujeron individualmente las muestras en recipientes de plástico etiquetados que contenían 50 ml de una saliva artificial Ringer-Hartmann con un pH 6-7,2 cuya composición es para un 1L, 6g de NaCl, 0,3718 g de KCl, 0,2297 de CaCl₂ y 5,146 ml de lactato. Los recipientes se colocaron en estufa de incubación modelo 2000207 del fabricante *SELECTA* a 37°C durante el periodo mencionado.

Tras finalizar la duración del experimento se realizó un análisis del medio de inmersión por el método Espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), Varian 720-ES, capaz de detectar los fotones emitidos por los iones presentes en el medio corrosivo y se determinó la concentración en mg/L de cada aleante, con ello se obtuvo la tasa de liberación de iones en µg/L cm² h (Ecuación 18) de cada elemento así como de la aleación. Se estableció la velocidad de corrosión de los materiales en mg/dm²*dia (V_c), ecuación 19, y µm/año (V), ecuación 20 además de la tasa de liberación de iones de cada aleantes respecto al titanio.

$$\text{Tasa liberación de iones } i = 1000 * \frac{C_{ITQ,i}}{A*T} \quad (18)$$

$$V_c = \text{Tasa liberación de iones } i * \frac{0,05}{(A*0,01)*(T*24)} \quad (19)$$

$$V = V_c * \frac{10}{100 * \frac{1}{365} * \rho_{Ti}} \quad (20)$$

Tabla 11. Condiciones del ensayo de liberación de iones

Aleación	Muestra	Área (cm ²)
Ti-35Nb-7Zr-5Ta	1770	0,870
	1771	1,263
	1772	0,806
Ti-35Nb-7Zr-5Ta-4Sn	1775	0,965
	1776	0,767
	1777	0,940
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta	1780	0,910
	1781	1,108
	1782	1,015
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn	1784	1,152
	1783	1,223
	1785	0,572

4.4.2. Microscopía óptica

Con la microscopía óptica se obtuvo información sobre el efecto de la corrosión por inmersión sobre la superficie de los materiales en estado de pulido. La observación se realizó con un microscopio óptico NIKON modelo Eclipse LV100 y obteniendo las imágenes diversas a 50, 100 y 200 aumentos mediante un ocular fotográfico de 10x y los objetivos planapoacromáticos de 5, 10 y 20x.

Para el tratamiento de la imagen se empleó el software de Nikon NIS ELEMENTS.

4.4.3. Corrosión electroquímica

Para caracterizar el comportamiento electroquímico se llevaron a cabo ensayos de polarización electroquímica y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). El equipo utilizado para ambas técnicas es un Potenciostato PGSTAT302F de Autolab, empleando una celda típica de tres electrodos, donde la muestra es el electrodo de trabajo cuya área es 1 cm² el electrodo de referencia es de Ag/AgCl, 3M KCl y el contraelectrodo es de platino cuya área es de 0.2 cm². La solución empleada simula el medio interno del cuerpo humano, saliva Ringer-Hartmann descrita anteriormente.

Durante el experimento se mantuvo la temperatura del electrolito entre 35°C y 37°C gracias al uso de una plancha de calentamiento y una lámpara halógena para mantenimiento y llevando su control con un termómetro. Antes de realizar cualquier ensayo se comprobó el pH de la solución con un pHmetro.

El software empleado para realizar los ensayos y analizar las curvas obtenidas es el Nova 2.1.4 en el que se construyó una rutina completa para ambas técnicas. Las polarizaciones se realizaron en modo potencioestático, puesto que se aplica un potencial y se mide una corriente con un rango, en este caso, hasta de 1 mA. En primer lugar, el programa estableció el OCP (Open Circuit Potential) siguiendo la norma ISO 16429:2004 (ISO 16429, 2004), luego se aplicó un voltaje de 0V para fijar el valor del OCP hasta que se aplique el potencial entre -1,5V y 1,5V. En lo que respecta al titanio, el potencial estándar para el par Ti/Ti^{2+} figura como -1,63 V. Para el par redox Ti^{2+}/Ti^{3+} , el valor tabulado suele ser -0,37 V, lo que da un valor -1,21 para el potencial estándar del electrodo Ti/Ti^{3+} . Sin embargo, estas cifras son muy controvertidas, ya que el valor $E^{\circ}_{Ti^{2+}/Ti^{3+}}$ es casi con toda seguridad erróneo (H.Kaesche, 2003). Se estableció una velocidad de barrido de 20 mV/s y un paso de 10mV. Los datos obtenidos del software se exportaron al programa Origin para su posterior análisis.

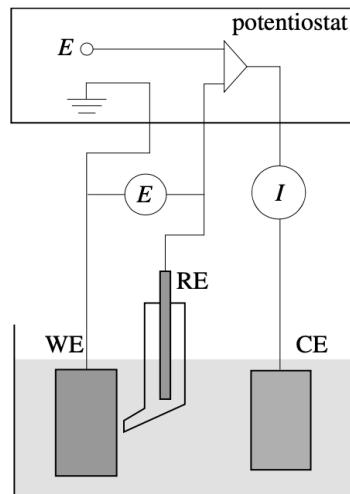


Figura 12. Montaje para polarizaciones potencioestáticas. WE: electrodo de trabajo, RE: electrodo de referencias y CE: contraelectrodo (Landolt, 2007)

Tras la representación gráfica de las curvas $\log |i| - E$ en el programa Origin, se obtuvieron los valores de la densidad de la corriente (I_{CORR}) y el potencial de corrosión (E_{CORR}) mediante el método de las líneas de Tafel ya que de esta manera se pone de manifiesto la relación lineal entre el $\log |i|$ y el sobrepotencial que se encuentra siempre que este último parámetro, en valor absoluto, sea elevado (Landolt, 2007).

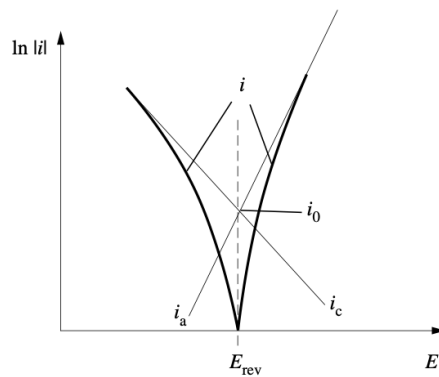


Figura 13. Diagrama de Evans mostrando las densidades de corriente parcial anódica y catódica, y la densidad total de una reacción de un electrodo en escala logarítmica (Landolt, 2007)

Las pendientes de Tafel se obtuvieron con una aproximación lineal a la parte lineal de la zona anódica y de la zona catódica de la curva de polarización potenciodinámica. De forma similar al diagrama de la Figura 13, obteniendo la densidad de corriente de corrosión en el punto de corte de ambas rectas de Tafel y el potencial de corrosión se obtiene solucionando una de las ecuaciones de las pendientes de Tafel, para el valor de i_{corr} parte de la ecuación 14, donde A es el área de superficie expuesta, F es la constante de Faraday y n la cantidad de moles que participan.

$$E_{CORR} = \frac{I_{CORR}}{n \cdot F \cdot A} \quad (21)$$

Por lo que respecta a las impedancias, el funcionamiento del sistema fue el siguiente: el potencióstato suministró una señal sinusoidal $x(t) = x_0 \sin \omega t$ y el sistema respondió con una señal $S(t)$ que difiere de $x(t)$ por su fase y amplitud. El analizador, entonces, multiplicó $S(t)$ por una señal de referencia, en fase con $x(t)$ o desplazada 90° . La integración entre 0 y t' , siendo t' un múltiplo del periodo de la señal, produce la parte real SRe y la parte imaginaria SIm de la señal $S(t)$. El montaje necesario para llevar a cabo las impedancias queda esquematizado en la Figura 14 (Landolt, 2007).

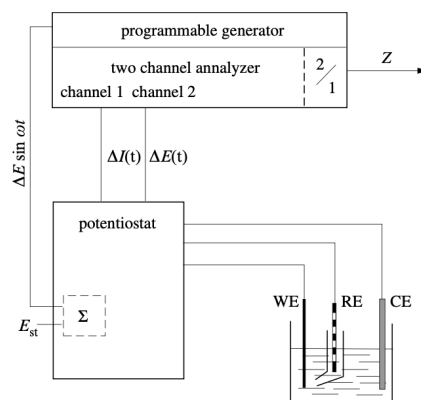


Figura 14 . Montaje para la medición de impedancias con el uso de un analizador de función en modo potencióstático (Landolt, 2007)

Las impedancias se realizaron, siguiendo la norma ISO/TR 16208:2014 (ISO/TR 16208, 2014), en el programa Nova con una rutina específica. Dado que se pretende medir la respuesta de un electrodo a una señal de potencial sinusoidal de pequeña amplitud a diferentes frecuencias, se aplicó, en este caso, un potencial de 10 mV en un rango de frecuencias de 0.005 Hz a 10^4 .

Se obtuvieron dos gráficos, un diagrama de Nyquist de la forma en que se presenta en la Figura 15, en que se enfrentan la parte real y la parte imaginaria de la señal, y un diagrama de Bode con un eje x con el rango de frecuencia (Hz) y dos ejes y con la señal de impedancia (Ω) y -fase ($^\circ$).

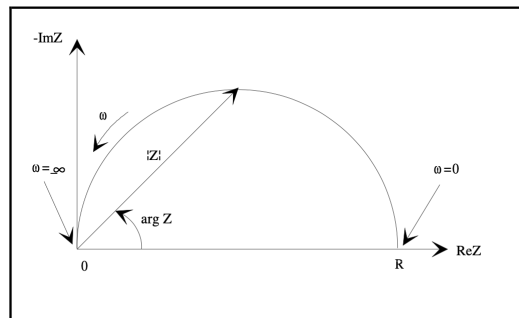


Figura 15. Diagrama de Nyquist con el vector Impedancia (Gamry Instruments, 2005)

5. RESULTADOS

5.1. Caracterización de los compactos

Una vez obtenidos los compactos en verde se han obtenido sus dimensiones, masa y volumen en verde de cada aleación, recogidas en la Tabla 12.

Tabla 12. Dimensiones en milímetros, masas en gramos y volúmenes en cm³ de los compactos

Aleación	Masa	Dimensiones			Volumen en verde
		Largo	Ancho	Espesor	
Ti-35Nb-7Zr-5Ta	8,86	30,20	12,18	4,89	1,80
	10,16	30,05	12,10	5,36	1,95
	10,04	30,40	12,12	5,27	1,94
	9,94	30,10	12,08	5,19	1,89
	9,91	29,97	12,04	5,14	1,85
Ti-35Nb-7Zr-5Ta-4Sn	10,22	30,11	12,00	5,21	1,88
	11,15	30,03	12,02	5,74	2,07
	10,62	30,03	11,99	5,46	1,97
	10,48	29,97	11,90	5,33	1,90
	10,57	30,04	11,93	5,46	1,96
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta	10,26	30,05	12,01	5,37	1,94
	11,69	29,92	11,97	6,22	2,23
	10,01	30,03	12,03	5,28	1,91
	10,40	30,12	12,13	5,38	1,97
	10,35	30,18	12,17	5,43	1,99
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn	11,12	30,05	11,94	5,65	2,03
	11,18	29,93	12,00	5,69	2,04
	10,88	29,99	12,00	5,53	1,99
	11,07	29,95	12,04	5,64	2,03
	11,41	29,94	11,97	5,76	2,06

Siguiendo los cálculos establecidos en las ecuaciones 6 y 7, se han determinado las densidades y porosidades en verde promedio de cada una de las aleaciones. Los resultados quedan reflejados en la Tabla 13.

Tabla 13. Densidad y porosidad en verde promedio de las cuatro aleaciones

	Porosidad en verde promedio (%)	Densidad en verde promedio (g/cm ³)
Ti-35Nb-4Zr-5Ta	10,74 ± 2,71	5,18 ± 0,16
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta	8,43 ± 0,85	5,43 ± 0,05
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta	10,75 ± 0,74	5,25 ± 0,04
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn	8,83 ± 0,52	5,48 ± 0,03

5.2. Caracterización física de los sinterizados

Tras la sinterización de los compactos, de nuevo, se han tomado las medidas de las probetas con lo que se ha podido calcular su nuevo volumen para evaluar la contracción que haya podido tener lugar, Tabla 14.

Tabla 14. Dimensiones en milímetros, masas en gramos y volúmenes en cm^3 de los sinterizados

Aleación	Dimensiones			Volumen
	Largo	Ancho	Espesor	
Ti-35Nb-7Zr-5Ta	30,20	12,18	4,89	1,80
	30,05	12,10	5,36	1,95
	30,40	12,12	5,27	1,94
	30,10	12,08	5,19	1,89
	29,97	12,04	5,14	1,85
Ti-35Nb-7Zr-5Ta-4Sn	30,11	12,00	5,21	1,88
	30,03	12,02	5,74	2,07
	30,03	11,99	5,46	1,97
	29,97	11,90	5,33	1,90
	30,04	11,93	5,46	1,96
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta	30,05	12,01	5,37	1,94
	29,92	11,97	6,22	2,23
	30,03	12,03	5,28	1,91
	30,12	12,13	5,38	1,97
	30,18	12,17	5,43	1,99
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn	30,05	11,94	5,65	2,03
	29,93	12,00	5,69	2,04
	29,99	12,00	5,53	1,99
	29,95	12,04	5,64	2,03
	29,94	11,97	5,76	2,06

La comparación de los valores dimensionales de los sinterizados, respecto a los compactos, determina que tras la sinterización las probetas, éstas han experimentado cierta contracción, cuyos resultados se recogen en la Tabla 15.

Algunas aleaciones presentan una contracción muy dispersa entre los especímenes por lo que la desviación estándar es elevada como por ejemplo en la aleación Ti-35Nb-7Zr-5Ta y esto podría ser debido a la posición que ocupan las diferentes probetas en el horno de sinterizado.

En la Tabla 16, de acuerdo con el método Arquímedes descrito en el apartado de Material y método se recogen los valores del peso en seco (P_D), el peso de las probetas sumergidas (P_S) y el peso de las muestras mojadas (P_M).

Tabla 15. Contracción en volumen y su promedio de los sinterizados

Aleación	Δ volumen (%)	Promedio
Ti-35Nb-7Zr-5Ta	9,39	5,91 \pm 2,25
	4,74	
	6,96	
	4,53	
	3,95	
Ti-35Nb-7Zr-5Ta-4Sn	2,83	3,91 \pm 1,31
	5,50	
	4,27	
	2,33	
	4,63	
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta	3,09	4,27 \pm 0,91
	4,82	
	4,58	
	3,58	
	5,29	
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn	4,61	3,99 \pm 0,92
	3,44	
	3,67	
	5,25	
	2,98	

Tabla 16. Resultados obtenidos del Método Arquímedes

Aleación	Método de Arquímedes		
	P_D	P_S	P_M
Ti-35Nb-7Zr-5Ta	8,85	7,31	8,87
	10,15	8,38	10,17
	10,03	8,27	10,05
	9,93	8,17	9,94
	9,89	8,16	9,91
Ti-35Nb-7Zr-5Ta-4Sn	10,25	8,48	10,28
	11,13	9,21	11,16
	10,61	8,77	10,63
	10,46	8,64	10,48
	10,55	8,73	10,58
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta	10,25	8,44	10,27
	11,67	9,61	11,70
	10,00	8,23	10,02
	10,39	8,55	10,41
	10,33	8,50	10,36
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn	11,10	9,20	11,13
	11,17	9,24	11,19
	10,87	9,00	10,89
	11,05	9,15	11,08
	11,39	9,44	11,42

Conforme se ha establecido en las ecuaciones 8 y 9 se ha obtenido la porosidad abierta y cerrada de las aleaciones (Tabla 17).

Tabla 17. Porcentaje de porosidad abierta ($\% P_a$), cerrada ($\% P_c$) y el promedio de la porosidad total ($\% P_T = \% P_c + \% P_a$)

Aleación	$\% P_c$	$\% P_a$	$\% P_T$
Ti-35Nb-7Zr-5Ta	0,79	1,58	2,76
	1,27	1,42	
	1,37	1,22	
	2,43	0,99	
	1,78	0,95	
Ti-35Nb-7Zr-5Ta-4Sn	2,48	1,56	3,74
	2,28	1,35	
	2,26	1,10	
	2,61	1,22	
	2,53	1,30	
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta	3,83	1,13	5,20
	3,94	1,27	
	3,58	1,36	
	4,12	1,15	
	4,34	1,31	
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn	1,06	1,35	2,45
	1,24	1,21	
	1,19	1,26	
	1,07	1,37	
	1,08	1,44	

Además, siguiendo las ecuaciones 10 y 11 se tiene la densidad experimental real de cada una de las muestras y con ello, la densidad relativa y su promedio para cada aleación, Tabla 18.

Dentro de estas propiedades físicas consideramos la determinación del módulo elástico por Sonelastic pues este depende de la estructura cristalina del material, fundamentalmente, los resultados obtenidos por medio del método de excitación por impulso se recogen en la Tabla 19.

Tabla 18. Densidad experimental (g/cm^3) y el porcentaje de densidad relativa y su promedio

Aleación	Experimental	Relativa	Relativa Promedio
Ti-35Nb-7Zr-5Ta	5,67	97,63	$97,24 \pm 0,40$
	5,65	97,31	
	5,66	97,41	
	5,61	96,58	
	5,65	97,27	
Ti-35Nb-7Zr-5Ta-4Sn	5,69	95,96	$96,26 \pm 0,26$
	5,71	96,37	
	5,73	96,64	
	5,70	96,17	
	5,70	96,16	
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta	5,60	95,04	$94,80 \pm 0,29$
	5,58	94,79	
	5,60	95,07	
	5,58	94,73	
	5,56	94,35	
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn	5,75	95,61	$95,57 \pm 0,04$
	5,74	95,57	
	5,74	95,57	
	5,74	95,58	
	5,74	95,50	

Tabla 19. Módulo elástico y su promedio medido con Sonelastic

Aleación	Módulo Elástico	Promedio
Ti-35Nb-7Zr-5Ta	76,21	$78,25 \pm 1,84$
	76,31	
	79,60	
	79,17	
	79,95	
Ti-35Nb-7Zr-5Ta-4Sn	70,04	$70,77 \pm 0,97$
	72,18	
	71,40	
	70,06	
	70,16	
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta	68,24	$68,31 \pm ,40$
	68,85	
	68,54	
	68,15	
	67,79	
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn	74,85	$75,13 \pm 2,50$
	72,31	
	79,05	
	75,50	
	73,96	

5.3. Caracterización mecánica

5.3.1. Ensayo de flexión a 4 puntos

Tras la realización de los ensayos de flexión se ha obtenido el promedio para cada una de las aleaciones de la tensión máxima a flexión (MPa), de la deformación en rotura (%) y el módulo a flexión (GPa) junto con la desviación estándar correspondiente, Tabla 20. Los valores expuestos se han alcanzado de acuerdo con las ecuaciones 12, 13 y 14 explicadas en el punto 4.2.1 Ensayo de flexión a 4 puntos.

Tabla 20. Tensión máximo, alargamiento, módulo elástico a flexión y su promedio

Aleación	Muestra	Tensión máxima	Alargamiento en rotura	Módulo elástico
Ti-35Nb-4Zr-5Ta	1770	1396,75	3,35	59,77
	1771	1518,12	2,85	54,40
	1772	1281,18	2,67	57,11
	Promedio	1398,682 ± 118,48	2,955 ± 0,35	57,095 ± 2,69
Ti-35Nb-4Zr-5Ta-4Sn	1775	1202,80	2,65	53,03
	1776	972,12	1,81	60,08
	1777	1356,17	3,04	57,56
	Promedio	1177,03 ± 193,32	2,50 ± 0,63	56,89 ± 3,58
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta	1780	1455,11	3,07	59,28
	1781	1062,70	1,86	58,78
	1782	985,17	1,74	57,72
	Promedio	1167,66 ± 251,94	2,22 ± 0,74	58,59 ± 0,80
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn	1783	1140,89	2,02	60,23
	1784	1138,46	1,96	63,00
	1785	1133,81	2,16	59,95
	Promedio	1137,72 ± 3,60	2,05 ± 0,11	61,06 ± 1,69

También se han obtenido, según lo explicado en el apartado de Materiales y métodos, los gráficos tensión-deformación en los que se percibe de forma más visual el comportamiento elástico de los diferentes materiales. En la figura 16 encontramos un ejemplo de cada aleación.

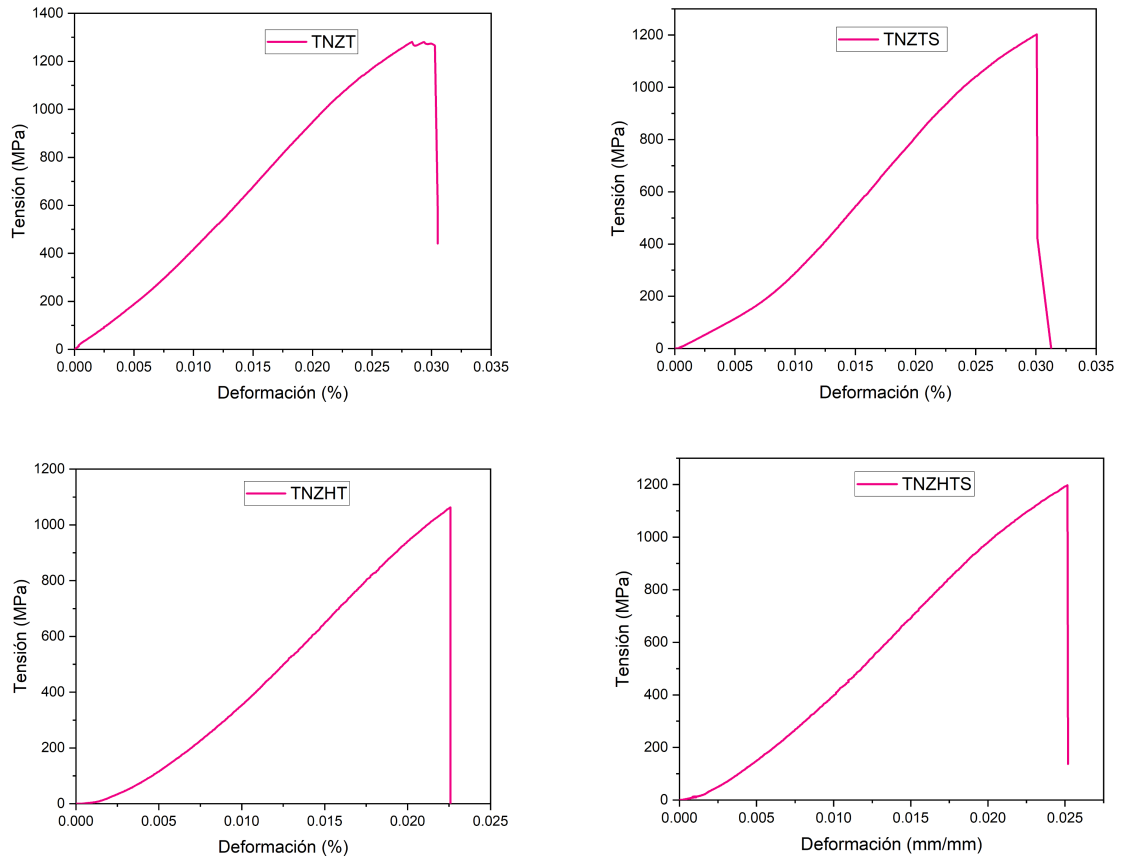


Figura 16. Gráficos de Tensión (MPa)-Deformación (mm/mm) tras el ensayo de flexión de una muestra por cada aleación Ti-35Nb-7Zr-5Ta (a), Ti-35Nb-7Zr-5Ta-4Sn (b), Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta (c) y Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn (d)

El análisis fractográfico realizado, Figura 17, nos muestra, además, de la porosidad en el material, las fracturas fundamentalmente frágiles, con algunas pequeñas zonas de ductilidad.

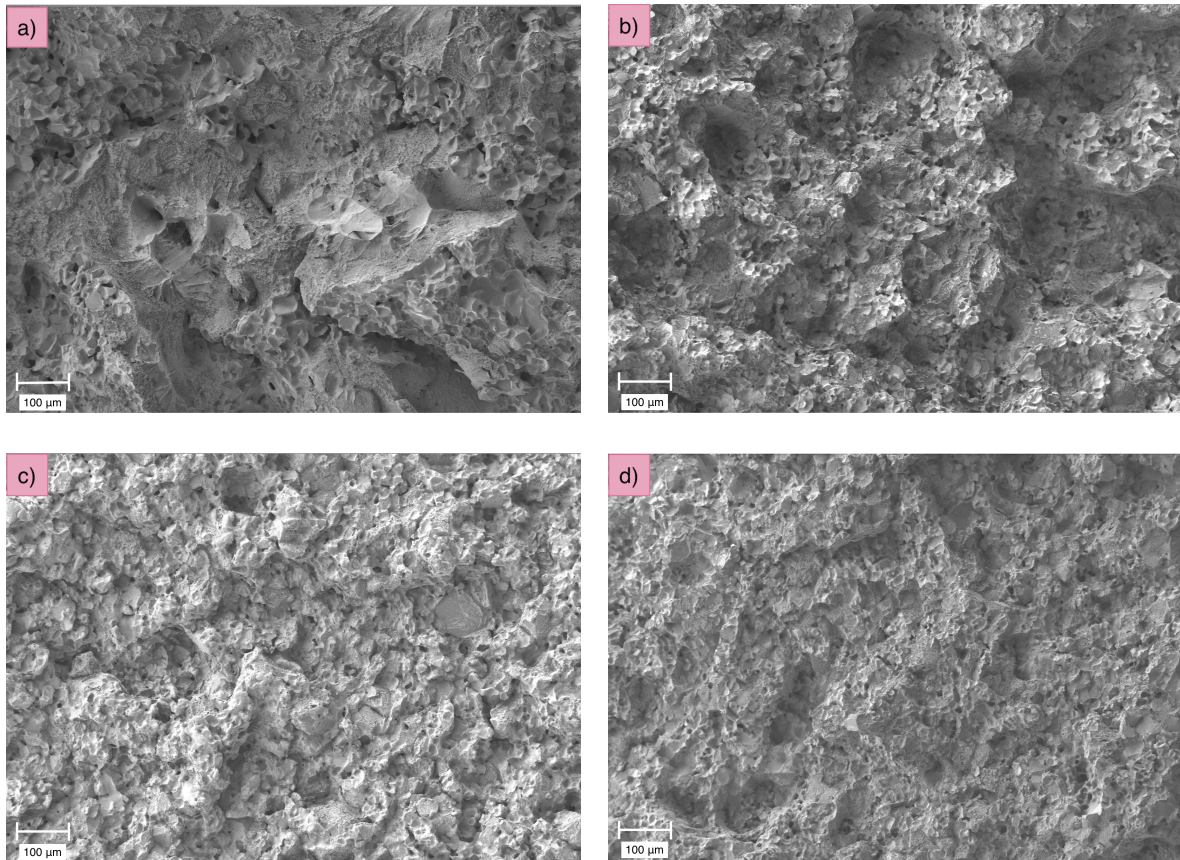


Figura 17. Ti-35Nb-7Zr-5Ta (a), Ti-35Nb-7Zr-5Ta-4Sn (b), Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta (c) y Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn (d)

5.3.2. Ensayo de microtracción

En la Tabla 21, se han agrupado de forma semejante a la anterior los resultados del ensayo de microtracción realizado sobre los diferentes materiales. Se han establecido los valores de tensión máxima a tracción en MPa, el módulo elástico a tracción en GPa y el porcentaje de deformación de la extensometría y el porcentaje de deformación de la cruceta de una muestra de cada aleación. Los gráficos de tensión deformación se recogen en la Figura 18.

Tabla 21. Promedio de la resistencia máximo, alargamiento de la cruceta y extensometría, módulo elástico a tracción

	Promedio			
	Tensión máxima	Alargamiento extensometría	Módulo elástico	Alargamiento cruceta
Ti-35Nb-7Zr-5Ta	587,57 ± 40,89	0,45 ± 0,22	63,34 ± 13,08	1
Ti-35Nb-7Zr-5Ta-4Sn	745,03 ± 3,64	1,68 ± 0,95	46,60 ± 28,85	2
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta	700,72 ± 39,55	0,53 ± 0,18	49,09 ± 10,57	1,40
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn	788,46 ± 48,46	1,13 ± 0,66	64,10 ± 9,92	2,90

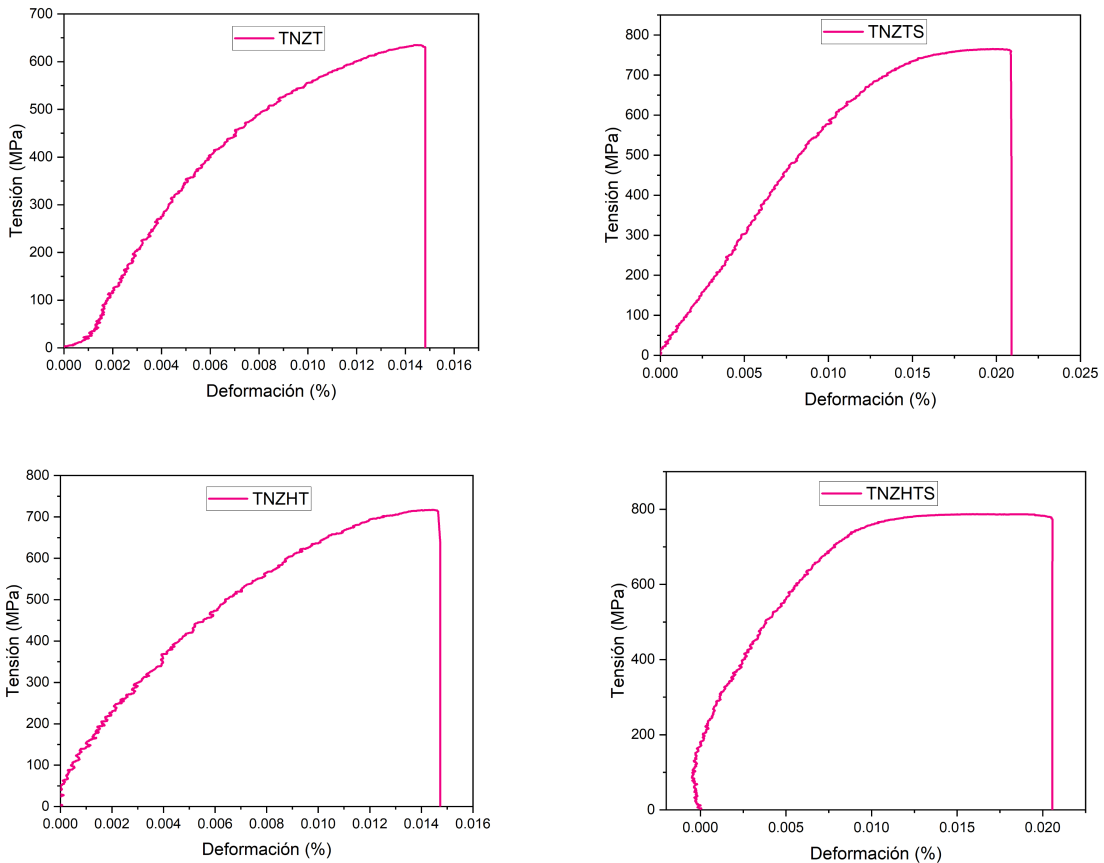


Figura 18. Gráficos de Tensión (MPa)-Deformación (mm/mm) tras el ensayo de tracción de una muestra por cada aleación Ti-35Nb-7Zr-5Ta (a), Ti-35Nb-7Zr-5Ta-4Sn (b), Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta (c) y Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn (d)

5.4. Caracterización microestructural

5.4.1. Difracción por Rayos-X

La Figura 19, muestra los gráficos resultantes tras el análisis por difracción de rayos x (DRX) para cada una de las aleaciones de estudio. Mediante el software MAUD (Material Analysis Using Diffraction) se realiza un análisis mediante el método de Rietveld, con el que se ha calculado el porcentaje de fase- α y fase- β , se recogen en la Tabla 22.

Tabla 22. Parámetros microestructurales obtenidos con el software MAUD

	Fase α	Fase β	Rwp	Rexp
Ti-35Nb-7Zr-5Ta	31,72	68,28	7,72	3,94
Ti-35Nb-7Zr-5Ta-4Sn	0,45	99,55	9,12	3,86
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta	0,48	99,52	8,89	3,93
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn	0,64	99,36	9,42	3,87

En los gráficos de la Figura 19 se han especificado las fases a las que corresponden cada uno de los picos aportados por el espectro, de forma que tan solo se encuentran característicos a la fase hexagonal en la aleación base Ti-35Nb-7Zr-5Ta, en los demás espectros prevalece la fase β , con un leve pico asociado a la (100) α .

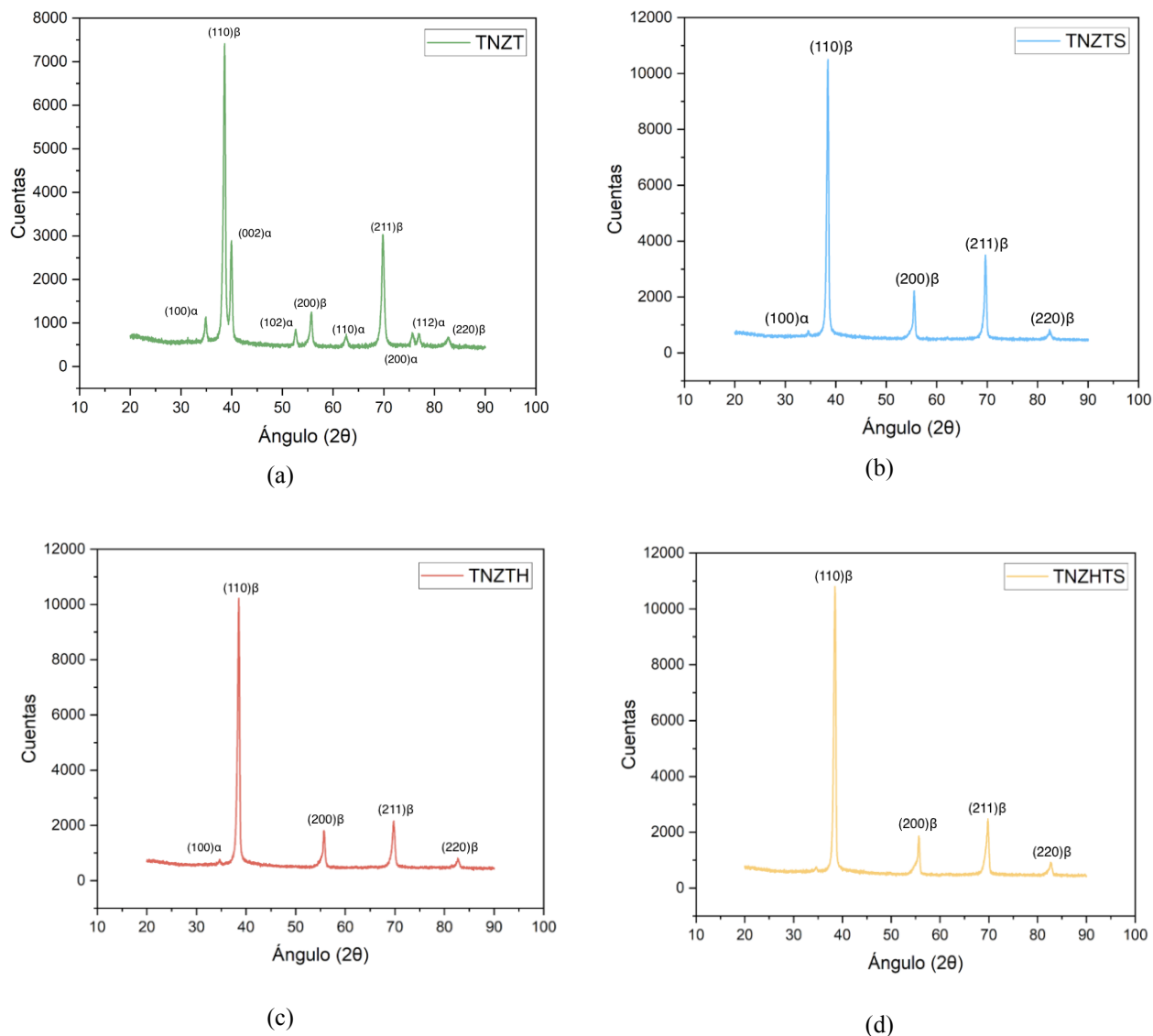


Figura 19. Espectro DRX de la aleación Ti-35Nb-7Zr-5Ta (a), espectro DRX de la aleación Ti-35Nb-7Zr-5Ta-4Sn (b), espectro DRX de la aleación Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta (c) y espectro DRX de la aleación Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn (d)

5.4.2. Microscopía electrónica de barrido

Los análisis realizados por medio de microscopía electrónica de barrido nos han permitido obtener imágenes a varios aumentos consiguiendo distinguir ciertas características microestructurales (Figura 20) así como mapas y espectros que establecen la distribución de los diferentes elementos en zonas concretas de los materiales, Figura 21.

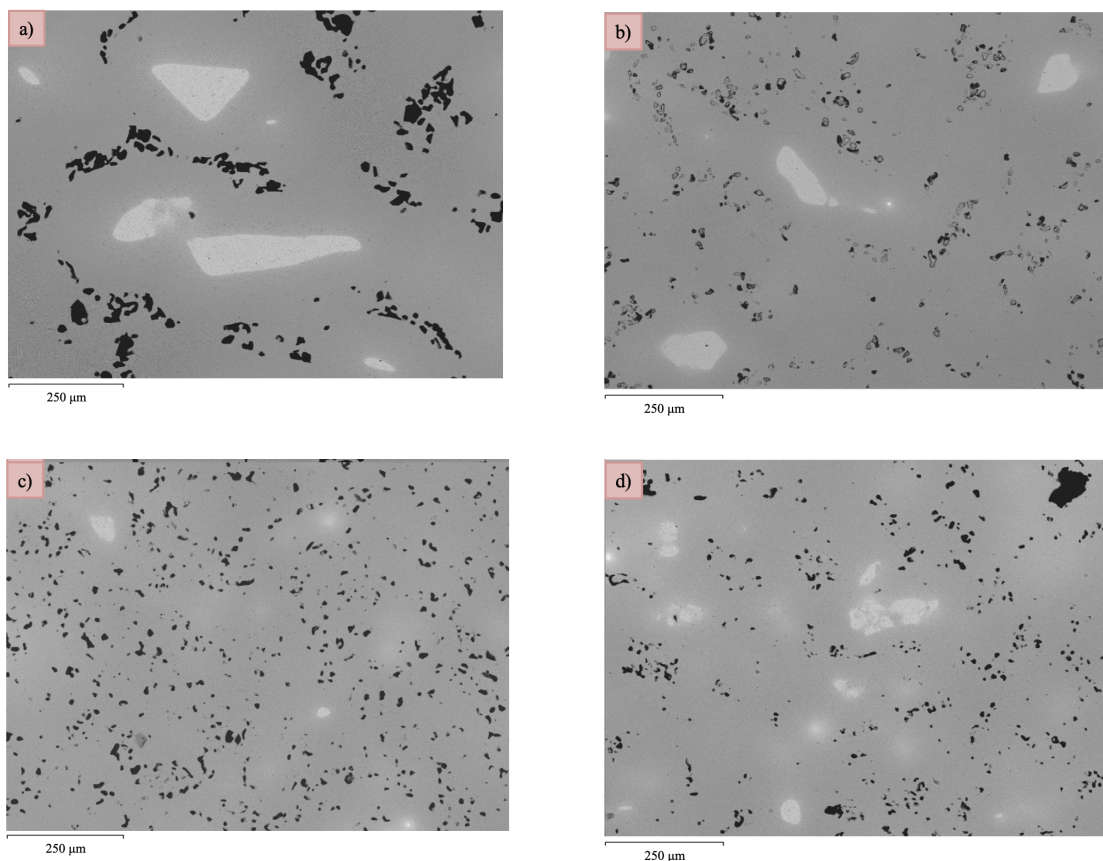


Figura 20. Imágenes a 100x obtenidas por microscopía electrónica de barrido. Ti-35Nb-7Zr-5Ta (a), Ti-35Nb-7Zr-5Ta-4Sn (b), Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta (c) y Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn (d)

En la figura 21 representemos los mapas de distribución de elementos donde se observa preferente la distribución del titanio y del niobio mostrando una falta de homogeneidad debido a las partículas remanentes de niobio que todavía presentan tamaños de unas 300 μm.

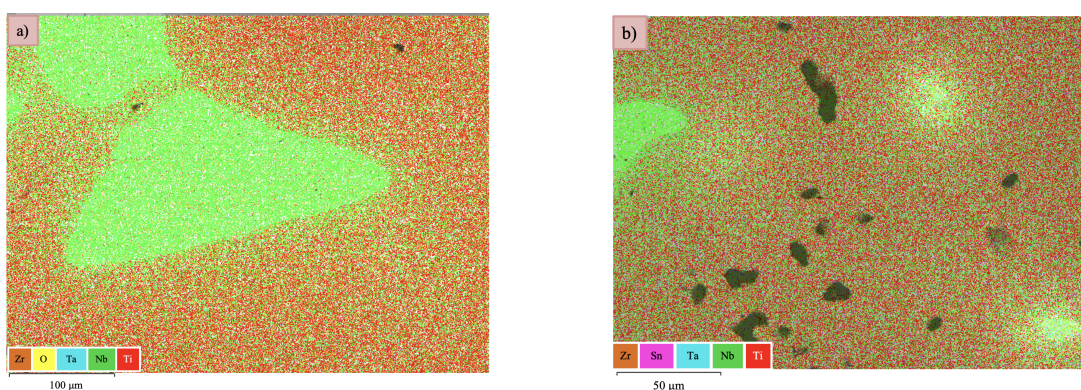


Figura 21. Mapa de distribución de la composición de Ti-35Nb-7Zr-5Ta (a) y Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn (b)

De manera semejante a la que se ha hecho el mapa también se han realizado análisis en líneas para establecer la transición composicional entre los componentes de las aleaciones. En la

Figura 22 se muestra un ejemplo donde se recogen los espectros de distribución del titanio (Figura 22b), niobio (Figura 22c), circonio (Figura 22d) y tántalo (Figura 22e) análisis en línea de la aleación Ti-35Nb-4Zr-5Ta.

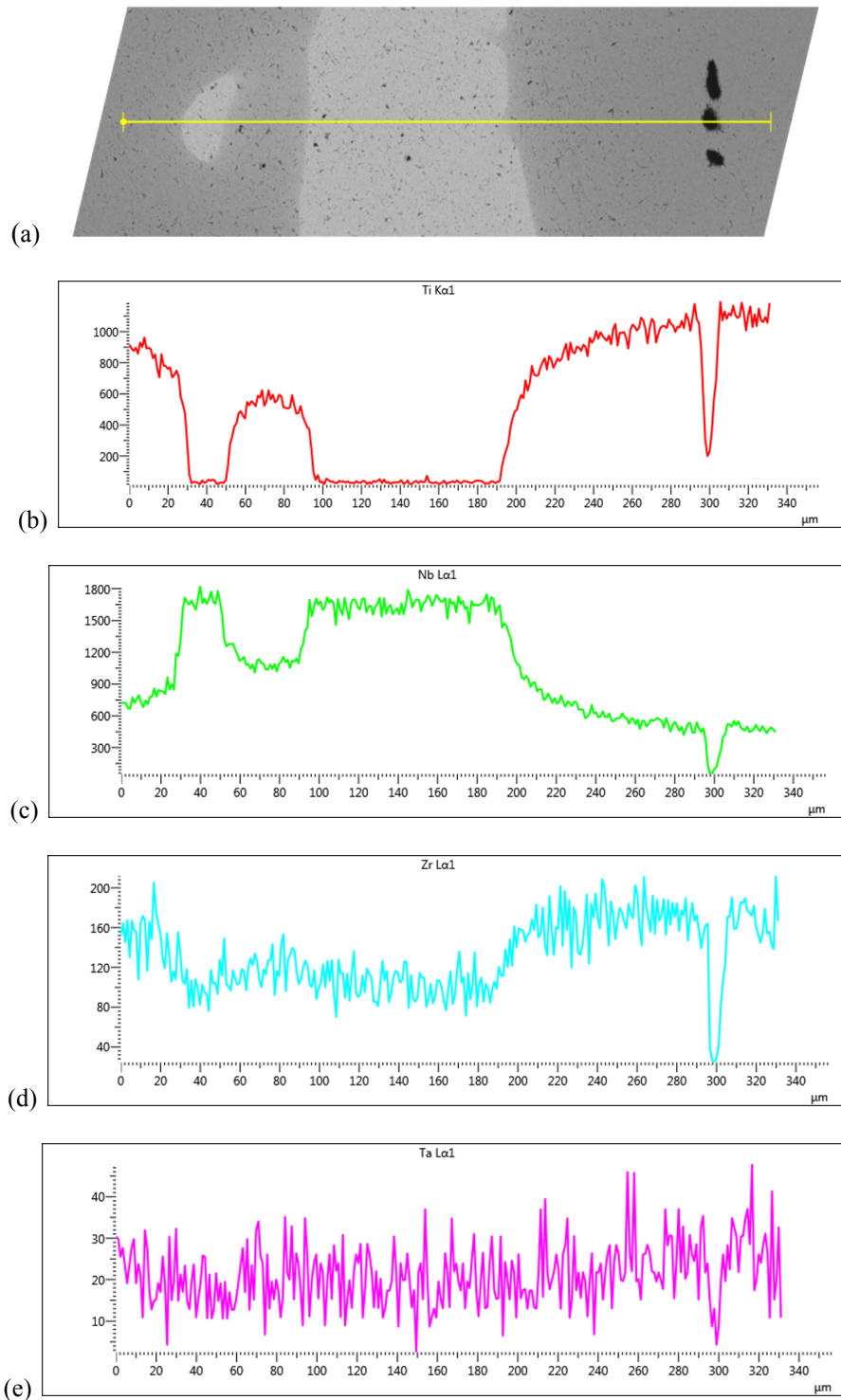


Figura 22. Espectros de la composición de titanio (b), niobio (c), circonio (d) y tántalo (e) a lo largo de la línea marcada en la imágenes EDS (a) de la aleación Ti-35Nb-7Zr-5Ta

5.4.3. EBSD

El análisis con EBSD nos ha permitido obtener un mapa de la distribución de fases (b) de la zona seleccionada (a), una imagen con contraste de bandas de kikuchi donde lo más claro indican alta calidad mientras que las zonas más oscuras presenta mala calidad (c), euler (d) asigna un color por el ángulo de rotación de lo diferente granos y un IPF (e) que propone un color diferente para cada orientación de grano. Además, se han recogido los resultados del porcentaje de fase y promedio de tamaño de grano en la Tabla 23.

Tabla 23. Porcentaje de fase β y promedio de tamaño de grano para cada aleación

	% fase β	Tamaño de Grano (μm)
Ti-35Nb-4Zr-5Ta	77,58	53,37 \pm 48,74
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta	94,02	30,13 \pm 22,45
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta	95,03	33,82 \pm 17,50
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn	94,58	26,89 \pm 14,84

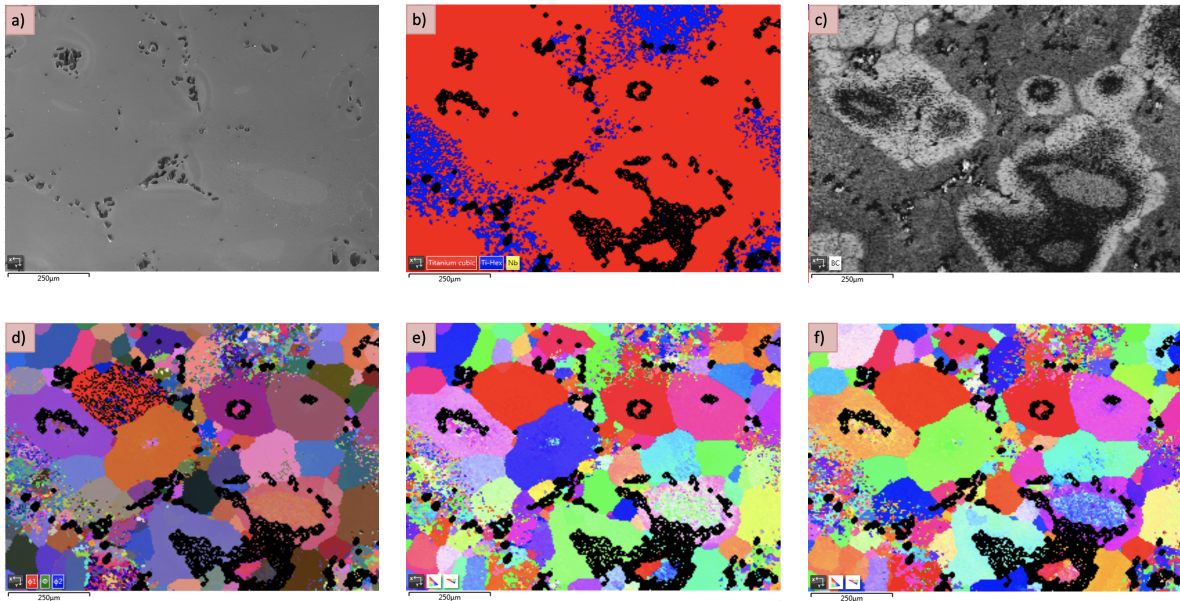


Figura 23. EBSD de la aleación Ti-35Nb-7Zr-5Ta con la imagen EDS (a), mapa de distribución de fases (b), contraste de bandas (c), euler (d), IPF en la dirección x (e) y IPF en la dirección z (f)

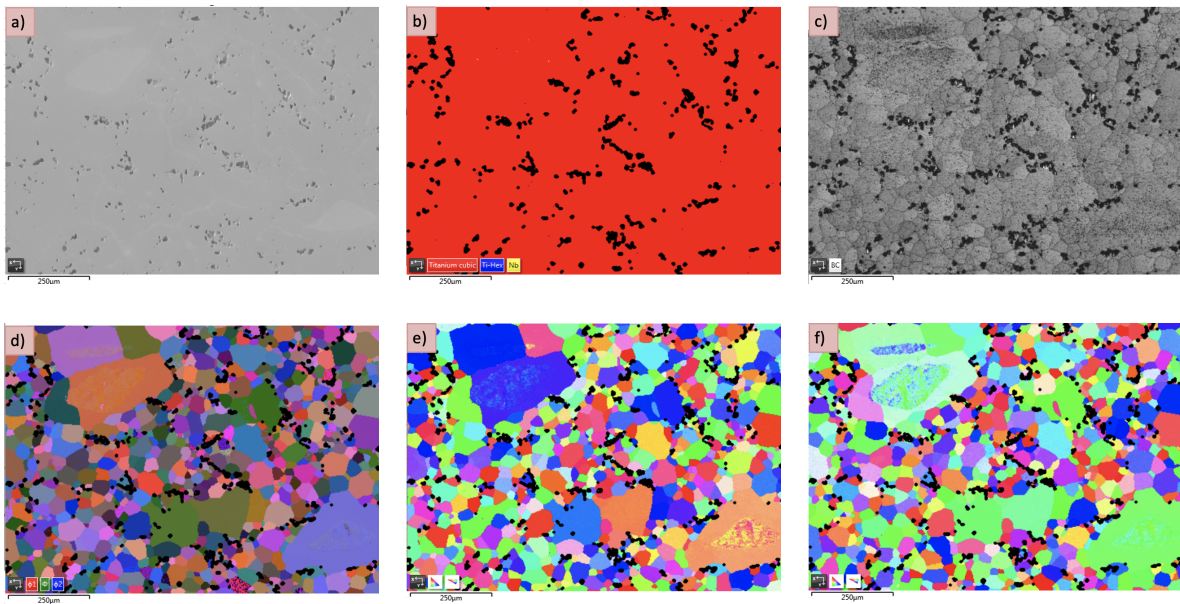


Figura 24. EBSD de la aleación Ti-35Nb-7Zr-5Ta-4Sn con la imagen EDS (a), mapa de distribución de fases (b), contraste de bandas (c), euler (d), IPF en la dirección x (e) y IPF en la dirección z (f)

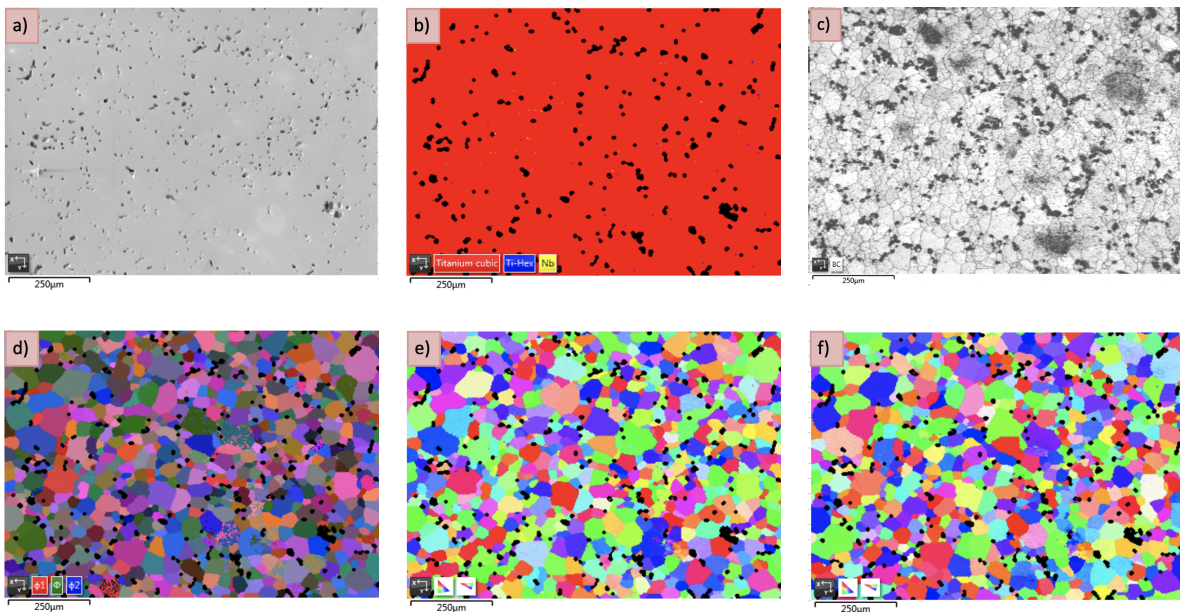


Figura 25. EBSD de la aleación Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta con la imagen EDS (a), mapa distribución de fases (b), contraste de bandas (c), euler (d), IPF en la dirección x (e) y IPF en la dirección z (f)

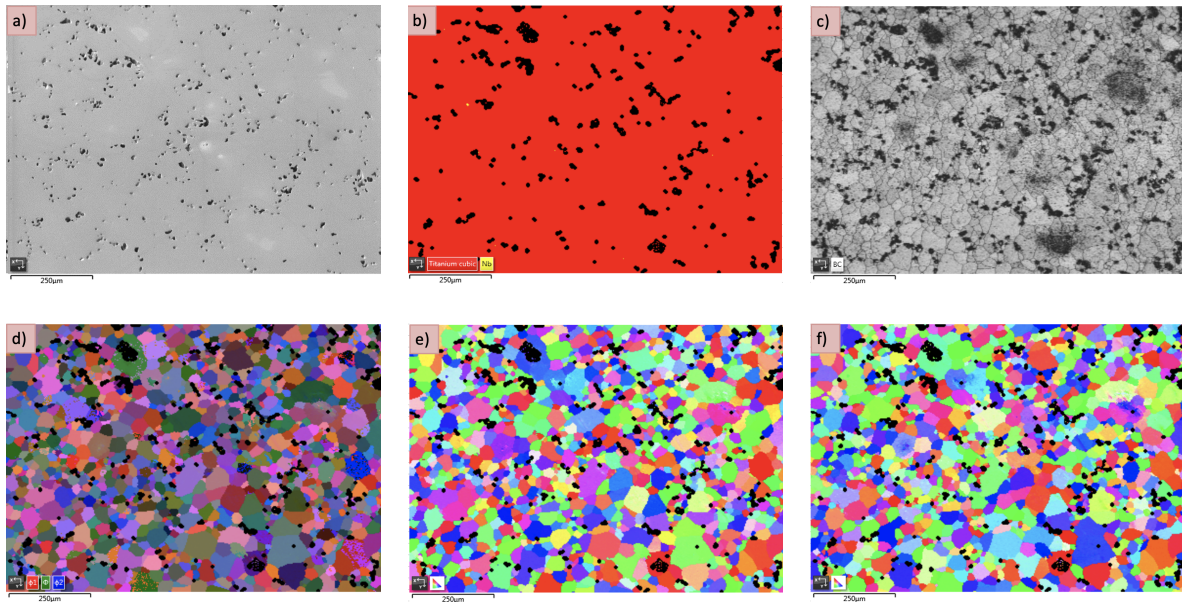


Figura 26. EBSD de la aleación Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn con la imagen EDS (a), mapa de distribución de fases (b), contraste de bandas (c), euler (d), IPF en la dirección x (e) y IPF en la dirección z (f)

En la imagen b de las figuras 23, 24, 25 y 26 se presentan como se ha dicho, un mapa de fases. En ellos se identifica la fase cúbica o β en color rojo y la fase hexagonal o α en color azul. En las figuras se observa que la presencia de fase α tan solo se aprecia en la aleación base Ti-35Nb-7Zr-5Ta mientras que en las demás la proporción es tan baja que apenas se observa, en todas ellas predomina la fase β .

5.5. Caracterización de la respuesta frente a corrosión

5.5.1. Corrosión por inmersión

El ensayo de corrosión por inmersión ha permitido establecer, en primer lugar, la concentración en mg/L de los elementos aleantes en el medio de corrosión, Tabla 24. De acuerdo con la ecuación 18 se han calculado los valores de la liberación de iones para cada uno de los elementos en $\mu\text{g} / \text{L cm}^2 \text{ h}$ (Tabla 25) y, con ello, un promedio total para cada una de las aleaciones cuyos resultados se recogen en la Tabla 26.

Con los cálculos indicados en las ecuaciones 19 y 20 se han obtenido los valores de la velocidad de corrosión diaria en unidades $\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{día}$ y anual en $\mu\text{m}/\text{año}$, respectivamente (Tabla 26).

Tabla 24. Concentraciones en mg/L de cada uno de cada elemento en el medio de corrosión

Aleación	Ti	Nb	Zr	Ta	Hf	Sn
Ti-35Nb-7Zr-5Ta	0,005	0,004	0,001	0,003		
	0,013	0,004	0,000	0,003		
	0,016	0,004	0,001	0,003		
Ti-35Nb-7Zr-5Ta-4Sn	0,043	0,018	0,004	0,009		0,009
	0,068	0,027	0,005	0,011		0,011
	0,058	0,026	0,006	0,010		0,010
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta	0,068	0,019	0,005	0,005	0,005	
	0,045	0,014	0,003	0,004	0,004	
	0,052	0,014	0,003	0,004	0,004	
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn	0,068	0,019	0,005	0,005	0,005	0,005
	0,045	0,014	0,003	0,004	0,004	0,004
	0,052	0,014	0,003	0,004	0,004	0,004

Tabla 25. Liberación de iones en $\mu\text{g} / \text{L cm}^2 \text{ h}$ por elemento

	Ti	Nb	Zr	Hf	Ta	Sn
Ti-35Nb-4Zr-5Ta	0,015 ± 0,001	0,029 ± 0,002	0	-	0,0016 ± 0,0003	-
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta	0,013 ± 0,007	0,013 ± 0,004	0	-	0,0018 ± 0,0007	0,006 ± 0,002
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta	0,019 ± 0,005	0,013 ± 0,002	0	0	0,0012 ± 0,0012	-
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn	0,009 ± 0,001	0,009 ± 0,002	0	0	0,0014 ± 0,0006	0,004 ± 0,004

Tabla 26. Resultados del ensayo de liberación de iones de las cuatro aleaciones

Aleación	Muestra	Liberación de iones ($\mu\text{g} / \text{L cm}^2 \text{ h}$)	Velocidad de corrosión ($\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{dia}$)	Velocidad de corrosión ($\mu\text{m}/\text{año}$)
Ti-35Nb-7Zr-5Ta	1770	0,048	0,006	0,036
	1771	0,042	0,005	0,032
	1772	0,046	0,006	0,035
	Promedio	0,045 \pm 0,003	0,005 \pm 0,00	0,034 \pm 0,002
Ti-35Nb-7Zr-5Ta-4Sn	1775	0,019	0,002	0,014
	1776	0,040	0,005	0,030
	1777	0,042	0,005	0,031
	Promedio	0,034 \pm 0,013	0,004 \pm 0,002	0,025 \pm 0,009
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta	1780	0,039	0,005	0,029
	1781	0,028	0,003	0,021
	1782	0,030	0,004	0,023
	Promedio	0,032 \pm 0,006	0,004 \pm 0,001	0,024 \pm 0,004
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn	1784	0,018	0,002	0,013
	1783	0,018	0,002	0,013
	1785	0,032	0,004	0,023
	Promedio	0,023 \pm 0,008	0,003 \pm 0,001	0,016 \pm 0,006

El efecto de la corrosión por inmersión puede apreciarse mediante la microscopía óptica realizada en las superficies corroídas una vez finalizado el proceso de inmersión, Figura 27.

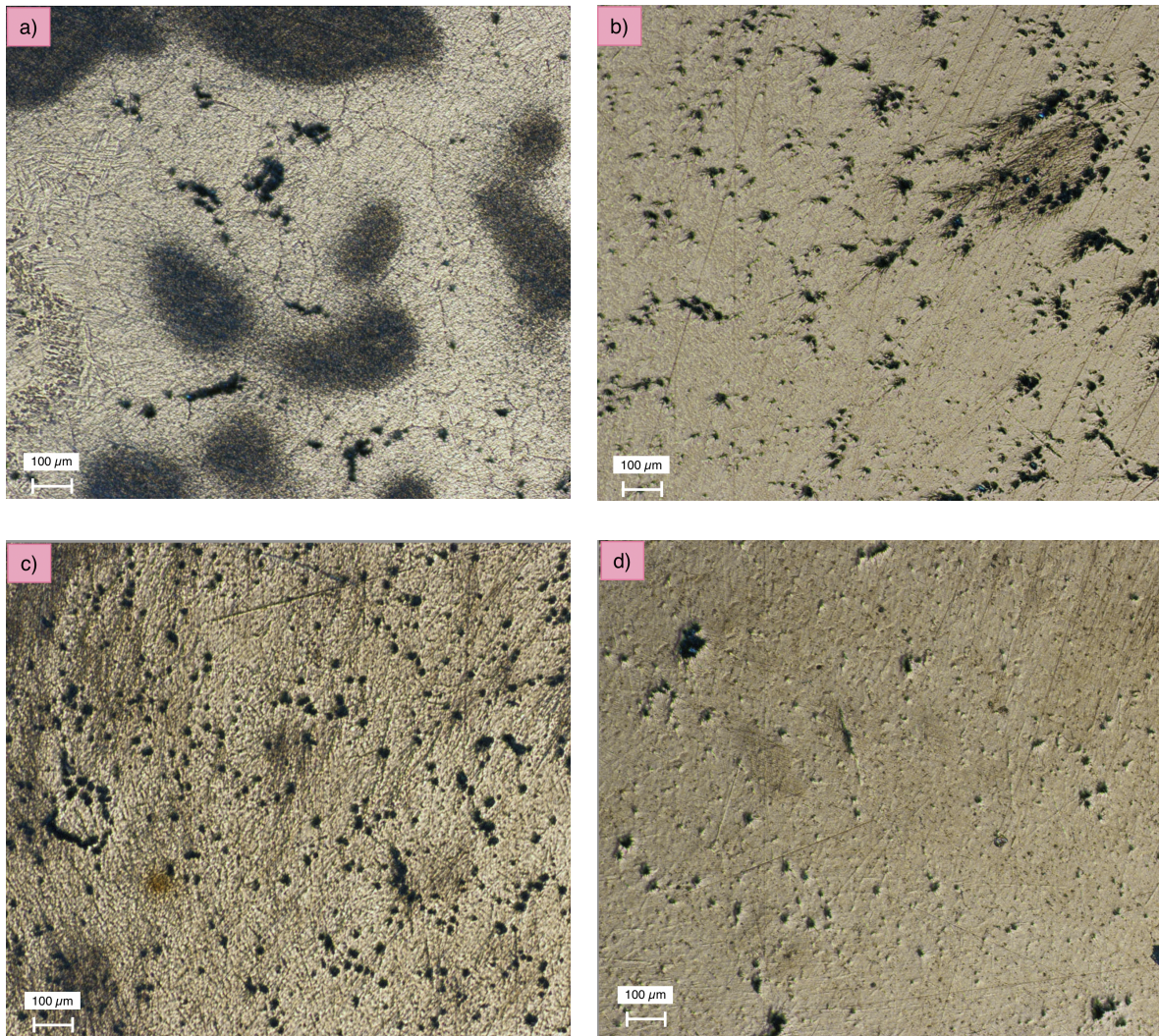


Figura 27. Imágenes obtenidas con microscopía óptica tras el ensayo de corrosión por inmersión de las aleaciones $Ti-35Nb-7Zr-5Ta$ (a), $Ti-35Nb-7Zr-5Ta-4Sn$ (b), $Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta$ (c) y $Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn$ (d)

5.5.2. Corrosión electroquímica

Los ensayos de polarizaciones potenciodinámicas han permitido obtener, según lo descrito en el punto de material y métodos, las curvas de polarización (Figura 28) para cada uno de los materiales así como los valores más representativos, potencial de corrosión E_{CORR} , la densidad de corriente I_{CORR} , los coeficientes de Tafel, β_a y β_c correspondientes a las pendientes de las rectas tangentes al ramal anódico y al ramal catódico, respectivamente, y el índice de corrosión anual (C_r), se muestran en la Tabla 27.

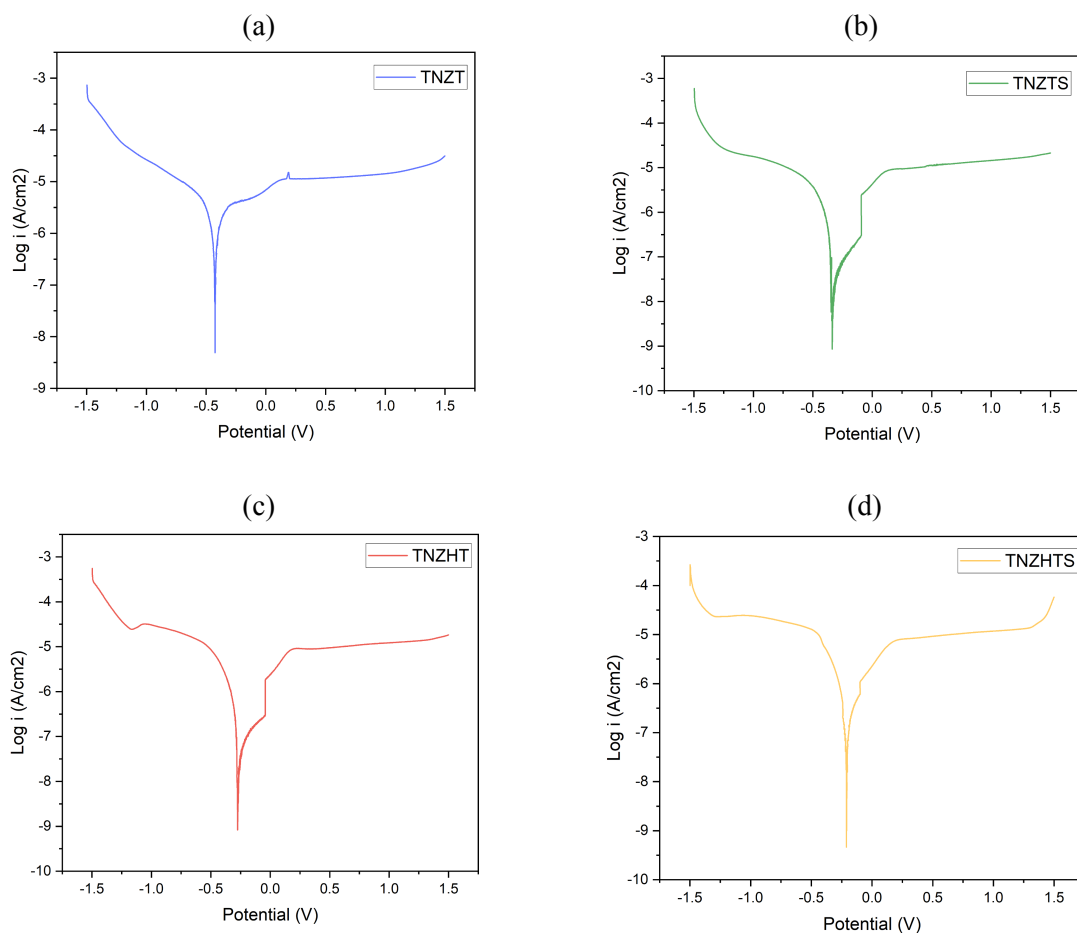


Figura 28. Curva de polarización ($\text{Log } |i|$ -potencial) para la aleación Ti-35Nb-7Zr-5Ta (a), Ti-35Nb-7Zr-5Ta-4Sn (b), Ti-35Nb-7Zr-3Hf-5Ta (c) y Ti-35Nb-7Zr-3Hf-5Ta-4Sn(d).

Tabla 27. Valores del potencial de corrosión (E_{CORR}) en V, los coeficientes de tafel para la rama anódica y catódica (β_a, β_c), el potencial de circuito abierto (OCP) en V y la corriente de corrosión (I_{CORR}) en A/cm^2

	E_{CORR}	β_c	β_a	OCP	I_{CORR}
Ti-35Nb-4Zr-5Ta	$-0,33 \pm 0$	$-5,20 \pm 0,16$	$1,76 \pm 0,28$	$-0,19 \pm 0,01$	$4,95 \cdot 10^{-6} \pm 5,73 \cdot 10^{-6}$
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta	$-0,26 \pm 0,10$	$-5,36 \pm 0,11$	$3,28 \pm 0,92$	$-0,09 \pm 0,1$	$5,5 \cdot 10^{-6} \pm 7,07 \cdot 10^{-7}$
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta	$-0,34 \pm 0,14$	$-4,38 \pm 0,75$	$3,42 \pm 0,14$	$-0,14 \pm 0,03$	$2,6 \cdot 10^{-6} \pm 3,83 \cdot 10^{-6}$
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn	$-0,30 \pm 0,04$	$-4,36 \pm 1,10$	$3,59 \pm 0,43$	$-0,12 \pm 0,01$	$3,3 \cdot 10^{-6} \pm 3,82 \cdot 10^{-6}$

Adicionalmente, se realizaron EIS sobre las muestras de las aleaciones Ti-35Nb-7Zr-4Ta y Ti-35Nb-4Zr-3Hf-4Ta-4Sn, que son representativas de la aleación base y las modificadas. Los resultados del ensayo son representados mediante un diagrama de Nyquist, que enfrenta la parte real de la impedancia Z' y la parte imaginaria Z'' (Figura 29a y Figura 30a), y un diagrama de Bode en el que se enfrentan el módulo de la impedancia Z , el ángulo de fase y la frecuencia (Figura 29b y Figura 30b).

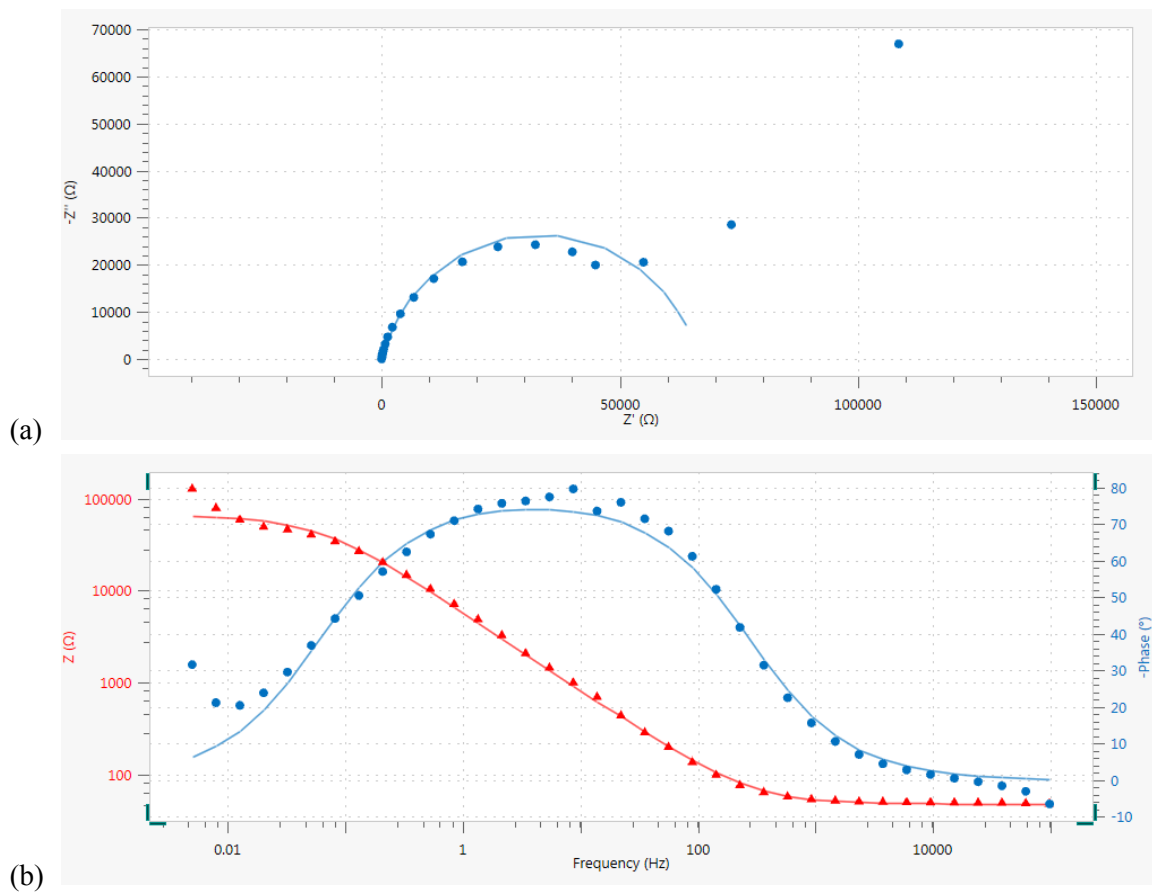


Figura 29. Diagrama de Bode (a) y diagrama de Nyquist (b) correspondientes a la EIS de la aleación Ti-35Nb-7Zr-5Ta

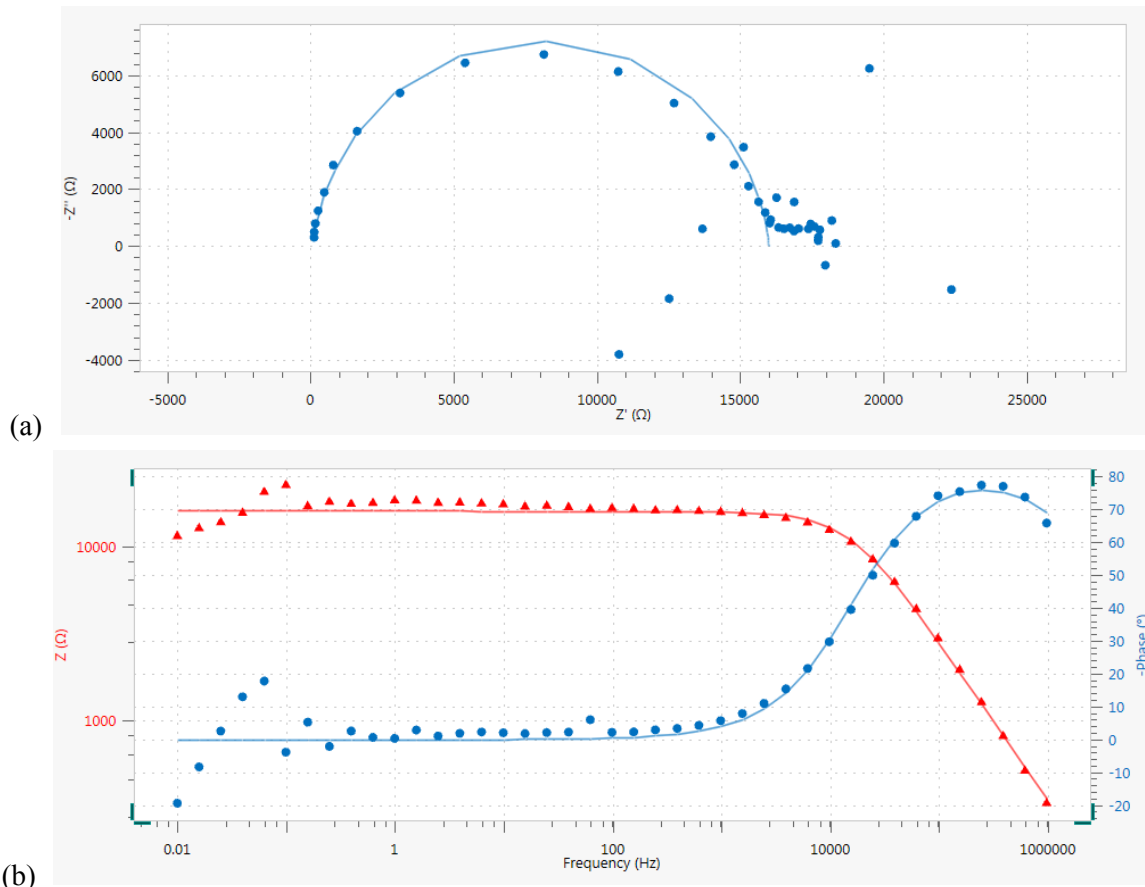


Figura 30. Diagrama de Bode (a) y diagrama de Nyquist (b) correspondientes a la EIS de la aleación Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn

El circuito empleado para realizar las aproximaciones corresponde al equivalente de una capa simple de óxido (Figura 31). Donde R_s (Ω/cm^2) hace referencia a la resistencia ejercida por el electrolito, solución Ringer-Hartmann, la R_1 (Ω/cm^2) a la transferencia de carga entre el metal y el electrolito, Q_1 (F/cm^2) a la capacitancia de la difusión de iones y cationes, RE al electrodo de referencia y WE al electrodo de trabajo.

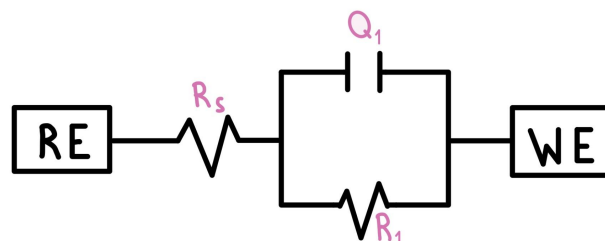


Figura 31. Circuito equivalente a una capa simple de óxido, empleado para las aproximaciones en el EIS

Se han obtenido los valores de las variables eléctricas correspondiente al circuito de capa simple (Figura 31), R_s , Q_1 , R_1 , y el exponente de la impedancia capacitiva, n , cuyos resultados se recogen en la Tabla 28.

Tabla 28. Valores de los parámetros de ajuste obtenidos ajustando el modelo $R_s(Q_1R_1)$ a los datos EIS en función del potencial en solución salina

	R_s (Ω/cm^2)	R_1 ($10^3\Omega/\text{cm}^2$)	Q_1 ($10^{-5}\text{F}/\text{cm}^2$)	n
Ti-35Nb-4Zr-5Ta	$53,10 \pm 7,16$	$68,9 \pm 3,5$	$3,9 \pm 0,62$	$0,84 \pm 0,03$
Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn	$71,22 \pm 23,93$	$21,5 \pm 7,9$	$1,4 \pm 1,9$	$0,93 \pm 0,01$

6. DISCUSIÓN

La gran mayoría de los autores que han desarrollado y estudiado las propiedades de aleaciones titanio- β han empleado técnicas de fabricación por colada (Mohammed et al., 2015; Hao et al., 2007; Kuroda et al., 1998; Yang et al., 2019) o tratamientos térmicos de post-procesado para modificar el comportamiento mecánico del material (Lario et al., 2021; Hao et al., 2007; Yang et al., 2019). No obstante, existe una creciente tendencia que implica emplear la pulvimetalurgia como método alternativo en la fabricación de aleaciones avanzadas de titanio (Lario *et al.*, 2023; Guo et al., 2014).

Dado que las aleaciones de estudio contienen un elevado porcentaje de niobio, clasificado como un elemento estabilizador de la fase β , se espera obtener una distribución de fases con un alto porcentaje de la misma. Como se puede observar en los espectros de DRX así como en los mapas de fase obtenidos por EBSD de las figuras 23, 24, 25 y 26, y los datos recogidos en la Tabla 23, se podría establecer una relación entre la composición y el comportamiento microestructural de los materiales. Parece que la adición de estaño y la modificación de una pequeña cantidad de circonio por hafnio promueven una mayor estabilización de fase β , proporcionando una condición β completa. Dichos resultados concuerdan con estudios como el de González y colaboradores (2011) o Hao y colaboradores (2007) en los que se establece que la presencia de hafnio o estaño, respectivamente, conlleva la estabilización de la fase β .

La Figura 32, muestra dos aspectos de interés remarcable. El primero muestra un pico correspondiente a un fase $(100)\alpha$ que con las adiciones y modificaciones en la composición de las aleaciones desaparece gradualmente, de la misma forma que se reduce los porcentajes de fase α recogidos en la Tabla 22. El segundo recuadro, corresponde a la posición de una fase $(102)\alpha$ visible en la aleación Ti-35Nb-7Zr-4Sn. La existencia de dicho pico en la aleación base podría justificar los hombros apreciables en las demás aleaciones.

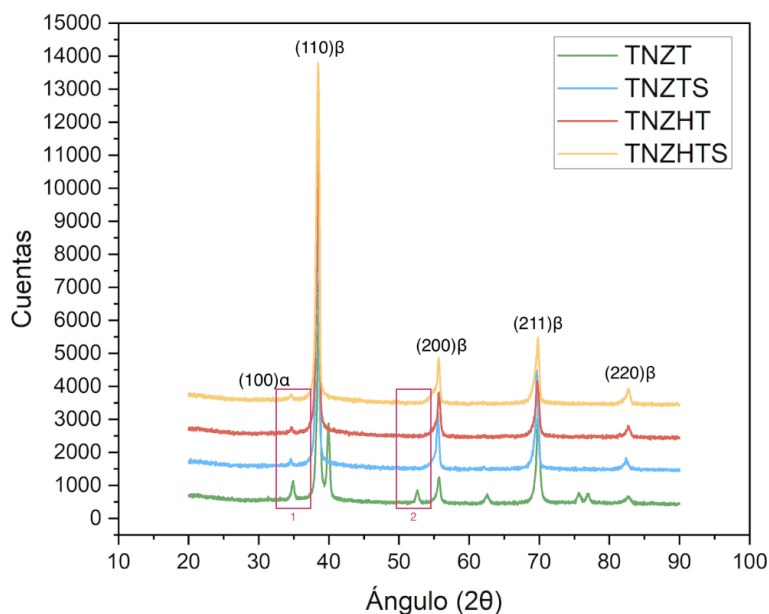


Figura 32. Espectros DRX de las 4 aleaciones

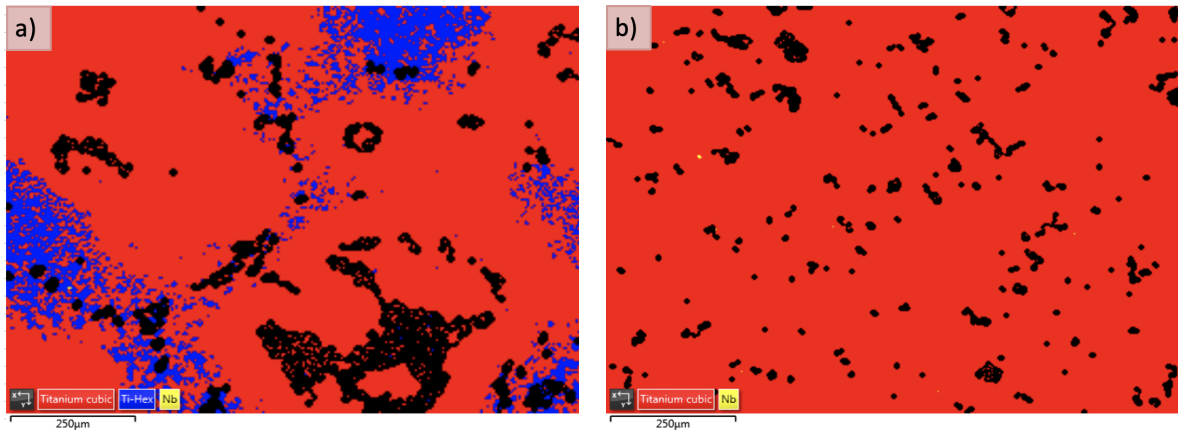


Figura 33. Mapa de fases obtenido con EBSD de la aleación $Ti-35Nb-7Zr-5Ta$ (a) y $Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn$ (b)

Los datos recogidos en la Tabla 23, formulan la posibilidad de que las modificaciones producidas en la composición de las aleaciones provoquen un afinamiento y mejor homogeneización de los granos. El tamaño promedio de los granos es menor al obtenido en el estudio presentado por Tanji y colaboradores (2022), seguramente debido a que las aleaciones de estudio contenían una proporción diferente de niobio y hafnio.

En la Figura 34, se observa como a los mismos aumentos, la aleación TNZT (Figura 34a) presenta un conjunto de granos de notable disparidad de tamaño y forma mientras que la aleación TNZHTS (Figura 34b) contiene una microestructura más homogénea. Por lo que se podría deducir que la presencia de hafnio y/o estaño favorece la reducción del tamaño de los granos produciendo una microestructura muchas más uniforme.

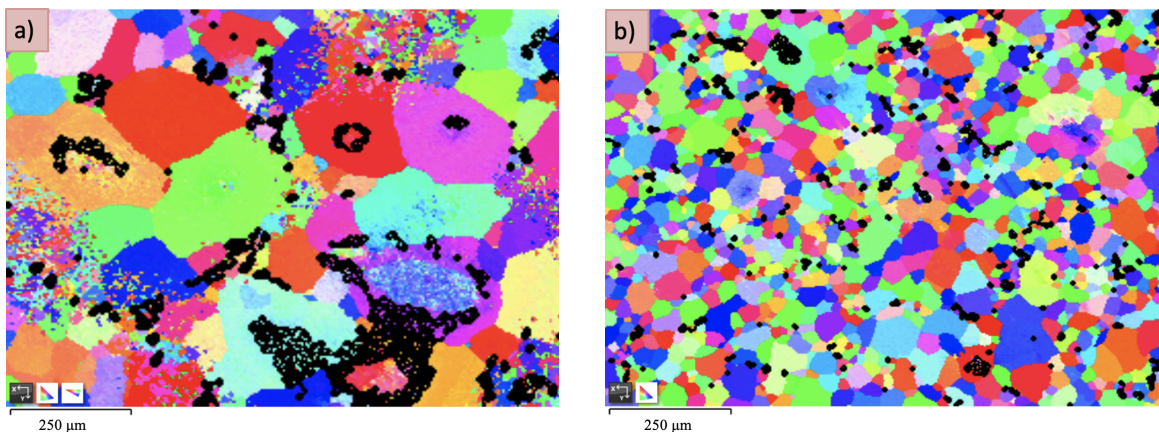


Figura 34. IPF Z obtenido con EBSD de la aleación $Ti-35Nb-7Zr-5Ta$ (a) y $Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn$ (b)

Las imágenes obtenidas con SEM y sus correspondientes mapas con EDS presentan información adicional sobre la distribución y difusión de los elementos aleantes en la matriz de titanio. El análisis microestructural realizado en EDS ha revelado que no se ha obtenido

una difusión completa ni homogénea en todas las áreas de los materiales, las zonas más brillantes de la Figura 35, presenta una baja difusión entre el niobio y el titanio. El espectro de distribución de los aleantes (Figura 35b) indica la presencia de partículas de niobio sin difundir en la matriz de titanio, mientras que todos los demás elementos parecen haberse difundido mucho más homogéneamente.

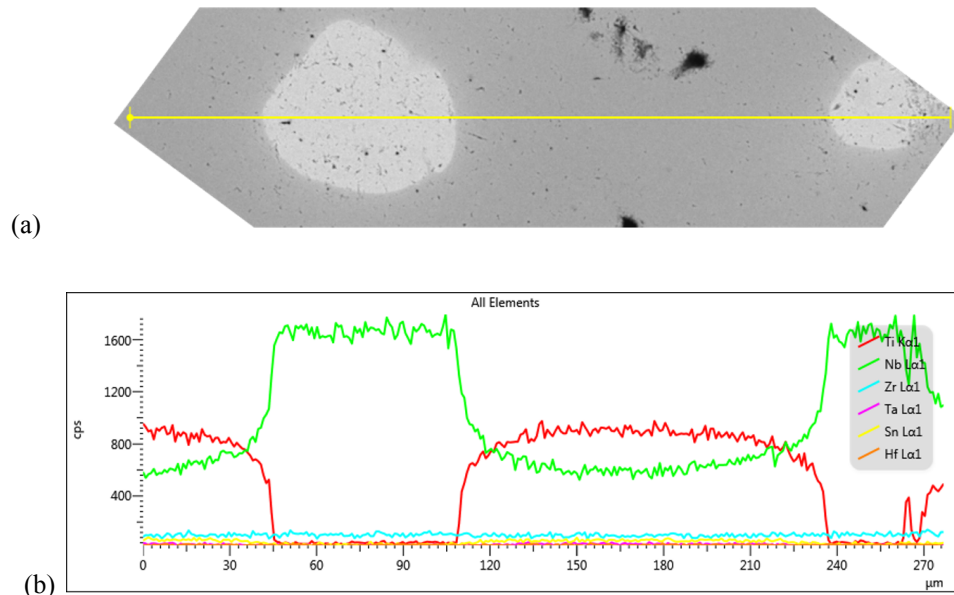


Figura 35. Imagen EDS (a) con su respectivo espectro de distribución de los elementos (b) a lo largo de la línea marcada en la aleación Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn

La Figura 35, indica una leve difusión del niobio en ciertas zonas. El espectro registra elevadas cantidades de niobio y nulas de titanio en las zonas más claras de la imagen correspondientes, por tanto, a partículas de niobio de unas 100 μm . No obstante, existe una difusión progresiva alrededor de dichas partículas marcadas por unos ascensos o descensos graduales hasta conseguir una composición uniforme en la que el titanio y el niobio se estabilizan. Los espectros del circonio, tántalo, estaño y hafnio no se perciben debido a la elevada difusión de los mismos en la matriz de Ti-Nb y su baja proporción en la aleación.

Por lo que respecta a las propiedades mecánicas de los materiales, parece ser que las modificaciones realizadas en los aleantes producen un efecto ligeramente negativo frente a cargas de flexión puesto que aumentan el módulo elástico (Figura 36a), disminuyen la resistencia máxima antes del fallo (Figura 36b) y disminuyen su elasticidad-plasticidad y, con ello, la deformación experimentada en la rotura (Figura 36c). La aleación base TNZT presenta un módulo elástico de 57,10 GPa mientras que el de la aleación TNZHST es de 61,06 GPa. Todas las aleaciones muestran un elevado nivel de rigidez sin superar un 3% de deformación aunque todas ellas presentan una adecuada resistencia por encima de los 1100 MPa. Los valores de deformación obtenidos parecen concordar con los del estudio de Hao y colaboradores (2007) que establece que las aleaciones titanio beta con estaño como aleantes

presentan, mayormente, una deformación no-elástica entre un 1% y un 6% . No obstante, dada la significativa heterogeneidad de los datos los resultados no son concluyentes.

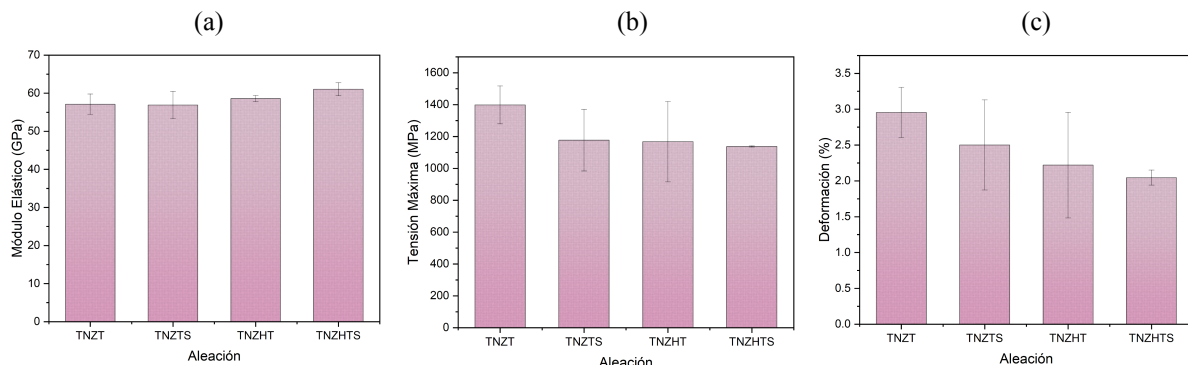


Figura 36. Gráficos de barras comparativos entre las 4 aleaciones de los valores de módulo elástico (a), tensión máxima (b) y porcentaje de deformación (c) obtenidos tras el ensayo de flexión

El comportamiento mecánico que presentan las aleaciones frente a cargas de tracción parece ser inferior (Figura 37). Mientras que la tensión máxima soportada en los ensayos de flexión se encuentra entre los 1100 MPa y 1400 MPa, la resistencia máxima registrada en los ensayos de tracción disminuye drásticamente hasta alcanzar valores alrededor de los 700 MPa. Por el contrario, presentan un módulo elástico más bajo que a flexión aunque los resultados resultan un tanto contradictorios puesto que la adición de estaño o la modificación con hafnio parece disminuir su valor mientras que la combinación de ambos no parece producir un efecto notable. De nuevo, los registros de la deformación presentan una gran disparidad produciendo un efecto discrepante respecto al analizado en el ensayo de flexión, la adición de estaño parece provocar un aumento importante en el índice de deformación respecto a la aleación base Ti-35Nb-7Zr-4Ta y en menor medida ocurre con la modificación del circonio por hafnio. Ello implicaría que la combinación de ambas alteraciones composicionales produjeran el mismo efecto o incluso en mayor medida pero no es lo que los resultados presentan. Las aleaciones parecen presentar un comportamiento más similar a las cerámicas que a un metal propiamente dicho.

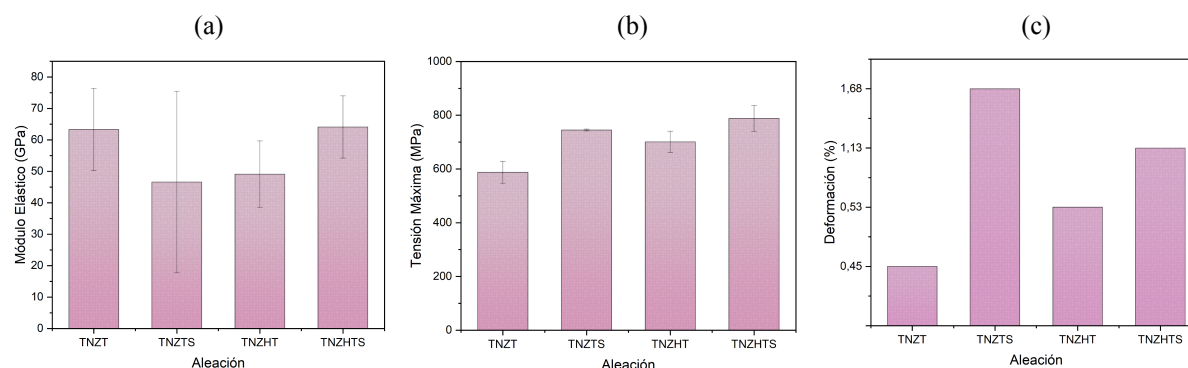


Figura 37. Gráficos de barras comparativos entre las 4 aleaciones de los valores de módulo elástico (a), tensión máxima (b) y porcentaje de deformación (c) obtenidos tras el ensayo de tracción

En la Figura 38a se presenta la correlación entre la resistencia máxima y el porcentaje de fase alfa (hexagonal). Se podría establecer una relación entre ambos parámetros dado que la presencia de titanio hexagonal en la aleación TNZT proporciona una diferencia significativa en el comportamiento mecánico del material. La adición de estaño o hafnio estabiliza la microestructura en fase β de forma parecida, a pesar de la similitud que presentan los valores de las aleaciones TNZTS, TNZHT y TNZHTS a medida que disminuye el porcentaje de fase alfa, hay una leve pérdida de resistencia mecánica.

De igual modo ocurre con el tamaño de grano medio (Figura 38b), la tensión máxima puede verse afectada por el tamaño de grano medio presente en la microestructura. Como se ha mencionado con anterioridad, el estaño y el hafnio como aleantes afinan el grano. Una diferencia notable de las dimensiones produce una disminución significativa en las propiedades mecánicas, mientras que las aleaciones TNZTS, TNZHT y TNZHTS presentan valores similares, la TNZT destaca por su elevado valor tanto en el tamaño de grano como en la resistencia máxima.

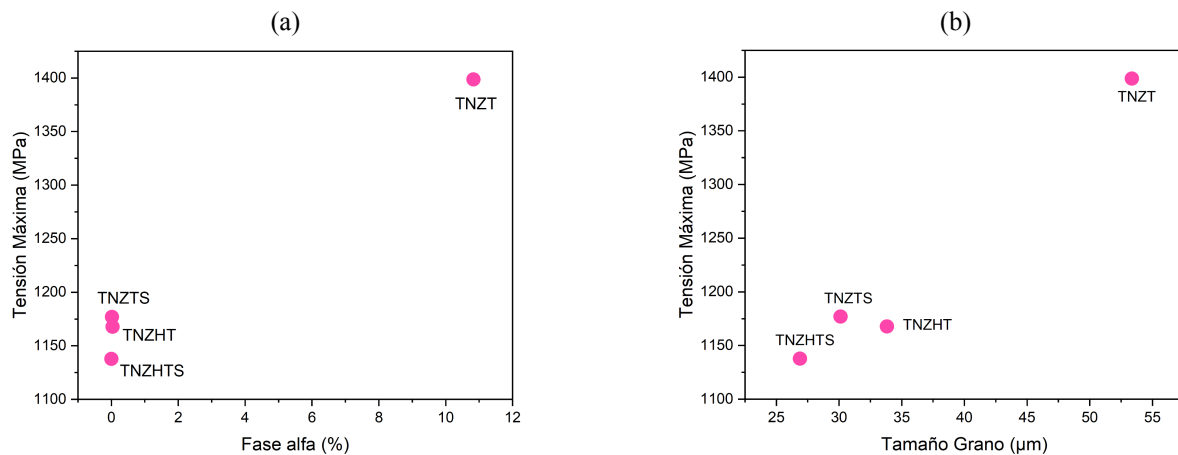


Figura 38. Gráfico de dispersión tensión-% fase alfa (a) y gráfico de dispersión tensión-tamaño de grano (μm)

La diferencia en el volumen de porosidad presente en los materiales no es destacable, pasando de alrededor de un 3% en la TNZT a un 5,2% en la TNZHT que es la que mayor porcentaje presenta. No obstante, un sutil aumento en este valor parece provocar una drástica caída en los valores de tensión máxima (Figura 39).

Parece ser que el porcentaje de fase- α altera el tamaño del grano como el grado de porosidad de los materiales. La relación que guardan estos tres parámetros microestructurales produce un efecto importante que queda manifestado en el comportamiento mecánico de las aleaciones.

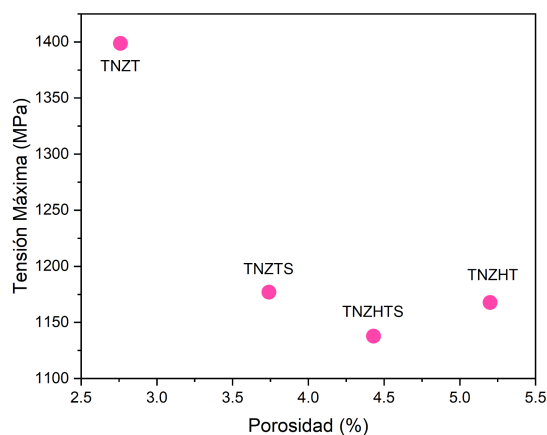


Figura 39. Gráfico de dispersión tensión-porosidad

El ensayo de corrosión por inmersión muestra una baja concentración de iones de los elementos aleantes en una solución salina a 37° (Tabla 24). La modificación en las composiciones de las aleaciones parece aumentar la concentración de titanio, niobio y circonio liberados al medio.

Por otro lado, los resultados recogidos en la Tabla 26 parecen indicar una ligera disminución de la velocidad de corrosión en función de la composición del material. La Figura 40 muestra como la adición de estaño y/o la modificación con hafnio aminoran, en términos de $\mu\text{g} / \text{L cm}^2 \text{ h}$, la velocidad de liberación de iones.

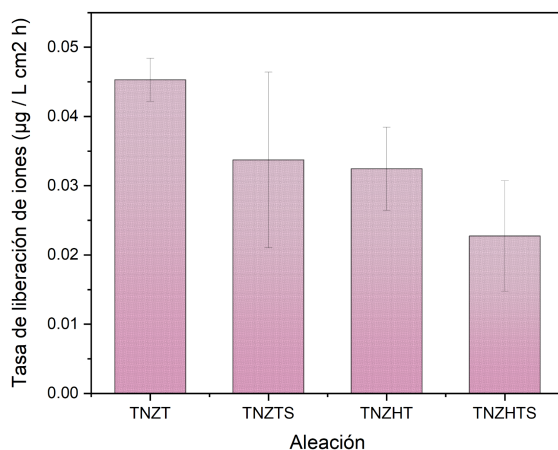


Figura 40. Tasa de liberación de iones de las cuatro aleaciones medida en $\mu\text{g} / \text{L cm}^2 \text{ h}$

En las polarizaciones potenciodinámicas, cuanto mayor es la corriente resultado de la polarización mayor es la tendencia del material a disolverse. La figura 41 muestra las 4 curvas de polarización correspondientes a cada una de las aleaciones de estudio en las que se puede identificar el ramal catódico y el anódico. Debido a la elevada concentración de titanio, el material presenta una capa pasiva, que al ser tan protectora permanece estable durante la exposición del material al medio. Es posible que la corriente registrada en la zona catódica corresponda a la reducción del medio.

A continuación del potencial y la corriente de corrosión se encuentra la zona anódica. En ella se muestra un comportamiento característico de una aleación de titanio, cuya capa pasiva mantiene bajas corrientes y para la que no se observan mayores fluctuaciones. Dicha corriente constante obedece a una reducida disolución de los aleantes en el medio con la aplicación de voltaje.

Los resaltos que presentan las curvas podrían ser debidos a una alteración en el medio de corrosión o, por ejemplo, en las aleaciones que presentan estaño podría deberse a que dicho elemento podría estar sufriendo algún tipo de reacción dada su reactividad. Sin embargo, para verificar dicha reactividad sería necesario realizar estudios complementarios que pudieran probar la existencia de dichas reacciones. Este tipo de análisis van más allá del alcance de este trabajo. No obstante, las variaciones son poco significativas y no demuestran que se esté produciendo una reacción real de los materiales en el medio.

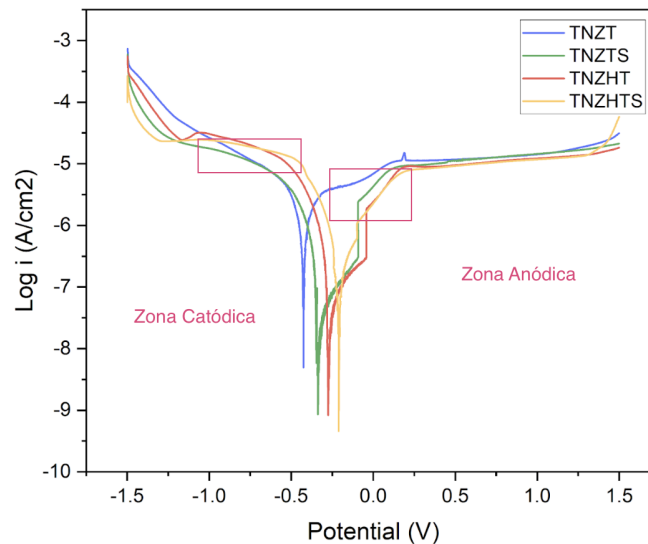


Figura 41. Curvas de polarización de las 4 aleaciones, señalando la zona anódica y la zona catódica

La adición de estaño o la modificación de cierta concentración de circonio por hafnio provoca un ligero desplazamiento del potencial de corrosión hacia la zona anódica lo cual implica que las aleaciones serán capaces de mantener la capa pasiva a potenciales más altos. A su vez, la corriente de corrosión baja respecto a las muestras sin alear, lo que implica una variación en la disolución del material en el medio. Los cambios producidos en la composición de las aleaciones favorecen la protección del material de acuerdo con los valores obtenidos de la corriente de corrosión, aunque, la corriente de la zona pasiva no presenta mayores cambios con la adición de estaño y hafnio.

Los resultados obtenidos en el ensayo de EIS corresponden a un circuito eléctrico de un material con una capa simple de óxido, comportamiento esperable en aleaciones con una gran cantidad de titanio. Los valores del exponente de la impedancia capacitiva, n , indican el grado de aproximación del circuito teórico al comportamiento real de la capa pasiva, considerando

el 1 como el ajuste ideal. El exponente de impedancia capacitiva presentado para ambas aleaciones (Tabla 28), indica una aproximación cercana a la ideal.

La R_s de ambas aleaciones se encuentra en un rango no muy amplio de entre 50 y 72 (Ω/cm^2). No obstante, los resultados de la aleación Ti-35Nb-4Zr-3Hf-5Ta-4Sn presentan una elevada disparidad. Por otro lado, los datos obtenidos para la R_1 presentan cierta concordancia con los obtenidos de las polarización potenciodinámicas pues la aleación base Ti-35Nb-7Zr-5Ta muestra una mayor transferencia de carga y una mayor densidad de corriente. Sin embargo, parece que las modificaciones composicionales no proporcionan una mejora frente a la corrosión teniendo en cuenta los valores de R_1 .

La capacidad, Q_1 , presenta valores que implican una baja polaridad de la capa dieléctrica. Ello implica la presencia de una capa pasiva de elevada compactación e impermeabilidad a los iones presentes en la interfase electrodo-electrolito. Dichos resultados podrían considerarse congruentes con los obtenidos en las polarizaciones potenciodinámicas. El comportamiento electroquímico de las aleaciones de estudio concuerda con el de aleaciones Ti-Nb, a su vez se observa que las impedancias y las polarizaciones corresponden a un sistema pasivo donde la capa se encuentra estable en el medio empleado (Herranz et al., 2015; Tamilselvi et al., 2007).

7. CONCLUSIONES

Se ha investigado el efecto de la adición de estaño y hafnio sobre la microestructura, las propiedades mecánicas y el comportamiento electroquímico de la aleación titanio- β , Ti-35Nb-7Zr-5Ta para aplicaciones biomédicas. A partir de los resultados experimentales se extraen las siguientes conclusiones:

1. Se necesita ajustar los parámetros de sinterización para obtener una mayor y más homogénea difusión del niobio.
2. La microestructura presentada por las aleaciones con adición de estaño y/o hafnio se basa fundamentalmente en una única fase β con una importante disminución en el tamaño de grano.
3. La variación composicional no presenta mejoras respecto al comportamiento mecánico bajo cargas de flexión, aumentando el módulo elástico y disminuyendo la resistencia a flexión y la deformación experimentada.
4. Las cuatro aleaciones presentan mejor comportamiento mecánico a flexión que a tracción.
5. El comportamiento mecánico de las aleaciones se ve afectado por el tamaño de grano y el grado de porosidad y, estos a su vez quedan determinados por el porcentaje de fase- α presente.
6. Los resultados de los ensayos mecánicos no son concluyentes siendo necesario cambiar el tipo de estadísticas, realizando el estudio con un mayor número de muestras para corroborar los resultados inicialmente obtenidos.
7. Los cambios producidos en la composición de las aleaciones favorecen la protección del material respecto a la corriente de corrosión. Sin embargo, la corriente de pasivación es la misma con muy pocos cambios.
8. El presente estudio demuestra una mejora a nivel microestructural y un comportamiento frente a la corrosión ligeramente superior por lo que la aleación TNZHTS supone una candidata potencial para seguir investigando. Sin embargo, estudios adicionales sobre el comportamiento mecánico, tribológico y de biocompatibilidad de la aleación facilitarán la identificación de su potencial global para aplicación biomédica.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (2003). Titanium and titanium alloys: Fundamentals applications (1.a ed.). Christoph Leyens and Manfred Peters. <https://books.google.com.pa/books?id=68mQLz7yJ8UC&printsec=frontcover#v=onepage&q&f=false>
- (2021). Neurotoxicidad por exposición a metales pesados: evidencias y cuestiones por resolver. *Revista de toxicología*, 38, 103-108. <http://rev.aetox.es/wp/wp-content/uploads/2021/12/vol-38.2-43-48.pdf>
- Báez, S., José Luis, Dario Yesid, Vázquez, C., & Anaya, H. A. (2004). La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) aplicada al estudio del mecanismo de la corrosión en caliente por sales fundidas. *Dyna*, 71(144), 0012-7353.
- Cordeiro, J. M., & Barão, V. A. R. (2017). Is there scientific evidence favoring the substitution of commercially pure titanium with titanium alloys for the manufacture of dental implants? *Materials Science and Engineering: C*, 71, 1201-1215. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.10.025>
- Datta, S., Mahfouf, M., Zhang, Q., Chattopadhyay, P. P., & Sultana, N. (2016). Imprecise knowledge based design and development of titanium alloys for prosthetic applications. *Journal of The Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 53, 350-365. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.08.039>
- De Lima Navarro, M. F., Michiardi, A., Castaño, O., & Planell, J. A. (2008). Biomaterials in orthopaedics. *Journal of the Royal Society Interface*, 5(27), 1137-1158. <https://doi.org/10.1098/rsif.2008.0151>
- Gamry Instruments. (2005). *Redefining Electrochemical Measurement: Electrochemical Impedance Spectroscopy Primer*.
- García, G. B. (2006). El vanadio, un elemento ambiguo. *Acta toxicológica argentina*, 14, 1851-3743. http://www.scielo.org.ar/scielo.php?pid=S1851-37432006000200002&script=sci_arttext&tlng=pt
- González, M. M., Gil, F. J., Manero, J. M., & Peña, J. L. (2011). Characterization of Two Ti-Nb-Hf-Zr Alloys Under Different Cold Rolling Conditions. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 20(4-5), 653-657. <https://doi.org/10.1007/s11665-011-9917-0>
- González, M. M., Peña, J. L., Gil, F. J., & Manero, J. M. (2014). Low modulus Ti-Nb-Hf alloy for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, 42, 691-695. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.06.010>
- Gu, S., Zhou, Z., & Min, N. (2022). Effects of Element (Al, Mo, Sn and Fe) Doping on Phase Structure and Mechanical Properties of the Ti-Nb-Based Alloys. *Metals*, 12(8), 1249. <https://doi.org/10.3390/met12081249>
- Guo, S., Chu, A., Wu, H., Cai, C., & Qu, X. (2014). Effect of sintering processing on microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn alloy for biomedical applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 597, 211-216. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.087>

- Hanada, S., Masahashi, N., & Jung, T. K. (2013). Effect of stress-induced α'' martensite on Young's modulus of β Ti-33.6Nb-4Sn alloy. *Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 588, 403-410. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.09.053>
- Hao, Y., Li, S., Sun, S. S., & Yang, R. (2006). Effect of Zr and Sn on Young's modulus and superelasticity of Ti-Nb-based alloys. *Materials Science and Engineering:A*, 441(1-2), 112-118. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.09.051>
- Hao, Y., Li, S., Sun, S. S., Zheng, C., & Yang, R. (2007). Elastic deformation behaviour of Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn for biomedical applications. *Acta Biomaterialia*, 3(2), 277-286. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2006.11.002>
- Hernán Mesa Grajales, D. (2010). Principios y aplicaciones de la técnica de difracción de electrones retro-proyectados (EBSD, Electron Back-Scattering diffraction). *Informador Técnico (Colombia)*, 74, 64-74.
- Herranz-Diez, C., Gil, F. J., Guillem-Marti, J., & Manero, J. M. (2015). Mechanical and physicochemical characterization along with biological interactions of a new Ti25Nb21Hf alloy for bone tissue engineering. *Journal of Biomaterials Applications*, 30(2), 171-181. <https://doi.org/10.1177/0885328215577524>
- ISO 8407:1991. (s. f.). ISO. <https://www.iso.org/standard/15576.html>
- Kuroda, D., Niinomi, M., Morinaga, M., Kato, Y., & Yashiro, T. (1998). Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials. *Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 243(1-2), 244-249. [https://doi.org/10.1016/s0921-5093\(97\)00808-3](https://doi.org/10.1016/s0921-5093(97)00808-3)
- Kurtz, S. M., Ong, K. L., Lau, E., Mowat, F., & Halpern, M. T. (2007). Projections of Primary and Revision Hip and Knee Arthroplasty in the United States from 2005 to 2030. *Journal of Bone and Joint Surgery, American Volume*, 89(4), 780-785. <https://doi.org/10.2106/jbjs.f.00222>
- Lario, J., Poler, R., & Amigó, V. (2023). Powder Metallurgy: A New Path for Advanced Titanium Alloys in the EU Medical Device Supply Chain. *Metals*, 13(2), 372. <https://doi.org/10.3390/met13020372>
- Lario, J., Vicente, Á. M., & Amigó, V. (2021). Evolution of the Microstructure and Mechanical Properties of a Ti35Nb2Sn Alloy Post-Processed by Hot Isostatic Pressing for Biomedical Applications. *Metals*, 11(7), 1027. <https://doi.org/10.3390/met11071027>
- 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. <https://doi.org/10.3390/ma7031709>
- Lucía, I. S. (2023). La esperanza de vida aumenta en España a un ritmo de 10 horas por día. *Instituto Santalucía*. <https://institutosantalucia.es/longevidad-aumento-de-la-esperanza-de-vida/>
- Mishnaevsky, L., Levashov, E. A., Valiev, R. Z., Segurado, J., Sabirov, I., Enikeev, N. A., Prokoshkin, S., Solov'yov, A. V., Korotitskiy, A., Gutmanas, E. Y., Gotman, I., Rabkin, E., Psakh'e, S. G., Dluhoš, L., Seefeldt, M., & Smolin, A. Y. (2014). Nanostructured titanium-based materials for medical

- implants: Modeling and development. *Materials Science and Engineering R*, 81, 1-19. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.04.002>
- Mjöberg, B., Hellquist, E., Mallmin, H., & Lindh, U. (1997). Aluminum, Alzheimer's disease and bone fragility. *Acta Orthopaedica Scandinavica*, 68(6), 511-514. <https://doi.org/10.3109/17453679708999016>
- Mohammed, M. T., Fan, P., Geetha, M., & Siddiquee, A. N. (2015). Microstructure, mechanical properties and electrochemical behavior of a novel biomedical titanium alloy subjected to thermo-mechanical processing including aging. *Journal of Alloys and Compounds*, 634, 272-280. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.095>
- Niinomi, M. (2010). Trend and present state of titanium alloys with body centered structure for biomedical applications. *Tetsu-To-Hagane/Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*, 96(11), 661-670.
- Niinomi, M., & Nakai, M. (2011). Titanium-Based Biomaterials for Preventing Stress Shielding between Implant Devices and Bone. *International Journal of Biomaterials*, 2011, 1-10. <https://doi.org/10.1155/2011/836587>
- Okazaki, Y., Rao, S., Ito, Y., & Tateishi, T. (1998). Corrosion resistance, mechanical properties, corrosion fatigue strength and cytocompatibility of new Ti alloys without Al and V. *Biomaterials*, 19(13), 1197-1215. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(97\)00235-4](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(97)00235-4)
- Pesode, P., & Barve, S. (2023). A review—metastable β titanium alloy for biomedical applications. *Journal of Engineering and Applied Science*, 70(1). <https://doi.org/10.1186/s44147-023-00196-7>
- Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. (s. f.). <https://www.astm.org/g0031-72r04.html>
- Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, Ceramic Tiles, and Glass Tiles. (s. f.). <https://www.astm.org/c0373-14.html>
- Tamilselvi, S., Murugaraj, R., & Rajendran, N. (2007). Electrochemical impedance spectroscopic studies of titanium and its alloys in saline medium. *Materials and Corrosion-werkstoffe Und Korrosion*, 58(2), 113-120. <https://doi.org/10.1002/maco.200603979>
- Tanji, A., Fan, X., Sakidja, R., K. Liaw, P., & Hermawan, H. (2022). Niobium addition improves the corrosion resistance of TiHfZrNbx high-entropy alloys in Hanks' solution. *Electrochimica Acta*, 424.
- Yang, R., Rahman, K. S., Rakhymberdiyev, A., Dye, D., & Vorontsov, V. (2019). Mechanical behaviour of Ti-Nb-Hf alloys. *Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 740-741, 398-409. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.10.019>
- Zaffe, D., Bertoldi, C., & Consolo, U. (2004). Accumulation of aluminium in lamellar bone after implantation of titanium plates, Ti-6Al-4V screws, hydroxyapatite granules. *Biomaterials*, 25(17), 3837-3844. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.10.020>

Zhang, L., & Chen, L. (2019). A Review on Biomedical Titanium Alloys: Recent Progress and Prospect. *Advanced Engineering Materials*, 21(4), 1801215. <https://doi.org/10.1002/adem.201801215>

DOCUMENTO 2.
PRESUPUESTO

1. CUADRO DE PRECIOS UNITARIOS

Tabla 29. Cuadro de precios unitarios de mano de obra

CUADRO DE PRECIOS UNITARIO DE MANO DE OBRA			
Código	Denominación	Unidad	Precio (€/ud.)
MO01	Tutor de proyecto	h	55,50
MO02	Cotutor de proyecto	h	41,30
MO03	Ingeniero Junior	h	16,50
MO04	Técnico de laboratorio	h	24,99

Tabla 30. Cuadro de precios unitarios de materiales

CUADRO DE PRECIOS UNITARIO DE MATERIALES			
Código	Denominación	Unidad	Precio (€/ud.)
MAT01	Titanio en polvo	kg	80
MAT02	Niobio en polvo	kg	778
MAT03	Circonio en polvo	kg	400
MAT04	Tántalo en polvo	kg	880
MAT05	Estaño en polvo	kg	79,78
MAT06	Hafnio en polvo	kg	1860
MAT07	Recipientes de plástico	ud.	0,42
MAT08	Bolas de acero	kg	11,00
MAT09	Estearato de zinc	kg	58,23
MAT10	Parafilm	ud.	46,46
MAT11	Agua destilada	l	0,60
MAT12	Etanol	l	17,96
MAT13	Caja disco de diamante	ud.	320,29
MAT14	Esmalte negro	ud.	1,75
MAT15	Rotulador blanco	ud.	3,25

CUADRO DE PRECIOS UNITARIO DE MATERIALES			
Código	Denominación	Unidad	Precio (€/ud.)
MAT16	Pegatinas de referencia	ud.	0,1
MAT17	Resina Condufast	kg	90,00
MAT18	Resina Clarofast	kg	85,75
MAT19	Papel de lija 80 mallas	ud.	0,67
MAT20	Papel de lija 220 mallas	ud.	3,00
MAT21	Papel de lija 500 mallas	ud.	3,20
MAT22	Papel de lija 1000 mallas	ud.	3,49
MAT23	Disco MD-Largo	ud.	31,15
MAT24	Disco MD-Nap	ud.	20,00
MAT25	Disco MD-Chen	ud.	32,00
MAT26	Solución de diamante 9 micras	l	239,2
MAT27	Pasta de diamante 1 micra	l	301,57
MAT28	Aceite lubricante	l	25,80
MAT29	Suspensión sílica	l	78,65
MAT30	Agua oxigenada	l	5,54
MAT31	NaCl	kg	17,40
MAT32	KCl	kg	22,42
MAT33	CaCl ₂	kg	43,46
MAT34	Lactato	l	112,18
MAT35	Pipeta	ud.	22,63
MAT36	Placa petri	ud.	0,45
MAT37	Caja de guantes latex	ud.	4,40

Tabla 31. Cuadro de precios unitarios de equipo y software

CUADRO DE PRECIOS UNITARIO DE EQUIPO Y SOFTWARE						
Código	Denominación	Unidad	Precio (€/ud.)	Vida útil (años)	h/año	€/h
EQ01	Equipo Arquímedes	ud.	680,00	3	1800	0,13
EQ02	Equipo Sonelastic	ud.	7860,00	3	1800	1,46
EQ03	Máscara corrosión	ud.	240,00	4	1800	0,03
EQ04	Electrodo Ag/AgCl	ud.	389,00	5	1800	0,04
EQ05	Contraelectrodo platino	ud.	485,00	5	1800	0,05
EQ06	Lámpara halógena	ud.	25,00	0,5	1500	0,03
SW01	MAUD (código abierto)	ud.	0	6	1600	0
SW02	Aztec de Oxford Instruments Ltda.	ud.	12000	4	1600	1,86
SW03	Nova (código abierto)	ud.	0	4	1800	0
SW04	Origin	ud.	140,00	4	1800	0,02

Tabla 32. Cuadro de precios unitarios de maquinaria

CUADRO DE PRECIOS UNITARIO DE MAQUINARIA						
Código	Denominación	Unidad	Precio (€/ud.)	Vida útil (años)	h/año	€/h
MAQ01	Caja de guantes GP [Campus] Jacomex	ud.	15422,00	8	1600	1,20
MAQ02	Báscula de precisión Kern	ud.	1410,00	5	1800	0,16
MAQ03	Túrbula Inversina Bioengineering	ud.	6900	8	1800	0,48
MAQ04	Prensa hidráulica WPP 50 de Metallkraft	ud.	8840,00	5	1600	1,11
MAQ05	Matriz flotante 30x12	ud.	2400,00	3	1800	0,44
MAQ06	Pie de rey	ud.	65,00	3	1500	0,01
MAQ07	Horno tubular de alto vacío Carbolite HVT	ud.	689000	5	1200	114,83

CUADRO DE PRECIOS UNITARIO DE MAQUINARIA

Código	Denominación	Unidad	Precio (€/ud.)	Vida útil (años)	h/año	€/h
MAQ08	Máquina de ensayos Shimadzu Autograph	ud.	52000,00	5	1600	6,50
MAQ09	Ustillajes para flexión	ud.	283,00	3	1600	0,06
MAQ10	Ustillajes para microtracción	ud.	640,00	3	1600	0,13
MAQ11	Taladradora-fresadora OPTIMUM	ud.	5440,00	5	1200	0,91
MAQ12	Cortadora Accutom-10	ud.	23500,00	5	1800	2,61
MAQ13	Embutidora CitoPress-1	ud.	18970,00	5	1600	2,37
MAQ14	Desbastadora LaboPol-25	ud.	18900,00	5	1600	2,36
MAQ15	Pulidora LaboPol-5 + dosificador	ud.	28300,00	5	1600	3,54
MAQ16	Ultrasonidos	ud.	2100,00	3	1600	0,44
MAQ17	Pulidora VibroMet-2	ud.	19830,00	5	1600	2,48
MAQ18	Difractómetro de rayos x Phaser 2D	ud.	59500,00	5	1800	6,61
MAQ19	Microscopio óptico Nikon	ud.	66400,00	5	1800	7,38
MAQ20	Microscopio electrónico de barrido de emisión de campos	ud.	265000	10	1600	16,56
MAQ21	Detector de energías dispersivas de rayos x	ud.	78540	5	1600	9,82
MAQ22	pHmetro	ud.	328,14	5	1500	0,04
MAQ23	Potenciostato AUTOLAB	ud.	19470,00	5	1800	2,16
MAQ24	Termostato	ud.	130	3	1500	0,03
MAQ25	Plancha	ud.	4560,00	5	1600	0,57

2. CUADRO DE PRECIOS DESCOMPUESTOS

Tabla 33. Cuadro de precios descompuestos Capítulo 01

CAPÍTULO 01. FABRICACIÓN DE LOS MATERIALES					
01.01. Selección de los polvos (ud.)					
Código	Descripción	Unidad	Precio (€/ud.)	Cantidad	Precio (€)
MO01	Tutor de proyecto	h	55,50	2	111,00
MO02	Cotutor de proyecto	h	41,30	2	82,60
MO03	Ingeniero Junior	h	16,50	2	33,00
<i>Precio total por ud.</i>					226,60 €
01.02. Mezclado y compactación de los polvos (ud.)					
Código	Descripción	Unidad	Precio (€/ud.)	Cantidad	Precio (€)
MO01	Tutor de proyecto	h	55,50	2	111,00
MO02	Cotutor de proyecto	h	41,30	1	41,30
MO03	Ingeniero Junior	h	16,50	12	198,00
MO04	Técnico de laboratorio	h	24,99	10	249,90
MAT01	Titanio en polvo	kg	80	0,20	16,00
MAT02	Niobio en polvo	kg	778	0,15	116,7
MAT03	Circonio en polvo	kg	400	0,03	12,00
MAT04	Tántalo en polvo	kg	880	0,015	13,20
MAT05	Estaño en polvo	kg	79,78	0,03	2,39
MAT06	Hafnio en polvo	kg	1860	0,02	37,20
MAT07	Recipientes de plástico	ud.	0,42	4	1,68
MAT08	Bolas de acero	kg	11,00	0,049	0,54
MAT09	Estearato de zinc	kg	58,23	0,25	14,56
MAT10	Parafilm	ud.	46,46	0,1	4,65
MAT37	Caja de guantes latex	ud.	4,40	0,2	0,88

CAPÍTULO 01. FABRICACIÓN DE LOS MATERIALES

01.02. Mezclado y compactación de los polvos (ud.)

Código	Descripción	Unidad	Precio (€/ud.)	Cantidad	Precio (€)
MAQ01	Caja de guantes GP [Campus] Jacomex	h	1,20	6	7,2
MAQ02	Báscula de precisión Kern	h	0,16	1,5	0,24
MAQ03	Túrbula Inversina Bioengineering	h	0,48	0,6	0,29
MAQ04	Prensa hidráulica WPP 50 de Metallkraft	h	1,11	10	11,10
MAQ05	Matriz flotante 30x12	h	0,44	10	4,40
MAQ06	Pie de rey	h	0,01	12	0,12
<i>Precio total por ud.</i>					843,35 €

01.03. Sinterizado de los compactos (ud.)

Código	Descripción	Unidad	Precio (€/ud.)	Cantidad	Precio (€)
MO01	Tutor de proyecto	h	55,50	3	166,50
MO02	Cotutor de proyecto	h	41,30	1	41,30
MO03	Ingeniero Junior	h	16,50	12	198,00
MO04	Técnico de laboratorio	h	24,99	10	249,90
EQ02	Equipo Sonelastic	h	1,46	6	8,76
MAQ07	Horno tubular de alto vacío Carbolite HVT	h	114,83	24	2755,92
EQ01	Equipo Arquímedes	h	0,13	9	1,17
<i>Precio total por ud.</i>					3421,55 €
<i>COSTE TOTAL CAPÍTULO 01</i>					4491,50 €

Tabla 34. Cuadro de precios descompuestos Capítulo 02

CAPÍTULO 02. PREPARACIÓN METALGRÁFICA					
02.01. Preparación metalográfica (ud.)					
Código	Descripción	Unidad	Precio (€/ud.)	Cantidad	Precio (€)
MO01	Tutor de proyecto	h	55,50	3	166,50
MO02	Cotutor de proyecto	h	41,30	1	41,30
MO03	Ingeniero Junior	h	16,50	23	379,50
MO04	Técnico de laboratorio	h	24,99	33	824,67
MAT11	Agua destilada	l	0,6	1,5	0,9
MAT12	Etanol	l	17,96	0,5	8,98
MAT17	Resina Condufast	kg	90	0,095	8,55
MAT18	Resina Clarofast	kg	85,75	0,05	4,28
MAT19	Papel de lija 80 mallas	ud.	0,67	1	0,67
MAT20	Papel de lija 220 mallas	ud.	3,00	1	3,00
MAT21	Papel de lija 500 mallas	ud.	3,20	1	3,20
MAT22	Papel de lija 1000 mallas	ud.	3,49	1	3,49
MAT23	Disco MD-Largo	ud.	31,15	1	31,15
MAT24	Disco MD-Nap	ud.	20,00	1	20,00
MAT25	Disco MD-Chen	ud.	32,00	1	32,00
MAT26	Solución de diamante 9 micras	l	239,2	0,02	4,78
MAT27	Pasta de diamante 1 micra	l	301,57	0,02	6,03
MAT28	Aceite lubricante	l	25,80	0,02	0,52
MAT29	Suspensión sílica	l	78,65	0,36	28,31
MAT30	Agua oxigenada	l	5,54	0,04	0,22
MAT35	Pipeta	ud.	22,63	2	45,26
MAQ13	Embutidora CitoPress-1	h	2,37	11,5	27,26
MAQ14	Desbastadora LaboPol-25	h	2,36	26,5	62,54

CAPÍTULO 02. PREPARACIÓN METALGRÁFICA

02.01. Preparación metalográfica (ud.)

Código	Descripción	Unidad	Precio (€/ud.)	Cantidad	Precio (€)
MAQ15	Pulidora LaboPol-5 + dosificador	h	3,54	13	46,02
MAQ16	Ultrasonidos	h	0,44	4	1,76
MAQ17	Pulidora VibroMet-2	h	2,48	12	29,76
<i>Precio total por ud.</i>					1780,65 €
COSTE TOTAL CAPÍTULO 02					1780,65 €

Tabla 35. Cuadro de precios descompuestos Capítulo 03

CAPÍTULO 03. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

03.01. Análisis Flexión a 4 puntos (ud.)

Código	Descripción	Unidad	Precio (€/ud.)	Cantidad	Precio (€)
MO01	Tutor de proyecto	h	55,50	2,5	138,75
MO02	Cotutor de proyecto	h	41,30	1	41,30
MO03	Ingeniero Junior	h	16,50	24	396,00
MO04	Técnico de laboratorio	h	24,99	8	199,92
MAT16	Pegatinas de referencia	ud.	0,1	12	1,20
MAQ08	Máquina de ensayos Shimadzu Autograph	h	6,50	10	65,00
MAQ09	Utillajes para flexión	h	0,06	10	0,60
<i>Precio total por ud.</i>					842,77 €

03.02. Análisis Microtracción (ud.)

Código	Descripción	Unidad	Precio (€/ud.)	Cantidad	Precio (€)
MO01	Tutor de proyecto	h	55,50	2	111
MO02	Cotutor de proyecto	h	41,30	1	41,30

CAPÍTULO 03. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA**03.02. Análisis Microtracción (ud.)**

Código	Descripción	Unidad	Precio (€/ud.)	Cantidad	Precio (€)
MO03	Ingeniero Junior	h	16,50	20	330,00
MO04	Técnico de laboratorio	h	24,99	10	249,90
MAT13	Caja disco de diamante	ud.	320,29	0,2	64,06
MAT14	Esmalte negro	ud.	1,75	0,1	0,18
MAT15	Rotulador blanco	ud.	3,25	0,2	0,65
MAQ06	Pie de rey	h	0,01	10	0,1
MAQ08	Máquina de ensayos Shimadzu Autograph	h	6,50	16	104
MAQ10	Ustillajes para microtracción	h	0,13	16	2,08
MAQ11	Taladradora-fresadora OPTIMUM	h	0,91	4,50	4,09
MAQ12	Cortadora Accutom-10	h	2,61	7,5	19,58

Precio total por ud. **926,94 €**

COSTE TOTAL CAPÍTULO 03 **1769,71 €**

Tabla 36. Cuadro de precios descompuestos Capítulo 04

CAPÍTULO 04. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL					
04.01. Análisis por DRX (ud.)					
Código	Descripción	Unidad	Precio (€/ ud.)	Cantidad	Precio (€)
MO01	Tutor de proyecto	h	55,50	1	55,50
MO02	Cotutor de proyecto	h	41,30	4	165,20
MO03	Ingeniero Junior	h	16,50	23	379,5
MO04	Técnico de laboratorio	h	24,99	19	474,81
MAT11	Agua destilada	l	0,6	0,04	0,024
MAT12	Etanol	l	17,96	0,03	0,54
SW01	MAUD	h	0	5	0
MAQ16	Ultrasonidos	h	0,44	3	1,32
MAQ18	Difractómetro de rayos x Phaser 2D	h	6,61	13	85,93
<i>Precio total por ud.</i>					<i>1162,82 €</i>
04.02. Análisis por Microscopía Óptica (ud.)					
Código	Descripción	Unidad	Precio (€/ ud.)	Cantidad	Precio (€)
MO01	Tutor de proyecto	h	55,50	3	166,50
MO02	Cotutor de proyecto	h	41,30	4	165,20
MO03	Ingeniero Junior	h	16,50	8	132,00
MO04	Técnico de laboratorio	h	24,99	5	124,95
MAT11	Agua destilada	l	0,6	0,05	0,03
MAT12	Etanol	l	17,96	0,03	0,54
MAQ16	Ultrasonidos	h	0,44	4	1,76
MAQ19	Microscopio óptico Nikon	h	7,38	5	36,90
<i>Precio total por ud.</i>					<i>627,78 €</i>

CAPÍTULO 04. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

04.03. Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (ud.)

Código	Descripción	Unidad	Precio (€/ ud.)	Cantidad	Precio (€)
MO01	Tutor de proyecto	h	55,50	2	111,00
MO02	Cotutor de proyecto	h	41,30	4	165,20
MO03	Ingeniero Junior	h	16,50	13	214,50
MO04	Técnico de laboratorio	h	24,99	16	399,84
MAT11	Agua destilada	l	0,6	0,02	0,012
MAT12	Etanol	l	17,96	0,03	0,54
SW02	Aztec de Oxford Instruments Ltda.	h	1,86	22	40,92
MAQ20	Microscopio electrónico de barrido de emisión de campos	h	16,56	24	397,44
<i>Precio total por h</i>					1329,45 €

04.04. Análisis por EBSD (h)

Código	Descripción	Unidad	Precio (€/ ud.)	Cantidad	Precio (€)
MO01	Tutor de proyecto	h	55,50	2	111
MO02	Cotutor de proyecto	h	41,30	4	165,20
MO03	Ingeniero Junior	h	16,50	22	363,00
MO04	Técnico de laboratorio	h	24,99	24,5	612,26
MAT11	Agua destilada	l	0,6	0,05	0,03
MAT12	Etanol	l	17,96	0,05	0,90
SW02	Aztec de Oxford Instruments Ltda.	h	1,86	10	18,60
MAQ20	Microscopio electrónico de barrido de emisión de campos	h	16,56	10	165,60
MAQ21	Detector de energías dispersivas de rayos x	h	9,82	10	98,20
<i>Precio total por h</i>					1534,79 €
COSTE TOTAL CAPÍTULO 04					4654,95 €

Tabla 37. Cuadro de precios descompuestos Capítulo 05

CAPÍTULO 05. CARACTERIZACIÓN FRENTE A CORROSIÓN					
05.01. Análisis Corrosión por Inmersión (ud.)					
Código	Descripción	Unidad	Precio (€/ ud.)	Cantidad	Precio (€)
MO01	Tutor de proyecto	h	55,50	1	55,50
MO02	Cotutor de proyecto	h	41,30	1	41,30
MO03	Ingeniero Junior	h	16,50	6	99,00
MO04	Técnico de laboratorio	h	24,99	8	199,92
MAT07	Recipientes de plástico	ud.	0,42	12	5,04
MAT31	NaCl	kg	17,40	0,025	0,44
MAT32	KCl	kg	22,42	0,015	0,34
MAT33	CaCl ₂	kg	43,46	0,005	0,22
MAT34	Lactato	l	112,18	0,02	2,24
<i>Precio total por ud.</i>					404,00 €
05.02. Análisis Corrosión Electroquímica (ud.)					
Código	Descripción	Unidad	Precio (€/ ud.)	Cantidad	Precio (€)
MO01	Tutor de proyecto	h	55,50	3	166,50
MO02	Cotutor de proyecto	h	41,30	1	41,30
MO03	Ingeniero Junior	h	16,50	20	330,00
MO04	Técnico de laboratorio	h	24,99	25	624,75
MAT11	Agua destilada	l	0,60	0,05	0,03
MAT12	Etanol	l	17,96	0,035	0,63
MAT31	NaCl	kg	17,40	12	208,80
MAT32	KCl	kg	22,42	0,025	0,56
MAT33	CaCl ₂	kg	43,46	0,015	0,65
CAPÍTULO 05. CARACTERIZACIÓN FRENTE A CORROSIÓN					

05.02. Análisis Corrosión Electroquímica (ud.)

Código	Descripción	Unidad	Precio (€/ ud.)	Cantidad	Precio (€)
MAT34	Lactato	l	112,18	0,005	0,56
EQ03	Máscara corrosión	h	0,03	25	0,75
EQ04	Electrodo Ag/AgCl	h	0,04	25	1
EQ05	Contraelectrodo platino	h	0,05	25	1,25
EQ06	Lámpara halógena	h	0,03	25	0,75
SW03	Nova	h	0	33	0
SW04	Origin	h	0,02	28	0,56
MAQ22	pHmetro	h	0,04	1	0,04
MAQ23	Potenciostato AUTOLAB	h	2,16	25	54,00
MAQ24	Termostato	h	0,03	25	0,75
MAQ25	Plancha	h	0,57	4	2,28

Precio total por ud. 1435,16 €

COSTE TOTAL CAPÍTULO 05 1839,16 €

3. PRESUPUESTO TOTAL

CAPÍTULO	IMPORTE
Capítulo 01. Fabricación de los materiales	4491,50 €
Capítulo 02. Preparación metalográfica	1780,65 €
Capítulo 03. Caracterización mecánica	1769,71 €
Capítulo 04. Caracterización microestructural	4654,95 €
Capítulo 05. Caracterización frente a corrosión	1836,16 €
<i>Presupuesto de ejecución material</i>	<i>14535,97 €</i>
Gastos Generales (13%)	1889,68 €
Beneficio Industrial (6%)	872,16 €
<i>Suma</i>	<i>17297,80 €</i>
IVA (21%)	3632,54 €
<i>Presupuesto de ejecución por contrata</i>	<i>20930,34 €</i>