



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



MÁSTER UNIVERSITARIO EN SEGURIDAD INDUSTRIAL Y MEDIO AMBIENTE

**Análisis del efecto de adiciones de
Ag y Cu en el comportamiento
mecánico y electroquímico de
aleaciones de Ti-Nb obtenidas por
pulvimetalurgia**

TESIS FINAL DE MÁSTER

**AUTORA:
Esther Gil García**

**DIRECTORES:
Dra. Anna Igual Muñoz
Dr. Vicente Amigó Borrás**

Valencia, Septiembre 2015

ÍNDICE

1.- MOTIVACIÓN	1
2.- OBJETIVOS	3
3.- ANTECEDENTES	4
3.1.- Caracterización del titanio y sus aleaciones	4
3.2.- El titanio como biomaterial.....	7
3.3.- Las aleaciones Ti-Nb	11
3.4.- Corrosión	15
3.4.1.- Aspectos básicos.....	15
3.4.2.- Disolución pasiva.....	16
4.- PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	18
4.1.- Fase I: Pulvimetalurgia convencional.....	19
4.1.1.- Etapa 1. Selección de la aleación y obtención de la mezcla	20
4.1.2.- Etapa 2. Compactación	22
4.1.3.- Etapa 3. Sinterización.....	23
4.2.- Fase II: Caracterización microestructural y mecánica.....	26
4.2.1.- Etapa 1. Ensayo de Arquímedes	27
4.2.2.- Etapa 2. Ultrasonidos	29
4.2.3.- Etapa 3. Ensayo de flexión a 3 puntos	30
4.2.4.- Etapa 4. Cortes de la probeta de flexión.....	31
4.2.5.- Etapa 5. Dureza.....	32
4.2.6.- Etapa 6. Preparación metalográfica.....	33
4.2.7.- Etapa 7 Microscopía óptica (MO)	35
4.2.8.- Etapa 8 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	35
4.2.9.- Etapa 9 Difracción de rayos X (DRX)	36
4.3.- Fase III: Caracterización electroquímica.....	37
4.3.1.- Etapa 1. Selección de las condiciones de ensayo	38
4.3.2.- Etapa 2. Ensayo de potencial a circuito abierto (OCP).....	39
4.3.3.- Etapa 3. Obtención de las curvas potenciodinámicas	39
4.3.4.- Etapa 4. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	40
5.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	44
5.1.- Material	44
5.1.1.- Obtención del polvo por mezcla elemental	44
5.1.2.- Compactación.....	45
5.1.3.- Sinterización	46
5.2.- Caracterización mecánica y metalográfica	47

5.2.1.- Ensayo de Arquímedes	47
5.2.2.- Ultrasonidos.....	47
5.2.3.- Ensayo de flexión a 3 puntos.....	48
5.2.4.- Cortes de la probeta de flexión.....	49
5.2.5.- Dureza	49
5.2.6.- Preparación metalográfica.....	50
5.2.7.- Microscopía óptica (MO).....	51
5.2.8.- Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	51
5.2.9.- Difracción de rayos X (DRX).....	52
5.3.- Caracterización electroquímica.....	53
5.3.1.- Montaje experimental	53
5.3.2.- Software utilizado	54
6.- RESULTADOS	55
6.1.- Pulvimetalurgia	55
6.1.1.- Compactación.....	55
6.1.2.- Sinterización	56
6.2.- Caracterización mecánica y microestructural.....	58
6.2.1.- Ensayo de Arquímedes	58
6.2.2.- Ultrasonidos.....	61
6.2.3.- Ensayos de flexión a 3 puntos.....	61
6.2.4.- Dureza	62
6.2.5.- Microscopía óptica (MO).....	63
6.2.6.- Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	63
6.2.7.- Difracción de rayos X.....	69
6.3.- Caracterización electroquímica.....	70
6.3.1.- Potencial a circuito abierto (OCP).....	70
6.3.2.- Curvas potenciodinámicas.....	71
6.3.3.- Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	73
7.- DISCUSIÓN	77
8.- CONCLUSIONES	89
9.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91
10.- DIFUSIÓN Y COMUNICACIONES	98

1.- MOTIVACIÓN

El titanio es un elemento que está aumentando mucho su demanda durante el siglo XIX, ya no tanto debido a su volumen de producción, sino más bien debido a que pocos materiales pueden competir con él en propiedades.

Aunque el titanio presenta buenas propiedades para implantología, su módulo elástico es alto en comparación al del hueso cortical, aunque esta diferencia es menor que la de otros materiales tradicionales. Debido a esta diferencia aparecen problemas de apantallamiento de tensiones. Para tratar de minimizar este tipo de problemas se utilizan materiales con módulo elástico mucho más bajos. Una buena opción es la utilización de aleaciones de titanio con microestructura tipo β . Este tipo de microestructura presenta un módulo elástico menor y minimiza los problemas de apantallamiento de tensiones y su consecuente reabsorción del hueso. Además presentan otras propiedades como una buena resistencia mecánica junto a una excelente resistencia frente a la corrosión.

Para conseguir la microestructura tipo β se utilizan elementos de aleación que estabilizan la fase β a temperatura ambiente. El Nb, Mo o Ta son los elementos betágenos más utilizados comercialmente. El problema es que estos elementos presentan mayor peso que el titanio y tienen carácter refractario que, unido a que se utilizan en altos porcentajes, dificultan mucho el procesamiento de las aleaciones.

El niobio es uno de los elementos betágenos que tiene más aceptación debido a los buenos resultados que se obtienen, por lo que ha sido elegido para este estudio. Las aleaciones obtenidas utilizando este elemento presentan buenas propiedades mecánicas y un módulo elástico más bajo que el que presenta el Ti (C.P.) o las aleaciones de Ti-6Al-4V.

Sin embargo, también existen inconvenientes ya que aparecen problemas de infecciones debido a las prótesis. Existen estudios que reflejan

que la liberación de pequeñas cantidades de los elementos aleantes puede causar efectos citotóxicos en el cuerpo humano y producir reacciones adversas cuando se presentan módulos elásticos que son incompatibles con el hueso. Esto también puede causar apantallamientos de tensiones entre el implante y el hueso, causando una reabsorción del hueso y por lo tanto fallos prematuros en el implante.

Este tipo de aleaciones suelen ser procesadas mediante técnicas de fusión pero la alta reactividad del titanio unido al carácter refractario del niobio y su incorporación en altos porcentajes dificulta mucho el procesado y resulta costosa. Como alternativa, se plantea la utilización del procesado mediante pulvimetalurgia convencional, que consiste en la mezcla elemental de polvos. Se consiguen piezas casi acabadas eliminando etapas de mecanizado posteriores, pudiendo controlar de forma precisa las propiedades finales del material y siendo el procesado mucho más sencillo y aplicable con el entramado industrial actual. Aunque esta técnica presenta problemas también ya que al utilizar mezcla elemental de polvos, todos los procesos de difusión se realizan en estado sólido, por lo que es complicado obtener la homogeneidad microestructural. También hay que tener en cuenta la influencia de la porosidad en las propiedades de las aleaciones obtenidas

Con el objetivo de mejorar aún más las propiedades las aleaciones Ti-Nb con altos porcentajes de niobio se utiliza pequeñas cantidades de otros elementos de aleación que mejoran algunas características específicas, como Nb, Ta, Zr, Mo, Pt, Sn, etc. Para este estudio, se va a trabajar con 2 elementos, Ag y Cu que también estabilizan la fase β y además presentan propiedades fungicidas y bactericidas.

2.- OBJETIVOS

El objetivo general del trabajo se centra en el análisis del efecto de pequeñas adiciones de plata y cobre a las aleaciones de Ti-Nb obtenidas mediante pulvimetalurgia tanto en las propiedades mecánicas como en la resistencia frente a la corrosión.

Para conseguir este objetivo global se han fijado los siguientes objetivos específicos:

- Obtención de aleaciones mediante vía pulvimetalúrgica.
- Análisis de la microestructura y las propiedades mecánicas de las aleaciones en función del porcentaje de Ag y Cu añadido.
- Estudio del efecto de la temperatura de sinterización en las propiedades microestructurales y mecánicas de las diferentes aleaciones.
- Caracterización electroquímica mediante ensayos de potencial a circuito abierto, curvas de polarización potenciodinámicas y espectroscopía de impedancia electroquímica.

3.- ANTECEDENTES

Para poder abordar correctamente la problemática planteada, es importante conocer en profundidad todo lo relacionado con el titanio y sus aleaciones, centrándose principalmente en las aleaciones de β titanio y en especial aquellas que contienen niobio. También hay que estudiar la técnica de pulvimetalurgia convencional y las investigaciones relacionadas con el efecto de la adición de plata y cobre.

El titanio tiene unas características muy especiales y valoradas. Por una parte su baja densidad, junto a elevadas propiedades específicas y su gran resistencia a la corrosión [1- 3]. Esto hace que su utilización esté creciendo en diferentes sectores industriales como el aeronáutico, espacial o el automovilístico. Además en aplicaciones más concretas, como biomaterial, en implantes óseos o dentales [4, 5, 6]. Dentro de las aplicaciones biomédicas es uno de los mejores materiales y el que mayor crecimiento está experimentando, por sus características frente a la corrosión y su menor módulo elástico.

Sin embargo, el titanio es uno de los materiales metálicos que más fácilmente reacciona con los elementos de su alrededor. Esta característica es muy positiva ya que permite obtener aleaciones homogéneas con facilidad, pero también es un grave inconveniente a la hora de procesarlo. Reacciona fácilmente con el entorno, formando óxidos con mucha facilidad cuando se calienta en atmósferas no controladas u oxidantes. También forma compuestos con elementos como el aluminio, el carbono o el nitrógeno fácilmente, por lo que es necesario controlar meticulosamente los parámetros en el procesado.

3.1.- Caracterización del titanio y sus aleaciones

El titanio (Ti) es un elemento alotrópico, ya que puede formar más de una estructura cristalina. A bajas temperaturas, el Ti se encuentra formando una estructura hexagonal o hpc (*hexagonal close packed*), comúnmente conocida como α . Por encima de los 882.5 °C se transforma en una estructura cúbica o bcc (*body centred cubic*), también conocida como β [7]. En la figura

3.1. se muestra la estructura α y β . Tanto las impurezas inherentes que puede tener (O, C, H...) como la presencia de otros elementos aleados modifican la temperatura de transición, estabilizando así una u otra fase.

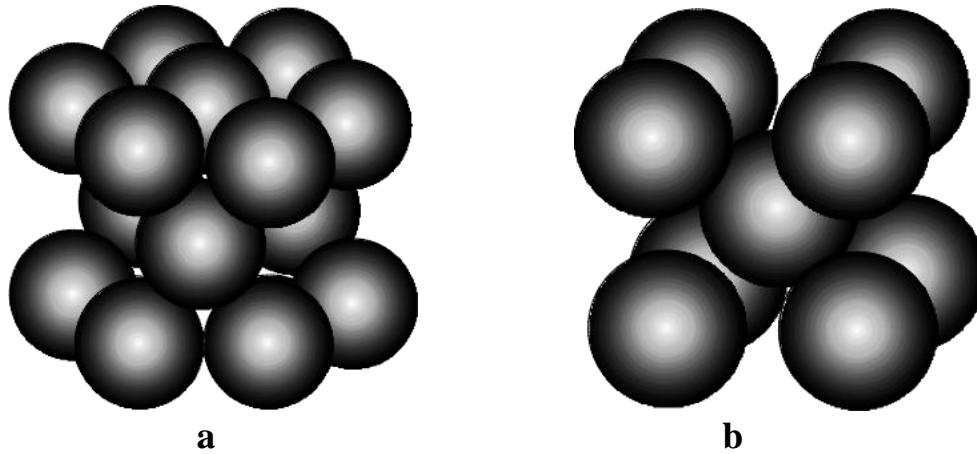


Figura 3.1. Estructura atómica del titanio a) α -HC; b) β -CC.

Los elementos aleantes del Ti pueden dividirse en tres grupos:

- Estabilizadores α , como el Al, O, N, C...
- Estabilizadores β , dentro de los cuales se pueden encontrar los β -isomorfos como el Mo, W, V, Nb, Ta, etc. y los β -eutectoides como el Cu, Mg, Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Si, H...
- Elementos neutros, como Zr y Sn.

El titanio puro y las aleaciones que contienen estabilizadores de la fase α (elementos alfégenos) son hexagonales a temperatura ambiente. Estos elementos aumentan la temperatura de transición $\alpha - \beta$ (T_{β}). Por el contrario, elementos betágenos, generalmente los metales bcc de transición, tienen el efecto contrario, rebajan T_{β} . Se consigue así obtener aleaciones en fase β a temperatura ambiente, que suelen deformarse bien, aunque son susceptibles de fragilizarse a bajas temperaturas, por la posible precipitación de otras fases. La Figura 3.2. muestra un esquema de la influencia de los elementos aleantes en el diagrama de fase de las aleaciones de Ti.

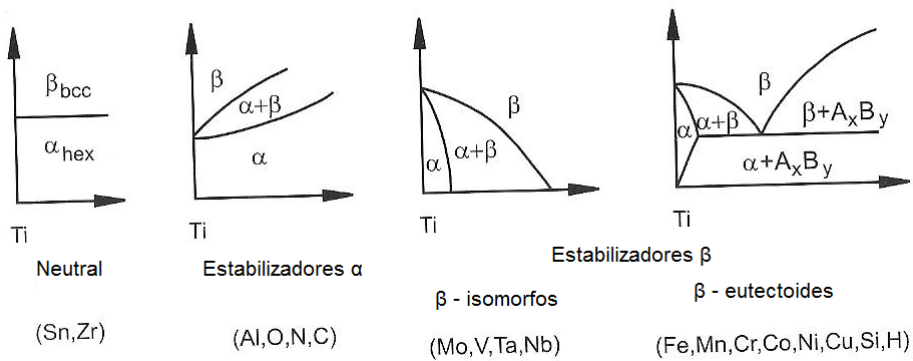


Figura 3.2. Influencia en el diagrama de fases de los diferentes elementos aleantes del titanio

Existe gran cantidad de elementos estabilizadores de la fase β pero los más utilizados son el niobio y el molibdeno por su mejor comportamiento. Existen estudios que avalan que los elementos aleantes estabilizadores de la fase β no presentan ningún peligro para el cuerpo humano y son totalmente biocompatibles [8, 9].

Las aleaciones de Ti se clasifican en aleaciones α , $\alpha + \beta$ y β , pudiendo subdividirse en aleaciones cercanas a α y aleaciones β metaestables [7,10]. Las aleaciones tipo α comprenden al Ti c.p. y a aquellas aleaciones que contengan únicamente elementos estabilizadores de la fase α y/o neutros. Si se le añaden elementos estabilizadores de la fase β en pequeña proporción, estas aleaciones serán cercanas a α . Las aleaciones $\alpha + \beta$ son las más empleadas y se caracterizan porque a temperatura ambiente poseen de un 5 a un 40 % de fase β . Si la proporción de los estabilizadores de la fase β es incrementada hasta un punto donde esta fase pueda ser retenida por un enfriamiento rápido, las aleaciones pasan a ser β metaestables. Finalmente, las aleaciones que poseen una única fase β marcan el final de las aleaciones de Ti convencionales [7].

3.2.- El titanio como biomaterial

Los biomateriales son materiales naturales o artificiales utilizados para la formación de estructuras o implantes capaces de sustituir las estructuras biológicas perdidas o dañadas y recuperar su forma y función biomecánica en el interior del cuerpo humano. La “European Society for Biomaterials” definió en 1896 el concepto de biomaterial como *un material no biológico que se utiliza en un dispositivo medico, destinado a interactuar con sistemas biológicos* [11].

Los materiales utilizados para implantes ortopédicos deben tener las siguientes características [12]:

- **Propiedades mecánicas**

Las propiedades mecánicas deben ser tales que satisfagan las exigencias a las que estén sometidas las estructuras del cuerpo humano a las que reemplazan. Algunas de las propiedades más importantes son la dureza, la resistencia a la tracción, el módulo elástico y la elongación. El material que reemplazará el hueso debe poseer un módulo de Young equivalente al del mismo, el cual varía entre 4 y 30 GPa, dependiendo del tipo de hueso y la dirección de medida [13,14].

- **Biocompatibilidad**

Los materiales empleados como implantes no deben ser tóxicos y no deben causar ninguna reacción inflamatoria ni alérgica en el cuerpo humano, es decir, no debe provocar rechazo con el cuerpo humano. El éxito de los biomateriales es principalmente dependiente de la reacción del implante con el cuerpo humano. Actualmente sigue investigándose aspectos relacionados con la biocompatibilidad por ser uno de los problemas aún no resueltos [15-17].

- **Alta resistencia a la corrosión y al desgaste**

Una baja resistencia al desgaste y a la corrosión de los implantes en el cuerpo humano implica la liberación de iones metálicos no compatibles. Estos iones son la principal causa de reacciones alérgicas y tóxicas [18].

- **Oseointegración**

La incapacidad de la superficie del implante para integrarse con el hueso adyacente y a otros tejidos puede implicar una pérdida del implante. Los materiales con una superficie apropiada son esenciales para integrar el implante al hueso adyacente. Los compuestos de la superficie y la rugosidad y la topografía superficiales juegan un papel importante en el desarrollo de una buena oseointegración.

El gran problema de los materiales para implantología de piezas que requieren una función estructural y permanente es, en primer lugar, la biocompatibilidad y posteriormente la adecuación de las características del material a las características del tejido que se sustituye. En este punto aparecen grandes problemas cuando por ejemplo se procede a implantar una prótesis de cadera. Las propiedades del material implantado deben ser lo más cercanas posibles al hueso cortical que sustituye. En este campo el módulo elástico ha de ser muy próximo al del hueso (10-30 GPa) para que no aparezcan problemas de apantallamiento de tensiones, o *stress shielding*, debido a la gran diferencia entre el módulo del material implantado y el del hueso al que se fija la prótesis [19, 20].

El fenómeno de apantallamiento de tensiones conlleva una reabsorción del hueso debido a la falta de carga o sollicitaciones. Cuando se implanta un pieza estructural en el cuerpo humano con un módulo elástico excesivamente alto, al realizar las carga sobre el conjunto implante-hueso toda la carga es soportada por el implante. Consecuentemente el cuerpo advierte que el hueso ya no realiza ninguna función por lo que es reabsorbido. Este fenómeno tiene una gran repercusión ya que deja a la prótesis, a largo plazo, desprovista de sujeción y puede llegar a producirse fallos de funcionamiento que requieran de

una segunda o tercera intervención con la retirada del implante. Para minimizar esta pérdida de masa ósea por falta de sollicitaciones se pretende que trabajen en conjunto hueso e implante para ello el módulo elástico de ambos materiales ha de ser lo más parecido posible. En la Figura 3.3 se muestra el valor de módulo elástico de los materiales para implantología.

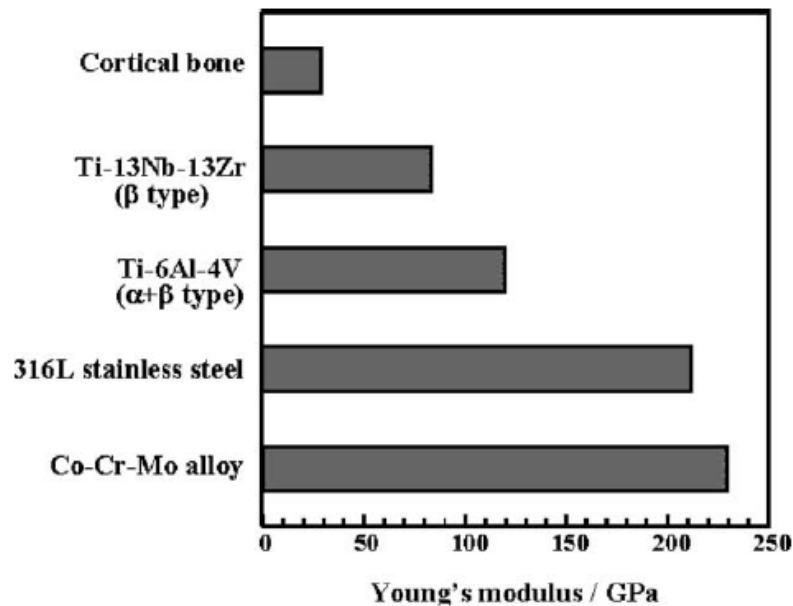


Figura 3.3. Módulo elástico de varios materiales utilizados en implantología [19]

A partir de la figura 3.3 se observa que las aleaciones de Ti poseen un módulo mucho menor y más próximo al del hueso que el AISI 316L o el CrCo. La utilización de las aleaciones de CrCo está cada vez más en desuso y se buscan nuevos materiales con mejores prestaciones.

En la figura 3.4 se representa una comparativa de la reacción del cuerpo humano ante la presencia de un implante de cadera con la misma geometría pero con distinto material, observándose una importante pérdida de masa ósea debida a la reabsorción por parte del propio cuerpo humano en el caso del implante de acero inoxidable 316L.

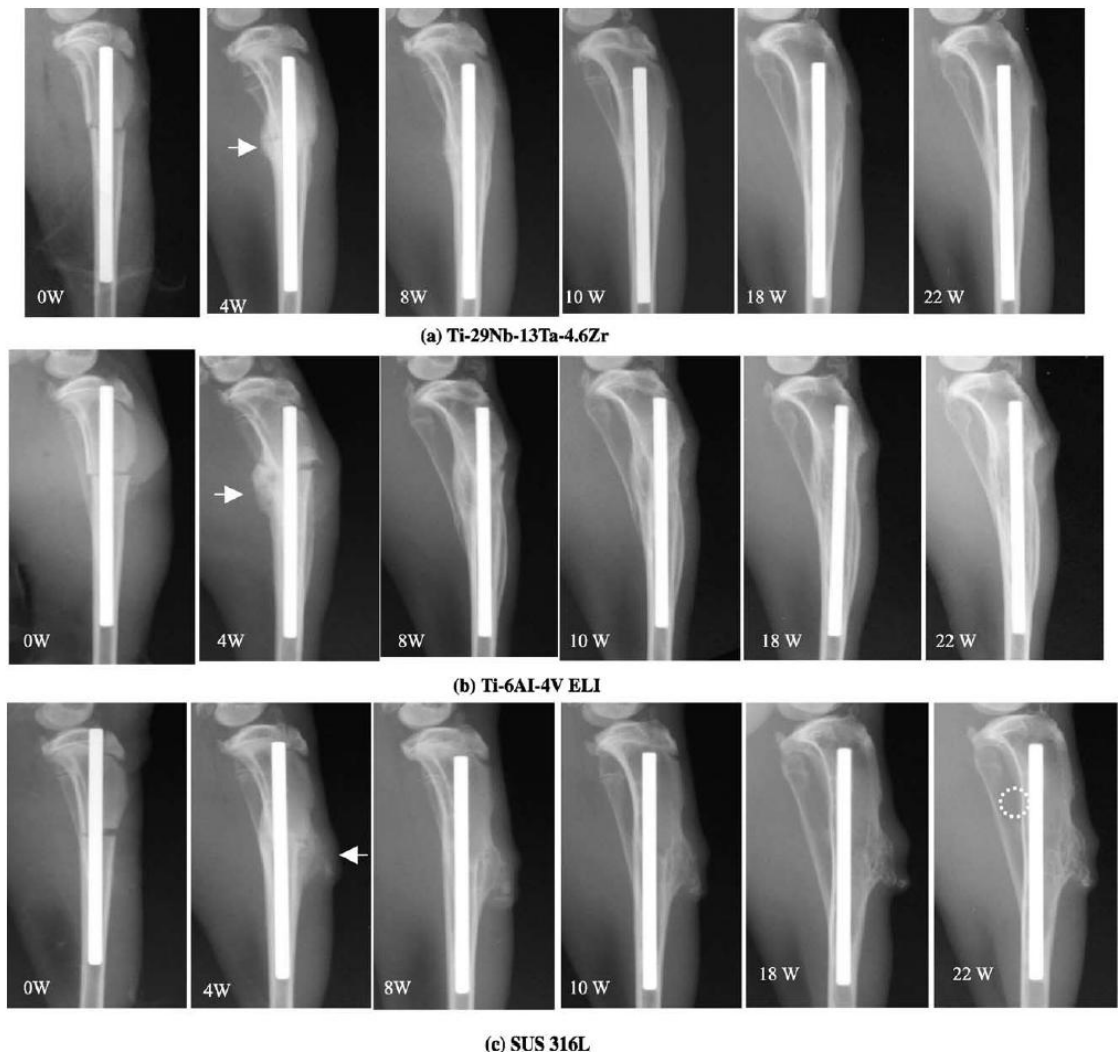


Figura 3.4. Comportamiento del cuerpo humano ante un implante según el tipo de material a lo largo de 22 semanas [19]

En la figura 3.5 se observa con mayor detalle el fenómeno de reabsorción del hueso y de la buena osteointegración de las aleaciones de titanio.



Figura 3.5. Detalle de la respuesta del cuerpo humano ante implantes de distintos materiales [20]

3.3.- Las aleaciones Ti-Nb

Dentro del gran abanico de aleaciones con microestructura β se encuentran las aleaciones con niobio. El Nb es uno de los grandes elementos betágenos en las aleaciones de titanio y da lugar a numerosas aleaciones. Las aleaciones de Ti-Nb han destacado por su utilización como material superconductor y por sustituir al Ti-Ni como aleación libre de níquel en aplicaciones en la que es necesario utilizar materiales con memoria de forma [21]. En la figura 3.6 se muestra el diagrama de equilibrio del Ti-Nb.

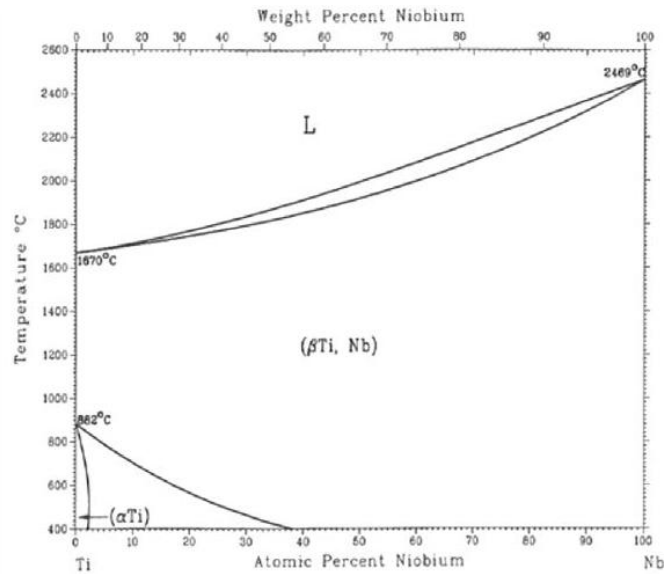


Figura 3.6. Diagrama de equilibrio del Ti-Nb [22]

El primer punto que se pretende mejorar en la mayoría de los estudios lo primero que se pretende mejorar es la caracterización microestructural y la obtención de aleaciones con microestructura totalmente β o, si no es posible, con sólo pequeñas trazas de microestructura α , evitando la aparición de la fase α'' . Esta fase α'' es una formación martensítica que aparece cuando el enfriamiento se realiza demasiado rápido [23]. Por otro lado también se evita la formación de fase ω que es totalmente indeseada ya que fragiliza mucho el material. Otro de los grandes inconvenientes de esta fase ω es su dificultad a la hora de detectar su formación ya que es una fase con un tamaño que en ningún caso supera los 50 nm [24].

La gran mayoría de publicaciones que aparecen son con aleaciones obtenidas por métodos de fusión, sobre todo en hornos de arco eléctrico y realizando varias refusiones para homogeneizar la composición final. También se realizan tratamientos térmicos de envejecimiento y en muchas ocasiones, se laminan las muestras tanto en frío como en caliente [5,19]. Todos estos procesos presentan un gran número de etapas, lo que encarece el método de obtención de las aleaciones. La pulvimetalurgia reduce de forma drástica estas etapas dadas sus características y facilita el procesado y la implantación a nivel industrial.

En el procesado por pulvimetalurgia y utilizando la mezcla elemental de polvos, se aprovecha la gran reactividad del titanio para formar aleaciones, obteniéndose aleaciones con la concentración de elementos aleantes deseada y una buena homogeneidad química y, consecuentemente, microestructural en la aleación. Existe una limitación en la obtención de materiales homogéneos ya que los procesos de difusión se realizan en estado sólido. El titanio reacciona con gran facilidad con la mayoría de elementos de la tabla periódica lo que facilita los procesos de difusión pero, debido al carácter refractario de los elementos estabilizadores de la fase β (Nb, Mo, Ta), este punto presenta grandes inconvenientes. Por este motivo es necesario utilizar ciclos de sinterizado con gran aporte energético, alargando el tiempo o la temperatura de los ciclos. Como además normalmente se utilizan altos porcentajes de elementos aleantes, como el 34% de Nb utilizado en este trabajo de investigación, esto dificulta aún más el procesado.

La gran reactividad del titanio obliga a tomar una serie de consideraciones para minimizar la presencia de elementos no deseados dentro de la aleación, que empeoren las propiedades finales del material. Por este motivo también es necesario llevar a cabo los ciclos de sinterizado en atmosferas controladas o incluso alto vacío. La mejor opción, pero a la vez la más costosa, es utilizar alto vacío para minimizar la repercusión de cualquier elemento sobre el material final. La pulvimetalurgia ofrece la posibilidad de obtener piezas prácticamente acabadas, por lo hay que optimizar la geometría de éstas y los acabados logrados antes del sinterizado para minimizar las etapas posteriores. Es un proceso costoso por las peculiaridades del titanio y de la obtención de aleaciones con microestructura tipo β pero en comparación con los procesos de fusión es más sencillo y fácil de implantar a nivel industrial.

Un grupo importante en la investigación de estas aleaciones es el liderado por R. Caram [3, 25-30] y aparecen otros grupos como el de I.S. Golovin [31] u otros autores como Y. Mantani [32]. Todos los estudios se centran en la caracterización microestructural y en evitar la aparición de fases indeseadas (fase α'' y fase ω) mediante la combinación de tratamientos térmicos o termomecánicos.

Surgen numerosos estudios que profundizan en el estudio de la corrosión y la cinética de corrosión del Ti-Nb [33], e incluso con porcentajes de niobio muy altos como Ti 35Nb [3] o Ti 45Nb [34], ya que estas aleaciones se están utilizando mucho en los últimos años como biomateriales. Las investigaciones se realizan utilizando fluidos que simulan las condiciones de trabajo dentro del cuerpo humano como material de implante. Cuando se utilizan altos porcentajes de Nb la resistencia es mejor que la del Ti y del Ti 6Al 4V [34] por lo que se argumenta su sustitución en aplicaciones biomédicas reemplazando a estos materiales.

Uno de los grandes inconvenientes en la utilización como biomateriales, es la reducción del módulo elástico, haciéndolo lo más próximo al módulo elástico del hueso humano, 10-30 GPa [35]. Las aleaciones Ti-Nb y Ti-Nb-Sn poseen un bajo módulo elástico que minimiza la aparición del apantallamiento de tensiones o *stress-shielding* [30]. Por este motivo hay un gran número de autores que centra su investigación en la caracterización mecánica y más concretamente en la obtención del módulo elástico como M. Niinomi [35-36] o H. Matsumoto [37] obteniendo módulos elásticos bajos.

También existen numerosos estudios del comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones Ti-Nb, en los que se compara su resistencia a la corrosión en función del método de fabricación [3], frente a otro tipo de aleaciones [38] o se caracteriza la capa de óxidos formada [39]. Esta fina capa de TiO₂, que se forma espontáneamente al estar en contacto con el aire debido a la afinidad del titanio por el oxígeno es la responsable de la excelente resistencia frente a la corrosión de titanio y sus aleaciones [39].

En la mayoría de las investigaciones con aleaciones Ti-Nb se utiliza un segundo o tercer elemento de aleación, en pequeñas cantidades para observar la influencia y mejorar algunas propiedades finales. En este trabajo de investigación han sido seleccionados la plata y el cobre, para mejorar así las propiedades mecánicas y fungicidas de las aleaciones obtenidas.

B.B. Zhang et al. han realizado numerosos estudios sobre la efectividad de adiciones de plata para reducir la densidad de corriente de corrosión y aumentar el valor del potencial a circuito abierto. En otros trabajos de B.B. Zhang et al., se muestra que con adiciones de plata, se observa mayores potenciales de corrosión e impedancias y menores impedancias, lo que puede ser relacionado con un ennoblecimiento del comportamiento electroquímica y también cómo influye la oxidación térmica [40-42]. Shim et al. también han estudiado su alta resistencia frente a iones fluoruro [43]. R. Caram et al. establecen que el cobre es un buen elemento aleante ya que además de disminuir el punto de fusión de la aleación obtenida, también mejora la molienda y la resistencia al desgaste [44-46].

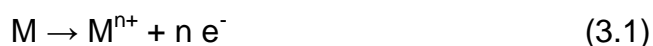
3.4.- Corrosión

3.4.1.- Aspectos básicos

La corrosión se define según la norma americana ASTM G15-08 [48] como la reacción química o electroquímica entre un material, normalmente un metal, y su medio, la cual produce un deterioro del material y de sus propiedades.

Un metal, a través de la corrosión, retorna a la forma combinada formando óxidos, sulfuros, hidróxidos, etc que es la forma en que habitualmente se encuentran en la naturaleza por tratarse de formas termodinámicamente más estables.

La reacción básica de corrosión (oxidación del metal) se puede expresar de la siguiente manera:



Cabe decir que el proceso de corrosión es natural y espontáneo, y que, cuanto mayor es la energía consumida en la obtención del metal a partir del

mineral, más fácilmente revierte el material al estado combinado. Es decir, la metalurgia extractiva y la corrosión son procesos de acción opuesta.

Para que el proceso global de corrosión esté perfectamente definido, la reacción de oxidación del metal (Ecuación 3.1) tiene que ocurrir acompañada de la reacción de reducción (Ecuación 3.2):



Es necesario que exista un medio capaz de conducir los iones, llamado electrolito, para que pueda existir la corrosión electroquímica. También un sistema de conducción eléctrica es necesario para cerrar el circuito y constituir la denominada *Pila de Corrosión*.

Con el objetivo de comprender de los equilibrios químicos presentes en la corrosión de metales se llevan a cabo ensayos electroquímicos como las curvas de polarización potenciodinámicas, en las cuales se realiza un registro de la variación de intensidad o de potencial cuando se aplica, respectivamente, un potencial o intensidad creciente al electrodo. Cabe destacar que la polarización puede producirse espontáneamente, porque la reacción implicada esté termodinámicamente favorecida, o puede provocarse mediante la aplicación de una corriente externa.

3.4.2.- Disolución pasiva

Una de las propiedades más importantes en el titanio es la presencia de óxidos en su superficie, los cuales se forman espontáneamente en la superficie del metal en presencia de aire. Muchas de las propiedades del titanio están presentes como resultado de la estabilidad y la estructura de la capa de óxidos del titanio y de sus aleaciones, la cual sólo presenta unos pocos nanómetros de espesor que depende de cuales sean los elementos aleantes [46].

Las características del crecimiento de la capa pasiva a temperatura ambiente en el Ti c.p. se esquematizan en la Figura 3.7 y se resumen a continuación [46]:

- La película formada es amorfa o nanocristalina, de unos 3 – 7 nm de espesor y compuesta principalmente por óxido estable de titanio TiO_2 .
- La interfase TiO_2/Ti tiene un ratio de concentración de O/Ti que varía gradualmente de 2 a 1 en la capa pasiva, teniendo un ratio mucho menor en el seno de la disolución.
- Los cationes de Ti adsorben el agua a la superficie del metal. Además, algunas especies orgánicas como hidrocarburos se adsorben formando metal-especies orgánicas, como alcóxidos y carboxilatos de titanio que se depositan en la parte más externa de la capa pasiva.

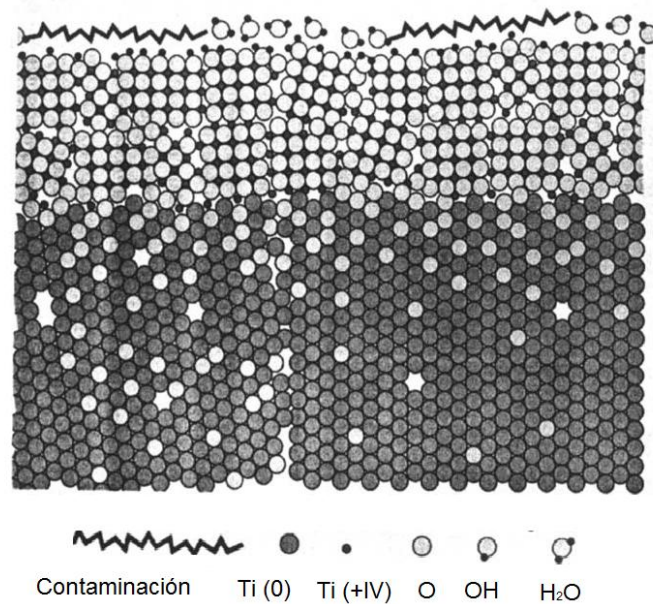


Figura 3.7. Esquema de la capa pasiva de óxido formada en titanio puro

4.- PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

El presente trabajo de investigación pretende estudiar el efecto de la adición de pequeñas cantidades de plata y cobre en el comportamiento mecánico y electroquímica de aleaciones de Ti-Nb que han sido obtenidas por vía pulvimetalúrgica. También se quiere analizar cómo afecta a las propiedades obtenidas una variación de temperatura en el proceso de sinterizado.

Teniendo en cuenta los objetivos que han sido establecidos, la investigación se divide en tres fases:

- Una primera fase de pulvimetalurgia, en la cual se selecciona el polvo, se preparan las mezclas y se obtienen las probetas.
- Una segunda fase en la cual se procede a la caracterización tanto microestructural como mecánica.
- Y una última en la cual se realizan los diferentes ensayos para estudiar cual es el comportamiento frente a la corrosión.

Las diferentes fases se pueden observar en el diagrama de la figura 4.1.

Se ha planificado todas las tareas que para la obtención y caracterización de las diferentes aleaciones, para tener una idea clara del comportamiento del material y la influencia de la plata y el cobre en su comportamiento. Se va a utilizar gran variedad de técnicas, poniendo especial atención en la homogeneidad microestructural y en la distribución de los elementos de aleación.

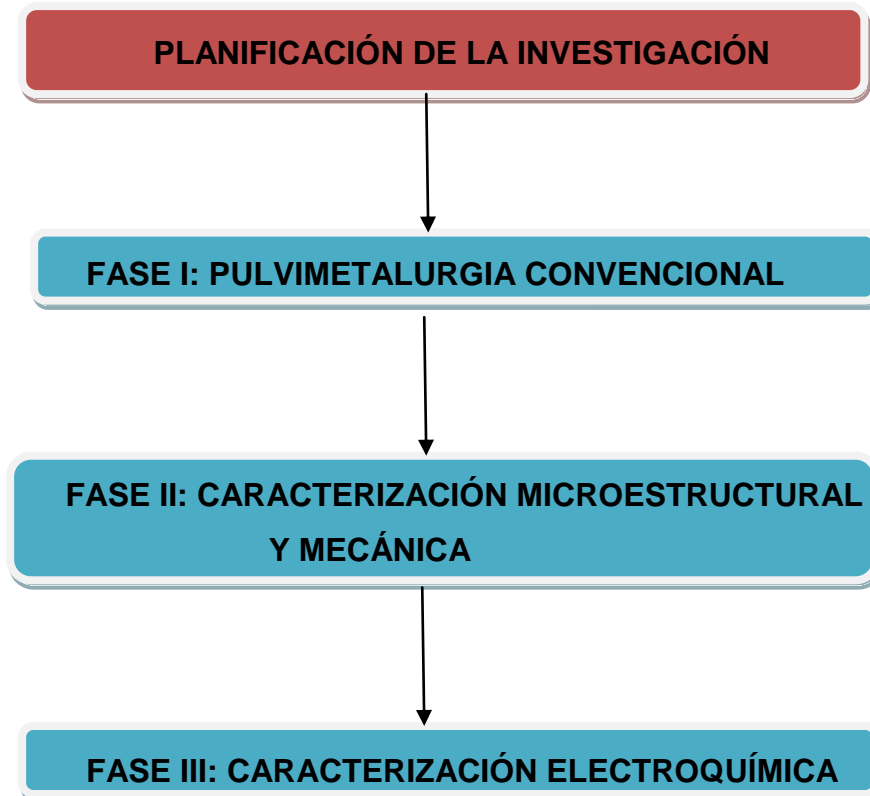


Figura 4.1. Fases de la planificación de la investigación

4.1.- Fase I: Pulvimetalurgia convencional

Esta primera fase se divide en tres diferentes etapas:

- Etapa 1. Selección de la aleación y obtención de la mezcla.
- Etapa 2. Compactación.
- Etapa 3. Sinterización.

Las diferentes etapas se suceden de forma consecutiva, como se indica en la figura 4.2

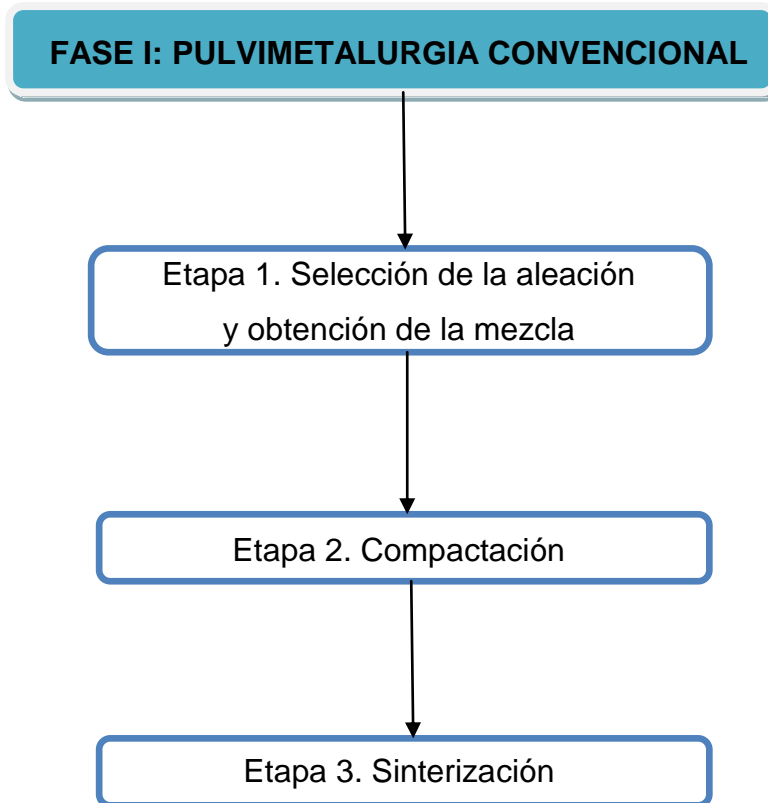


Figura 4.2. Etapas de la fase de pulvimetalurgia convencional

4.1.1.- Etapa 1. Selección de la aleación y obtención de la mezcla

El primer paso a realizar es la selección de la aleación de titanio que se va a utilizar para realizar el trabajo de investigación. Como se busca una aleación que sea de tipo beta, la aleación seleccionada ha sido la de $Ti_{34}Nb$. Esta es la aleación base y a partir de ella se obtienen otras aleaciones mediante la adición de pequeñas cantidades de plata y cobre, que le proporcionan las propiedades bactericidas y fungicidas que se desean conseguir. Los porcentajes máxicos que han sido elegidos son 1.5 y 3 en porcentaje máxico, por lo que se obtienen 5 aleaciones diferentes a estudiar: $Ti_{34}Nb$, $Ti_{34}Nb_{1.5}Ag$, $Ti_{34}Nb_{3}Ag$, $Ti_{34}Nb_{1.5}Cu$ y $Ti_{34}Nb_{3}Cu$. Se han seleccionado estos porcentajes porque no se quieren grandes variaciones en las propiedades mecánicas y microestructurales y además son valores similares a los utilizados por diversos autores en sus investigaciones. [42, 47].

Para obtener la mezcla de polvos, el primer paso a realizar es calcular la cantidad de polvo necesaria, que dependerá de la densidad de los elementos de la aleación y del número y tipo de probetas que se quieran obtener.

Se van a preparar 7 probetas de flexión (una en verde y tres para cada temperatura de sinterización) y 3 probetas para los ensayos electroquímicos para cada una de las aleaciones, ya que el estudio de la corrosión sólo se va a estudiar para una temperatura.

A continuación, se muestran las tablas 4.1. y 4.2, donde se puede ver a modo de ejemplo como se ha procedido para determinar la cantidad de polvo necesaria tanto en el caso de las probetas de flexión como para los ensayos electroquímicos.

Tabla 4.1. Probetas de flexión para la aleación de Ti34Nb1.5Ag

Material	Densidad (g/cm ³)	% en peso	Aleación	Densidad mezcla (g/cm ³)	Volumen flexión (cm ³)	Masa flexión (g)	Cantidad de probetas	Masa de mezcla (g)	Masa de elemento (g)
Ti	4.51	64.5	Ti34Nb1.5Ag	5.43	1.92	9.38	7	65.66	42.35
Nb	8.57	34.0							22.33
Ag	10.50	1.5							0.98

Tabla 4.2. Probetas de corrosión para la aleación de Ti34Nb1.5Cu

Material	Densidad (g/cm ³)	% en peso	Aleación	Densidad mezcla (g/cm ³)	Volumen corrosión (cm ³)	Masa corrosión (g)	Cantidad de probetas	Masa de mezcla (g)	Masa de elemento (g)
Ti	4.51	64.5	Ti34Nb1.5Cu	5.42	1.57	7.66	3	22.99	14.83
Nb	8.57	34.0							7.82
Cu	8.96	1.5							0.34

Una vez que se ha pesado la cantidad de polvo necesario, se coloca en un vial debidamente cerrado y etiquetado, añadiendo 2 bolas de acero al cromo de 10mm de acero para facilitar el mezclado del polvo en la túbula y evitar que se apelmace. Este proceso de mezclado se realiza justo antes de realizar la compactación, por lo que hasta que llegue ese momento se guardan los polvos en un desecador.

4.1.2.- Etapa 2. Compactación

La compactación consiste en el prensado de los polvos bajo una determinada presión que nos permite obtener las piezas en verde, lo cual es el objetivo de esta etapa. Esta pieza en verde presenta la suficiente consistencia para mantener su integridad durante la manipulación necesaria hasta la sinterización. El punto crítico es el proceso de extracción, ya que pueden aparecer grietas en las probetas. Buscando la presión adecuada que permita obtener la densidad en verde requerida y, además, no considerar la presión de compactación como variable de proceso a analizar, se selecciona una presión de 600 MPa. Como lubricante en ambas matrices se utiliza estearato de zinc, repartido de forma homogénea tanto en el punzón como en la matriz.

Para realizar el proceso de compactación se van a utilizar dos matrices diferentes:

- Una matriz flotante con una geometría rectangular de 30 x 12 mm para las probetas de flexión, con un espesor de 5mm aproximadamente. De este modo podemos obtener una distribución homogénea de presiones en toda la altura del material.
- Una matriz de 25 mm de diámetro para las probetas de corrosión, con un espesor también aproximado de 5 mm.

Como lubricante en ambas matrices se utiliza estearato de zinc, repartido de forma homogénea tanto en el punzón como en la matriz. Las presiones utilizadas y recomendadas según trabajos anteriores varían entre

300MPa y 600MPa, seleccionando 600MPa para las probetas que se van a utilizar en esta investigación.

Una vez compactadas, se identifica claramente las probetas en verde que son de cada composición, se pesan con una balanza y se utiliza un pie de rey para medirlas, con cuidado de no alterarlas. De esta manera, se puede determinar la cantidad de polvo que se queda en la matriz tras la compactación. Para la recopilación de las diferentes medidas, se utilizan las tablas 4.3 y 4.4.

Tabla 4.3. Medidas probetas de flexión en verde

Aleación	Muestra	Masa antes compactación (g)	Masa tras compactación (g)	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)

Tabla 4.4. Medidas probetas de corrosión en verde

Aleación	Muestra	Masa antes compactación (g)	Masa tras compactación (g)	Diámetro (mm)	Espesor (mm)

4.1.3.- Etapa 3. Sinterización

Tras el proceso de compactación, se procede a la sinterización que es la etapa que nos permite obtener las probetas sinterizadas de las diferentes aleaciones para llevar a cabo los diferentes ensayos de caracterización.

Hay que seleccionar la temperatura, tiempo y atmósfera del horno de sinterización. Para la sinterización se utiliza un horno de alto vacío que nos permite evitar la oxidación de las piezas. Se ha elegido realizar la sinterización

a dos temperaturas diferentes ,1250°C y 1300°C, para poder estudiar cual es la influencia que tiene en la difusión entre los elementos y por tanto en las propiedades mecánicas y microestructurales de las diferentes aleaciones. En el caso de las probetas de corrosión, la sinterización sólo se realiza a la temperatura de 1250°C, considerada en un principio como más adecuada a pesar de su menor capacidad de difusión de los elementos de aleación.

El ciclo térmico seleccionado es el que se muestra en la figura 4.3. Este ciclo será igual tanto para las probetas de flexión como para las de corrosión con la salvedad que para las de flexión se hace también el ciclo llegando a la temperatura de 1300°C.

Como se puede observar, existen dos fases de calentamiento. El primer calentamiento es más rápido, partiendo de la temperatura ambiente hasta 750°C, con una velocidad de calentamiento de 15°C/min. Esta temperatura se mantiene constante durante 30 minutos para homogeneizar así la temperatura tanto en el propio horno como en las piezas, con el objetivo de evitar la aparición de grietas debido a la aparición de gradientes de temperatura. También permite que se eliminen posibles restos del lubricante que se utiliza durante la compactación y preparar el cambio aleotrópico del titanio que tiene lugar a 882°C.

Posteriormente tiene lugar el segundo calentamiento hasta 1250°C (o 1300°C), que se realiza más lentamente a una velocidad de 10°C/min. Esta temperatura se mantiene constante durante 3h, terminando el ciclo con un enfriamiento controlado, a una velocidad de 10°C/min, hasta la temperatura ambiente.

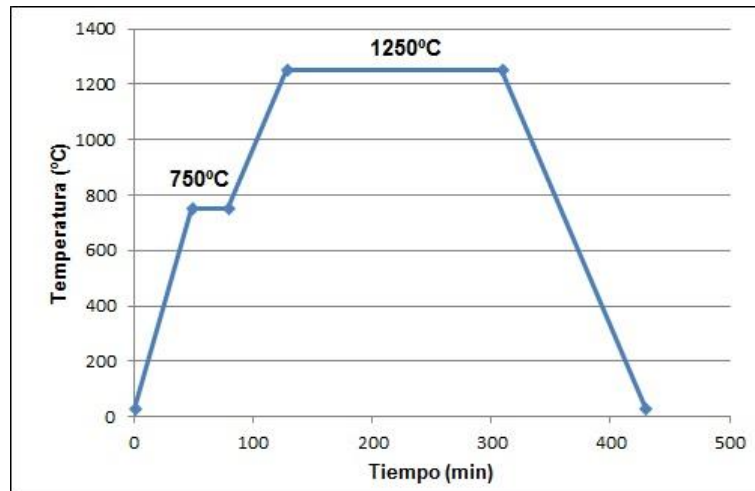


Figura 4.3. Ciclo de sinterización

Una vez que se han sinterizado las piezas se vuelven a pesar y medir, lo que nos permite determinar tanto la contracción volumétrica como la variación de densidad tras la sinterización (Ver tabla 4.5 y 4.6). En este caso, ya se puede utilizar un micrómetro para las medidas.

Tabla 4.5. Medidas probetas de flexión sinterizadas

Aleación	Muestra	Masa tras sinterización (g)	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)

Tabla 4.6. Medidas probetas de corrosión sinterizadas

Aleación	Muestra	Masa tras sinterización (g)	Diámetro (mm)	Espesor (mm)

4.2.- Fase II: Caracterización microestructural y mecánica

En esta segunda fase se procede a realizar la caracterización tanto microestructural como mecánica de las 5 aleaciones estudiadas. Se ha dividido en 9 etapas, como se muestra en la figura 4.4.

- Etapa 1. Ensayo de Arquímedes.
- Etapa 2. Ultrasonidos.
- Etapa 3. Ensayo de flexión a 3 puntos.
- Etapa 4. Cortes de la probeta de flexión.
- Etapa 5. Dureza.
- Etapa 6. Preparación metalográfica.
- Etapa 7. MO.
- Etapa 8. SEM.
- Etapa 9. DRX.

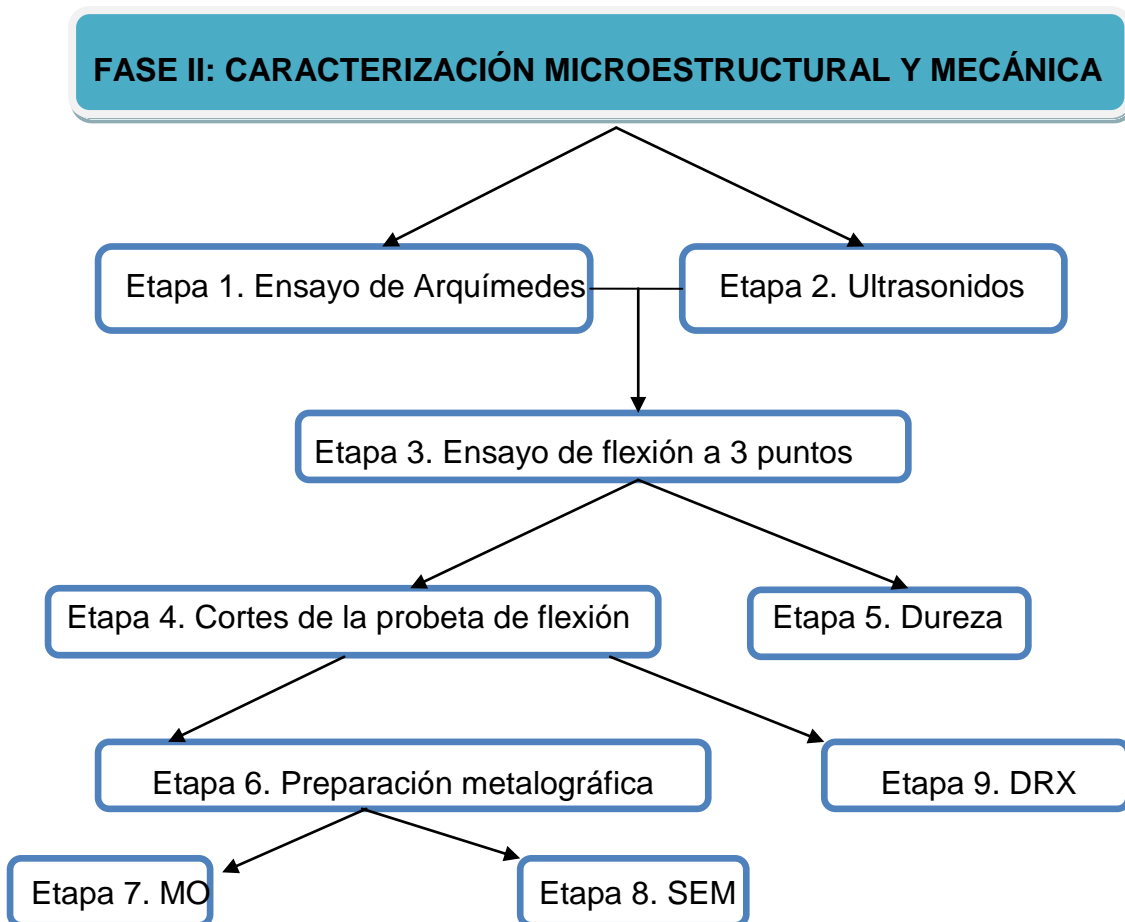


Figura 4.4 Etapas de la fase de caracterización microestructural y mecánica

4.2.1.- Etapa 1. Ensayo de Arquímedes

El primer paso realizado para la caracterización del material sinterizado es un estudio de la densidad del material y la determinación de la porosidad del mismo, tanto la abierta como la cerrada. El ensayo de Arquímedes se realiza según la norma *UNE-EN ISO 2738*, utilizando las probetas que se van a utilizar para el ensayo de flexión, ya que no es destructivo.

Los pasos a realizar para llevar a cabo este ensayo son los siguientes:

- Determinar la masa de la probeta tras el proceso de sinterización. (D)
- Montar el dispositivo de Arquímedes sobre la balanza analítica que se va a utilizar.
- Preparar una disolución al 2% de agua destilada y suavizante.
- Sumergir las muestras en agua destilada y realizar el vacío durante 30 minutos.
- Sacar la muestra de la inmersión y determinar la masa de la muestra sumergida en el kit de Arquímedes. (S)
- Sacar la probeta y mojarla en la disolución al 2% de agua destilada y suavizante, dejándola escurrir en vertical 70 grados durante un minuto para eliminar los restos de disolución
- Determinar la masa de la probeta, situándola en la parte superior del dispositivo (M).

Para determinar las masas D, S y M es necesario el uso de una balanza analítica que tenga una precisión de 1mg. La densidad teórica se obtiene aplicando la ley de mezclas. Las medidas directas realizadas se recopilan en la tabla 4.7.

Tabla 4.7. Recopilación de las diferentes masas para el ensayo de Arquímedes.

Muestra	Densidad Téorica (g/cm ³)	D (g)	S (g)	M (g)

A partir de estas medidas directas se pueden determinar diferentes parámetros mediante las fórmulas indicadas a continuación y recopilarlos en la tabla 4.8:

$$V_{\text{teórico}} = \frac{D}{\text{Densidad teórica}} \quad (4.1)$$

$$V_{\text{exterior}} = M - S \quad (4.2)$$

$$V_{\text{poros abiertos}} = M - D \quad (4.3)$$

$$V_{\text{poros cerrados}} = V_{\text{exterior}} - V_{\text{teórico}} - V_{\text{poros abiertos}} \quad (4.4)$$

$$\%_{\text{poros abiertos}} = 100 \frac{M-D}{V_{\text{exterior}}} \quad (4.5)$$

$$\%_{\text{poros cerrados}} = 100 \frac{V_{\text{poros cerrados}}}{V_{\text{exterior}}} \quad (4.6)$$

$$\text{Densidad experimental} = \frac{D}{V_{\text{exterior}}} \quad (4.7)$$

$$\text{Densidad relativa} = 100 \frac{\text{densidad experimental}}{\text{densidad teórica}} \quad (4.8)$$

Tabla 4.8. Parámetros determinados mediante el ensayo de Arquímedes

V teórico (cm ³)	V exterior (cm ³)	V poros abierto (cm ³)	V poros cerrados (cm ³)	% poros abiertos	% poros cerrados	Densidad experimental (g/cm ³)	Densidad relativa (%)

4.2.2.- Etapa 2. Ultrasonidos

La siguiente etapa es el ensayo de ultrasonidos, en el que se utilizan las probetas de flexión como en el ensayo de Arquímedes, y que nos permite determinar el módulo elástico y el coeficiente de Poisson.

Para realizar este ensayo se utilizar un detector de defectos por ultrasonidos, que mediante el uso de palpadores nos permite determinar tanto la velocidad longitudinal como la transversal.

Mediante la ecuación 4.9 se puede obtener el módulo elástico, E, donde ρ es la densidad obtenida mediante Arquímedes, V_L es la velocidad longitudinal y V_T es la velocidad transversal de propagación de la onda.

También se puede determinar el coeficiente de Poisson, ν , mediante la relación entre la propagación de onda longitudinal y transversal establecida en la ecuación 4.10.

$$E = \rho \frac{V_T^2(3V_L^2 - 4V_T^2)}{V_L^2 - V_T^2} \quad (4.9)$$

$$\nu = \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{2(V_L^2 - V_T^2)} \quad (4.10)$$

4.2.3.- Etapa 3. Ensayo de flexión a 3 puntos

Mediante el ensayo de flexión es posible determinar la tensión máxima que soporta una probeta rectangular. Las directrices que se van a utilizar son las indicadas en la norma ISO 3325.

Para realizar este ensayo se utiliza una máquina universal de ensayos, montando en el extremo las mordazas que son necesarias.

Se trata de un ensayo de flexión a tres puntos donde la distancia entre las bases se fija al inicio del ensayo. En este caso esta magnitud es de 22 mm. Es muy importante que la posición de la probeta sea perfectamente perpendicular a las posiciones de los apoyos para lo cual es recomendable ayudarse de una escuadra (Ver figura 4.5). La aplicación de carga será en el punto intermedio entre los apoyos.

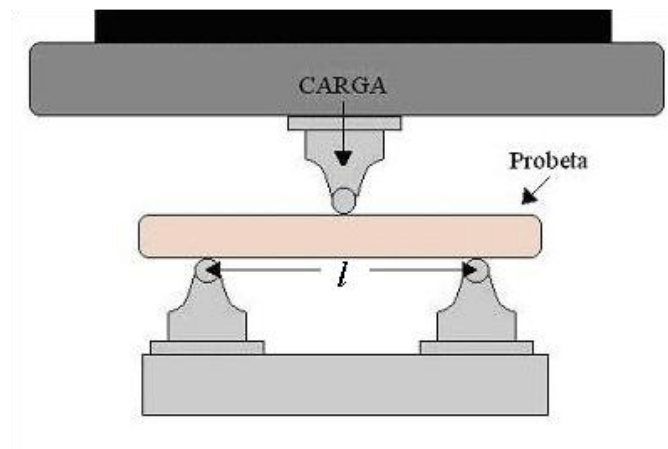


Figura 4.5. Esquema indicativo de la posición de la probeta para la realización del ensayo de flexión

Para el cálculo de la resistencia máxima a flexión se ha utilizado la ecuación 4.11:

$$R_{max} = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot a^2} \quad (4.11)$$

Donde R_{\max} es la resistencia a flexión, F la carga requerida para la rotura, L la distancia entre apoyos (valor fijo de 22mm para todas las probetas), b la anchura de la probeta y h la altura.

4.2.4.- Etapa 4. Cortes de la probeta de flexión

El objetivo de esta etapa es realizar cortes en los fragmentos obtenidos tras el ensayo de flexión, para poder analizar la fractura, difracción de rayos X, microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.

Para realizar estos cortes se utiliza una cortadora de precisión, que permite realiza los cortes de forma rápida y precisa. Se realizarán 3 cortes, como se indica en la figura 4.6:

- Un primer corte de la fractura para analizarla en SEM y determinar su ductilidad o fragilidad.
- Un segundo corte, para microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido, de un espesor entre 1-2mm.
- Un corte final para difracción de rayos X, de un espesor de 1mm.

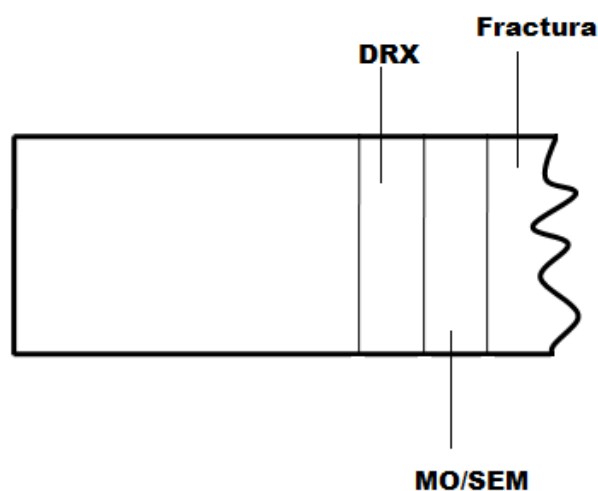


Figura 4.6. Cortes previstos para cada probeta de flexión

4.2.5.- Etapa 5. Dureza

El objetivo de esta etapa es determinar la dureza de las diferentes aleaciones utilizando el método de dureza Rockwell. Se utiliza el trozo de la probeta de flexión sobre el que no se realizan los diferentes cortes de precisión.

El método de Rockwell aunque es un método de indentación no pretende de manera directa medir la dureza a través de la determinación directa de la magnitud de los esfuerzos de contacto, sino que la define como un número arbitrario, inversamente proporcional a la penetración del indentador.

La norma EN 10109-1 define la dureza Rockwell como un método de ensayo por indentación por el cual, con el uso de una máquina calibrada, se fuerza un indentador cónicoesferoidal de diamante (penetrador de diamante), o una bola de acero endurecido (acero o carburo de tungsteno), bajo condiciones específicas contra la superficie del material a ser ensayado, en dos operaciones, y se mide la profundidad permanente de la impresión bajo condiciones específicas de carga. En nuestra investigación se va a utilizar un indentador cónico.

El esquema de determinación de la dureza según Rockwell se expone en la figura 4.7.

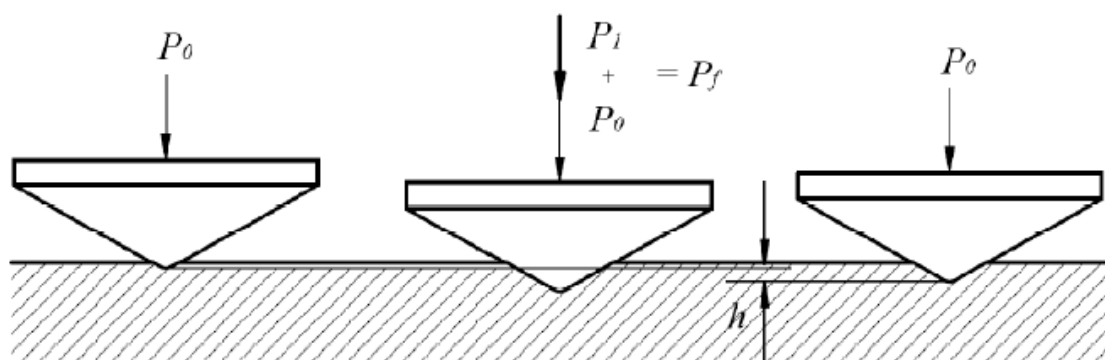


Figura 4.7. Esquema de medición de la dureza Rockwell

Al inicio el indentador penetra un poco en la superficie de la muestra bajo la acción de la carga previa P_0 , la cual se mantiene hasta el final del ensayo. Esto garantiza una mayor exactitud del ensayo ya que excluye la influencia de las vibraciones y de las irregularidades de la delgada capa superficial. Después se expone la probeta a la acción de la carga total $P_f = P_0 + P_1$, y la profundidad de penetración aumenta. Tras la retirada de la carga principal P_1 , en el sistema probeta-indentador ocurre una recuperación elástica, ya que sobre ella actúa sólo la carga previa P_0 , siendo posible la medición de la profundidad de penetración h , la cual determina el número de dureza Rockwell (HR).

El ensayo de dureza Rockwell consiste en hacer una huella con un penetrador de forma cónica, aplicando una fuerza de 15N durante 10s, y posteriormente tomar el dato que proporciona el equipo después de quitar la carga. Este ensayo debe realizarse sobre una superficie lisa y plana, exenta de óxidos. La preparación de esta superficie debe efectuarse de modo que la alteración debida al calentamiento o a la deformación en frío sea mínima. El ensayo se realiza a temperatura ambiente.

Una vez determinada la dureza de Rockwell, se puede determinar la dureza de Vickers utilizando la tabla de comparación entre durezas y la interpolación lineal. Se tomarán 5 medidas diferentes para cada probeta, calculando la media y su correspondiente desviación.

4.2.6.- Etapa 6. Preparación metalográfica

Mediante esta etapa se preparan las muestras para microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido. Para ello, las muestras se deben embutir, desbastar y finalmente pasan por un pulido grueso y fino.

Para facilitar la manipulación y preparación de las muestras, el primer paso a realizar es la embutición de las diferentes aleaciones.

El desbaste se realiza sometiendo al material a un lijado de grado 220, 500 y 1000, utilizando papel abrasivo de carburo de silicio (SiC). Al pasar de una lija a la siguiente se lava la muestra con agua destilada con el objetivo de eliminar las partículas que hayan podido quedar de la etapa anterior. Otra consideración a tener en cuenta es la de girar la muestra 90° al pasar de una lija a la siguiente, de forma que las rayas de la etapa anterior sean eliminadas. También es recomendable mirar la muestra en un microscopio óptico antes de pasar a la siguiente lija para comprobar que todas las rayas estén en la misma dirección.

Durante el desbaste, la muestra se coloca sobre la lija ejerciendo una presión moderada y uniforme. Si la presión es demasiado elevada, se pueden ocasionar problemas de rayas no uniformes o partículas embebidas en la matriz; si la presión no es suficiente no se realizará el adecuado desprendimiento del material. La presión debe ser uniforme en toda la superficie para evitar que ésta se bisele, lo que dificultará su observación en el microscopio. Para que el abrasivo se desgaste uniformemente, la muestra debe moverse en sentido radial, manteniéndose en la misma posición durante las últimas vueltas con el fin de obtener todas las rayas en la misma dirección. El desbaste finaliza cuando al pasar el material por la lija de grado 1000 no se observan rayas de la etapa anterior, quedando una superficie homogénea.

El pulido es el siguiente paso dentro de la determinación de la porosidad de la muestra. Consiste en eliminar las irregularidades superficiales que hayan quedado tras la etapa de desbaste con el fin de alcanzar una superficie especular. El pulido se divide en dos tipos:

- Pulido grueso se utiliza diamante en suspensión de 9 μ m, que se añade durante 5 minutos gota a gota, utilizando el disco de pulido grueso girando a una velocidad de 150rpm. Se utilizan aproximadamente 2ml de suspensión, añadidos gota a gota con una jeringuilla, por cada 3 muestras.

- Pulido fino: la disolución empleada consiste en una suspensión coloidal de sílice de $0.05\mu\text{m}$ en peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 5%. Se utiliza un disco para pulido fino que gira a 150rpm, añadiendo 10ml de disolución aproximadamente por cada 3 muestras durante 5 minutos. Se agrega agua destilada tanto al inicio como al finalizar para poder eliminar cualquier partícula que haya quedado atrapada.

Tras terminar el pulido, las muestras se lavan con agua destilada y se secan con etanol y aire caliente.

4.2.7.- Etapa 7 Microscopía óptica (MO)

El objetivo de esta etapa es determinar la porosidad de las diferentes aleaciones. Se utilizan las muestras que han sido cortadas y preparadas tanto para microscopía óptica como para microscopía electrónica de barrido.

Para poder obtener el valor de la porosidad se utiliza el software *Nikon elements software 4.0*, tomando 5 imágenes de cada aleación.

4.2.8.- Etapa 8 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El objetivo de esta etapa es observar con una buena resolución y detalle la microestructura y también poder realizar el análisis químico.

El microscopio electrónico de barrido permite obtener información local de la superficie de un material a partir de una interacción de un haz electrónico con la misma. Un SEM consta de un cañón que posee un filamento emisor de electrones situado en la parte superior de la columna. Posteriormente los electrones emitidos pasan por una serie de lentes electromagnéticas con el fin de concentrar los electrones en un haz de pequeño diámetro. Este haz penetra en la cámara de observación donde está situada la muestra que se quiere

estudiar. En un SEM el haz barre la superficie de la muestra y una serie de detectores, situados en esa misma cámara, recogen las señales emitidas por la muestra. Las señales se visualizan en una pantalla de observación, cuyo barrido está sincronizado con el barrido que realiza el haz sobre la muestra. La imagen que se observa es el contraste punto a punto correspondiente al tipo de detector empleado.

La señal más común es la de electrones secundarios de baja energía, que da lugar a una imagen topográfica de la superficie. Este contraste se debe básicamente al efecto sombra. La resolución espacial es muy sensible al tamaño del haz incidente. Con otras señales obtendríamos otro tipo de imágenes. Así con el de rayos X obtendríamos una imagen de composición química punto a punto. Con la de electrones de alta energía o retrodispersados se obtiene una imagen sensible al número atómico Z, que nos daría acceso a conocer el número y distribución de los elementos químicos presentes.

4.2.9.- Etapa 9 Difracción de rayos X (DRX)

Tras la información proporcionada por los microanálisis realizados con el SEM, el siguiente paso es el análisis de las fases presentes en las muestras, mediante un difractómetro de rayos X.

La DRX constituye una herramienta básica para la caracterización de materiales cristalinos, que permite por un lado, establecer la forma alotrópica bajo la que se presenta una sustancia y por otro analizar sustancias que presentan varias fases constituidas por los mismos elementos. Para la identificación de éstas se procede a comparar la posición y la intensidad de las líneas presentes en el espectro problema con todos los espectros de difracción conocidos, los cuales aparecen incluidos en una base de datos que cada año publica la organización ICDD (*Internacional Center for Diffraction Data*). Además, esta técnica permite determinar detalles como la presencia de una orientación preferente en materiales masivos, el tamaño de grano o subgranos y el estado de distorsión de la red.

4.3.- Fase III: Caracterización electroquímica

Finalmente, la última fase de esta investigación es la caracterización electroquímica que consta de 4 etapas, que se suceden de forma consecutiva como se muestra en la figura 4.8:

- Etapa 1. Selección de las condiciones de ensayo
- Etapa 2. Ensayo de potencial a circuito abierto (OCP)
- Etapa 3. Obtención de las curvas potenciodinámicas
- Etapa 4. Espectroscopía de impedancia electroquímica

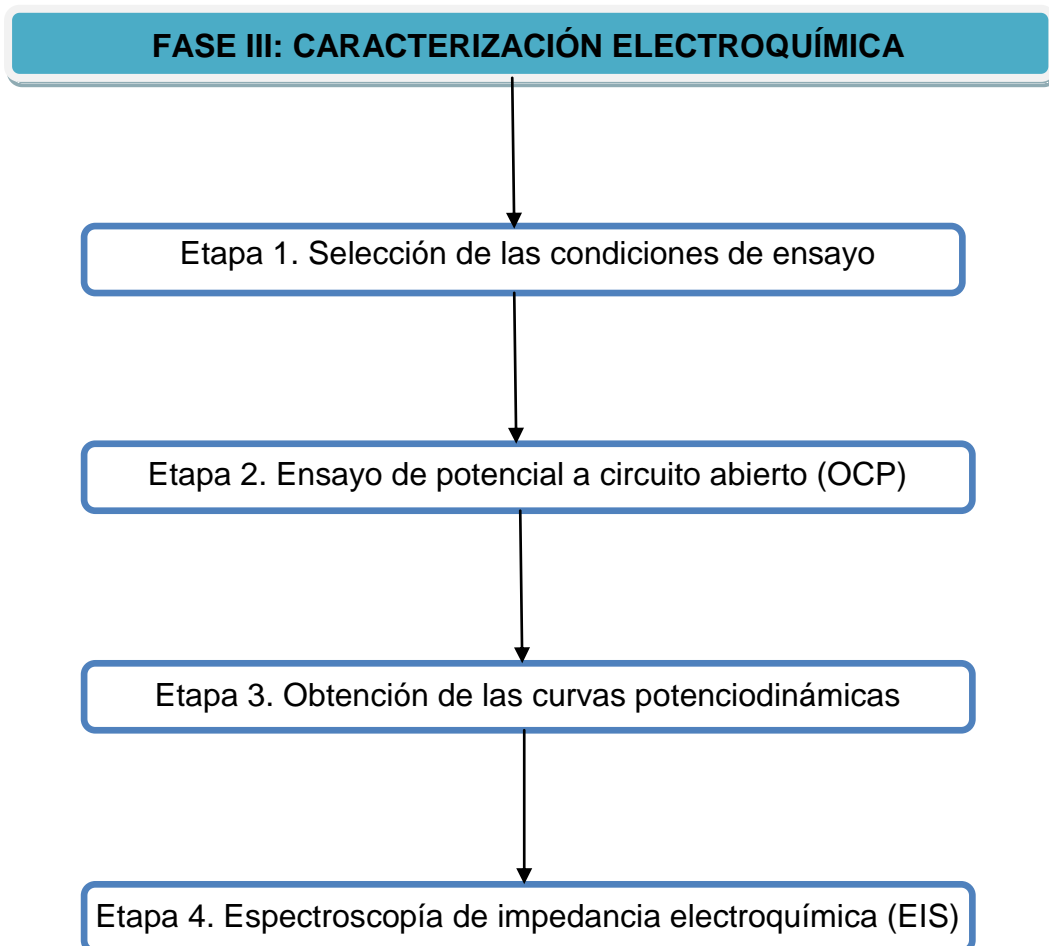


Figura 4.8. Etapas de la fase de caracterización electroquímica

4.3.1.- Etapa 1. Selección de las condiciones de ensayo

El objetivo de esta etapa es determinar las condiciones en las que se va a estudiar los ensayos de corrosión.

El primer paso es seleccionar la disolución que se va a utilizar. El fluido humano se compone principalmente de sales, fosfatos y proteínas. Entre las sales presentes en el suero las que se encuentran en mayor proporción son el NaCl y el KCl y otras minoritarias como el CaCl₂ y el MgCl₂ que no superan los 0.15 g/l. Por otra parte, los fosfatos presentes en el suero humano son inferiores a los 2 g/l encontrándose asociados a distintos iones (principalmente en forma de Na₂HPO₄ y KH₂PO₄). También existe un elevado número de proteínas. Es conveniente que las disoluciones utilizadas para la realización de los ensayos sean similares a las del fluido humano y no demasiado complejas para poder observar la influencia de determinados compuestos sobre el comportamiento electroquímico de los biomateriales, por lo que se va a utilizar una disolución de 8g/L de NaCl, ya que es la sal que se encuentra en mayor proporción y además se evita la formación de precipitados indeseados.

El dispositivo experimental seleccionado para llevar a cabo la secuencia de medidas electroquímicas consiste en una celda electroquímica con una configuración de tres electrodos y un potenciostato. La celda electroquímica está formada por los siguientes electrodos:

- Electrodo de Trabajo: probetas de aleaciones de titanio
- Electrodo de Referencia: Ag/AgCl (KCl 3M)
- Electrodo Auxiliar: electrodo de platino (Pt)

La temperatura de la disolución empleada se mantiene en $37 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$, que corresponde a la temperatura del cuerpo humano.

4.3.2.- Etapa 2. Ensayo de potencial a circuito abierto (OCP)

El primer método electroquímico empleado para la evaluación de la resistencia a la corrosión de las aleaciones biomédicas consiste en la medida del potencial a circuito abierto (OCP).

Tal como indica la norma ASTM G15 [48], el potencial a circuito abierto es el potencial del electrodo de trabajo medido respecto a un electrodo de referencia cuando no hay circulación de corriente. En los ensayos se mide el potencial del electrodo de trabajo sin paso de corriente durante 30 minutos. El valor de OCP se determina como la media aritmética de los potenciales medidos durante los últimos 300s, tiempo en el que se considera que se ha estabilizado el sistema.

Antes de realizar la medición del OCP se procede a una limpieza catódica de la superficie del material. Para ello se aplica un potencial de -1.1 V durante 5 minutos, que es un potencial muy por debajo del de corrosión, lo que permite reducir la posible capa de óxido que se haya podido generar en la superficie del electrodo y así equiparar las condiciones iniciales del material para todos los ensayos efectuados.

4.3.3.- Etapa 3. Obtención de las curvas potenciodinámicas

Las curvas de polarización potenciodinámicas consisten en el registro de la intensidad que circula a través del sistema electroquímico de trabajo cuando se impone sobre él un barrido de potenciales que empieza en un potencial inferior al de corrosión y avanza en sentido anódico hasta el potencial deseado. La velocidad del barrido de potenciales ha de ser lo suficientemente lenta como para permitir el intercambio de cargas que se produce en la interfase del material.

Se establece realizar un barrido desde potencial a circuito abierto (OCP) hasta -1.1V (potencial catódico) y a continuación se vuelve desde -1.1V hasta llegar a 3 V (potencial anódico). La velocidad de barrido es de 2mV/s.

4.3.4.- Etapa 4. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

El objetivo de esta etapa es caracterizar la interfase entre el biomaterial y el electrolito.

La *Espectroscopia de Impedancia Electroquímica* (EIS) es una técnica no destructiva, particularmente sensible a pequeños cambios en el sistema que permite la caracterización de las propiedades de materiales y sistemas electroquímicos. El fundamento de dicha técnica consiste en la aplicación al sistema de una onda senoidal de potencial (a distintas frecuencias) y del registro de la respuesta de intensidad de dicho sistema. De este modo, la impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida [49].

El ensayo de EIS se realiza a OCP, mediante la imposición de un potencial eléctrico senoidal entre la muestra estudiada y el electrodo de referencia con una amplitud de 10 mV, y con un barrido de frecuencias desde 10^{-6} Hz a 5×10^{-3} Hz.

La respuesta de un sistema a una perturbación senoidal se puede emplear para calcular la impedancia como función de la frecuencia de perturbación. En muchos materiales y sistemas electroquímicos la impedancia varía con la frecuencia del potencial aplicado en una forma que está relacionada con las propiedades de dichos materiales. Esto se debe a la estructura física del material, a los procesos electroquímicos que tengan lugar, o a una combinación de ambos. Por consiguiente, si se hace una medida de impedancias en un rango de frecuencias adecuado y los resultados se representan en unos ejes acorde a los datos obtenidos es posible relacionar los

resultados con las propiedades físicas y químicas de los materiales y sistemas electroquímicos.

Así pues, la impedancia puede representarse gráficamente de dos formas:

- **Diagrama de Nyquist** (Figura 4.9), donde se representa la parte imaginaria multiplicada por -1 ($-Z''$), frente a la parte real (Z'). Es el sistema de representación más utilizado y la información que se obtiene de él se basa en la forma que adoptan los espectros.
- **Diagramas de Bode** (Figura 4.10), donde se representa, por un lado, el módulo de la impedancia en función de la frecuencia, en coordenadas logarítmicas, y, por otro lado, el desfase en función de la frecuencia, en coordenadas semilogarítmicas. La información que se obtiene de este tipo de representación va encaminada al comportamiento de la impedancia en función de la frecuencia.

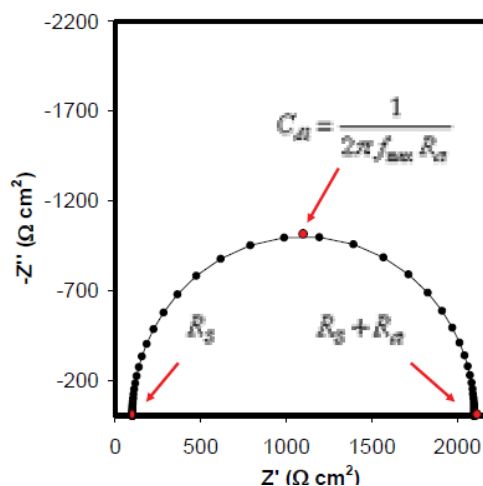


Figura 4.9. Representación de un Espectro de Impedancias mediante el Diagrama de Nyquist.

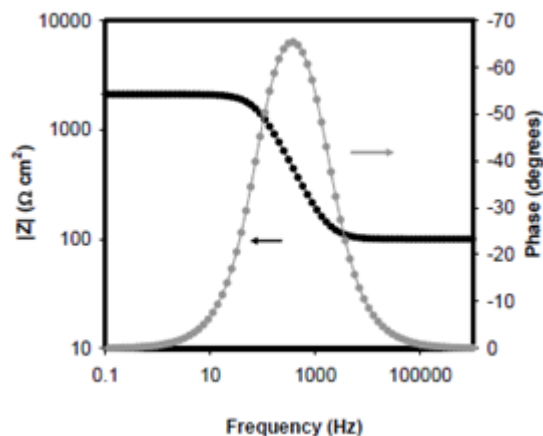


Figura 4.10. Representación de un Espectro de Impedancias mediante el Diagrama de Bode.

Se dispone de varias técnicas para la obtención del espectro de impedancias. El método más preciso para medir impedancias es la técnica de correlación de una onda seno, que mide una frecuencia cada vez y el espectro se construye barriendo la frecuencia de la señal aplicada. La señal medida se multiplica con una onda seno y una onda coseno de referencia obtenida del generador e integrada sobre el total del número de ciclos. El uso de esta forma de trabajo reduce significativamente el ruido aleatorio y las respuestas armónicas. Los barridos de medidas automáticos se producen fácilmente utilizando un control por microprocesador.

La interpretación del espectro de impedancias requiere la selección de un modelo apropiado que se ajuste a los datos experimentales. A través del modelo, las medidas obtenidas utilizando esta técnica proporcionan información relacionada con la resistencia de la disolución, la resistencia de polarización y la capacitancia de la doble capa de Helmholtz. La resistencia de la disolución se obtiene a altas frecuencias y los datos adquiridos a bajas frecuencias dan información de la cinética de la reacción. Según el modelo que se proponga y la forma de proponerlo, se puede obtener información de los parámetros característicos del mismo.

Debido a que se trata de una función de transferencia de un sistema, existen dos formas de abordar la obtención del modelo al que ajustar los datos experimentales:

- Planteamiento teórico, en el que se propone una hipótesis de lo que está sucediendo, a partir de la cual se propone un modelo teórico y con los datos experimentales se busca conocer los parámetros de este modelo, que a su vez se pueden relacionar con las propiedades físicas y químicas del sistema.
- Modelo experimental, en el que el sistema electroquímico se considera como una caja negra, pero que se utiliza para predecir su comportamiento futuro. Generalmente este tipo de modelos suelen ser circuitos eléctricos cuya respuesta es equivalente al comportamiento de los datos experimentales. Si la amplitud de la perturbación es pequeña, una forma de saber si el sistema se puede considerar lineal o linealizado consiste en aplicar el test de Kramers-Kroning, según el cual si el sistema es lineal se puede calcular Z'' a partir de Z' y viceversa. Estos investigadores propusieron también que si el sistema es lineal, entonces su comportamiento se puede describir a partir de un conjunto de circuitos sencillos del tipo mostrado en la figura 4.11.

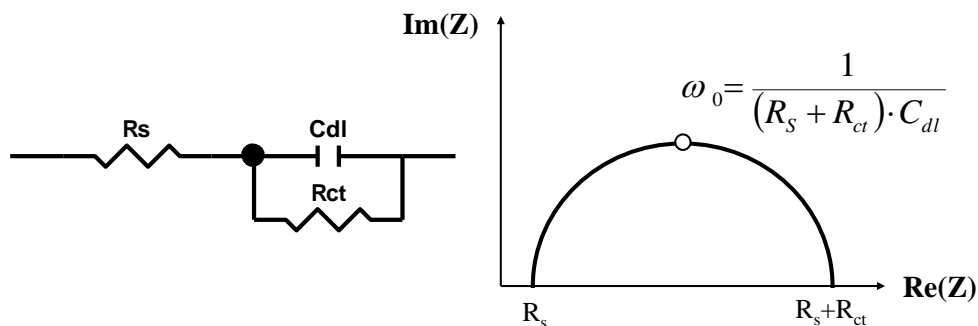


Figura 4.11. Circuito eléctrico equivalente más sencillo. Esquema eléctrico (izquierda) Representación de su impedancia en el diagrama de Nyquist con los elementos más significativos (derecha)

5.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

5.1.- Material

5.1.1.- Obtención del polvo por mezcla elemental

Para preparar las diferentes aleaciones se han utilizado polvos de titanio, niobio, plata y cobre, cuyas propiedades se recogen en la tabla 5.1

Tabla 5.1. Propiedades de los polvos utilizados

Propiedades	Titanio	Niobio	Plata	Cobre
Pureza	99.7%	99.8%	99,9%	99%
Tamaño de partícula	-325 MESH	<38 μm	0.6-2 μm	0.5-1.5 μm
Suministrador	Phelly materials	Alfa Aesar	Alfa Aesar	Alfa Aesar



a



b



c



d

Figura 5.1. Polvos utilizados para las aleaciones (a) Ti (b) Nb (c) Cu (d) Ag

Justo antes de compactar, los polvos se han mezclado homogéneamente mediante la utilización de una túbula. El modelo que se ha utilizado es una *inversina taumelmischer 2l*, como la que se muestra en la figura 5.2, que proporciona un movimiento rotacional con dos ejes de rotación con velocidad uniforme, facilitando así la mezcla uniforme del polvo y evitando heterogeneidades en la distribución de los polvos de los elementos aleantes. Esta mezcla se ha realizado durante 30 minutos, a una velocidad de 5-6 sobre 10.



Figura 5.2. Túbula inversina taumelmischer para la mezcla elemental de polvos

5.1.2.- Compactación

Para realizar la compactación de polvo se ha utilizado una máquina de ensayos universal de la marca *Instron modelo 1343* (figura 5.3) con una célula de carga de 500kN que permite monitorizar todo el proceso. La compactación se ha realizado a una presión de 600MPa, aplicada durante 10s.



Figura 5.3. Prensa hidráulica para compactación de la marca Instron modelo 1343

5.1.3.- Sinterización

El horno utilizado es un *Carbolite* tubular de alto vacío modelo HVT 15/75/450. Se ha conseguido el alto vacío, 5×10^{-4} bares, después de hacer el bajo vacío y romperlo en tres ocasiones consecutivas con argón. Este procedimiento se lleva a cabo porque, a pesar de conseguir el alto vacío posterior siempre queda residuos de los gases anteriores. De esta forma nos aseguramos que dentro del horno sólo queda gas argón, que al ser inerte, no oxida las probetas.

El ciclo térmico que se utiliza es el que se muestra en la figura 4.3. Las probetas obtenidas se muestran en la figura 5.4.

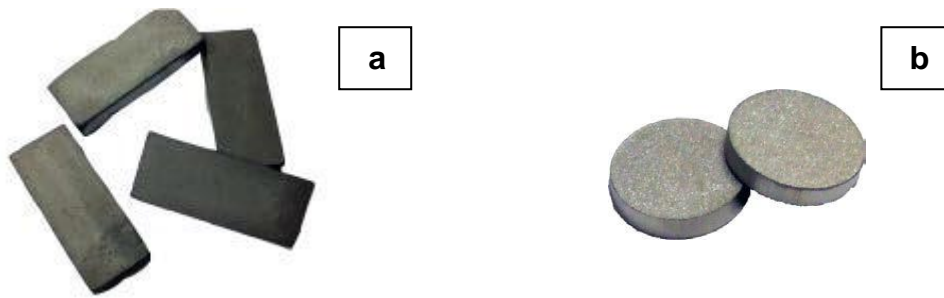


Figura 5.4. Probetas de flexión (a) y corrosión (b)

5.2.- Caracterización mecánica y metalográfica

5.2.1.- Ensayo de Arquímedes

Las mediciones de las masas se obtienen con una balanza analítica *Kern modelo 770*, que puede medir un peso máximo de 210g y un mínimo de 0,001g, a la que se le añade un kit de densidades, como se muestra en la figura 5.5.



Figura 5.5. Balanza analítica Kern modelo 770 con el kit de densidades

5.2.2.- Ultrasonidos

El equipo utilizado ha sido un detector de defectos por ultrasonidos *Karl Deusch Echograph 1090* (Figura 5.6). Se trata de un equipo portátil muy

versátil, en el que se ha utilizado dos tipos de palpadores rectos para obtener cada velocidad de propagación del sonido en el material: un palpador modelo DS 6 PB 4-14 para calcular la velocidad longitudinal y un palpador YS 12 HB 1 para el cálculo de la velocidad transversal. Estos dos palpadores se han utilizado en modo emisor receptor.



Figura 5.6. Detector de defectos por ultrasonidos Karl Deusch Echograph 1090

5.2.3.- Ensayo de flexión a 3 puntos

Para realizar este ensayo se ha utilizado un equipo Trapezium, Shimadzu, como el que se muestra en la figura 5.7.



Figura 5.7. Equipo Trapezium, Shimadzu utilizado para realizar el ensayo de flexión

5.2.4.- Cortes de la probeta de flexión

Para hacer los diferentes cortes en los fragmentos obtenidos tras realizar los ensayos de flexión, se utiliza una máquina de mesa de corte de precisión de *Struers* para realizar los cortes de la pieza. La *SECOTOM* (Figura 5.8) está equipada con rotación de muestras u oscilación, con una velocidad variable de rueda de 3000rpm y una velocidad de avance ajustable de 0,005 – 3.00 mm/s.



Figura 5.8. Cortadora de mesa de precisión Secotom

5.2.5.- Dureza

Para medir la dureza de las diferentes aleaciones ha sido empleado un durómetro *CENTAUR*, modelo *HD9-45*, como el que se muestra en la figura 5.9.



Figura 5.9. Durómetro CENTAUR, modelo HD9-45

5.2.6.- Preparación metalográfica

El montaje de probetas se realiza tanto para facilitar el manejo de éstas en el posterior proceso de desbaste y pulido, como para la observación en microscopio y también para tener probetas de un tamaño uniforme de 25 mm de diámetro. Se utiliza la prensa de montaje *Struers, LaboPress-3* (Ver figura 5.10).



Figura 5.10. Prensa de montaje Struers, LaboPress-3

El proceso de desbastado y pulido se ha realizado utilizando una desbastadora *Struers LaboPol-21* y una pulidora *Struers LaboPol-5* (Ver figuras 5.11.a y 5.11.b).



Figura 5.11. (a) Desbastadora Struers, LaboPol-21 (b) Pulidora Struers LaboPol-5

5.2.7.- Microscopía óptica (MO)

El microscopio óptico utilizado es un *Nikon LV100* (Ver figura 5.12). Puede utilizarse en campo claro, campo oscuro y luz polarizada incluyendo filtro Nomanski. La magnificación abarca desde 50 aumentos hasta 1000 y los objetivos son apocromáticos.

El equipo se ha utilizado en campo claro hasta el valor máximo de aumento de 1000X. Se ha utilizado campo claro porque se obtienen imágenes con mayor detalle de las zonas de interés que con las otras posibilidades que ofrece el microscopio. Las imágenes se han capturado con un programa de tratamiento y medición del propio equipo *Nikon elements software 4.0*.



Figura 5.12. Microscopio Nikon LV100 utilizado para la determinación de la porosidad

5.2.8.- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El equipo utilizado ha sido un *JEOL JSM 6300* equipado con los siguientes detectores entre otros:

- Detector de electrones secundarios (SE) de Jeol.
- Detector de electrones retrodispersados (BS) de Jeol.
- Detector de rayos X (EDS) de Oxford Instruments



Figura 5.13. Microscopio JEOL JSM 6300

5.2.9.- Difracción de rayos X (DRX)

Tras la información proporcionada por los microanálisis realizados con el SEM, el siguiente paso es el análisis de las fases presentes en las muestras. Los experimentos de DRX se han realizado en la universidad Jaume I de Castellón, mediante un equipo *D5000 de la marca SIEMENS* (Ver figura 5.14), con unas condiciones de ensayo barrido de 5 a 90° con una velocidad de 0,04°/min.

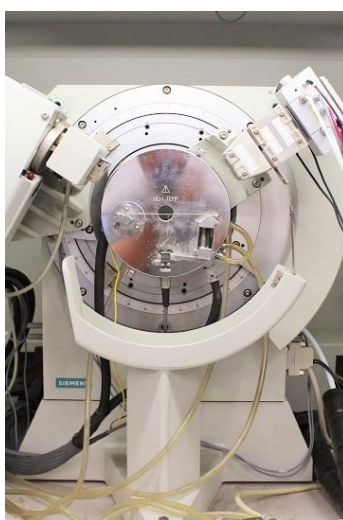


Figura 5.14. Difractómetro SIEMENS D5000

5.3.- Caracterización electroquímica

5.3.1.- Montaje experimental

Para mantener la temperatura del ensayo a $37 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$, que corresponde a la temperatura del cuerpo humano, se utiliza un foco de 100W.

Todos los potenciales han sido referidos al electrodo de Ag/AgCl KCl 3M, cuyo potencial estándar es de 205mV con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (SHE). Durante la experimentación, todos los electrodos se encuentran inmersos en 50 mL de disolución electrolítica de 8g/L de NaCl.

Es importante comprobar antes de iniciar cualquier ensayo, mediante un multímetro, que existe contacto eléctrico entre la probeta y la celda electroquímica.

El dispositivo experimental empleado para llevar a cabo la secuencia de medidas electroquímicas consiste en una celda electroquímica con una configuración de tres electrodos y un potencióstato *AUTOLAB 302N* (Ver figura 5.15).

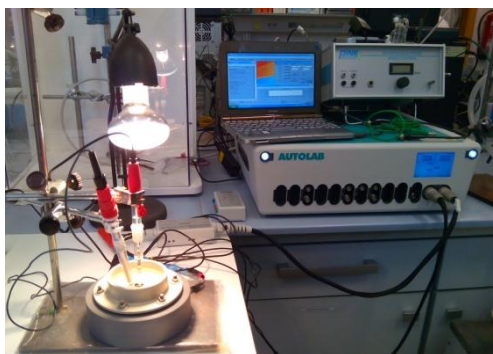


Figura 5.15. Montaje experimental para los ensayos electroquímicos

5.3.2.- Software utilizado

Para realizar los diferentes ensayos electroquímicos se han utilizados 2 programas diferentes:

- GPES: obtención del potencial a circuito abierto y de las curvas potenciodinámicas
- FRA: ensayo de impedancias

6.- RESULTADOS

6.1.- Pulvimetalurgia

6.1.1.- Compactación

Los resultados de las masas y las medidas geométricas obtenidas durante la etapa de compactación se recopilan en las tablas 6.1. y 6.2.

Tabla 6.1. Resultados del ensayo de compactación para las probetas de flexión

Aleación	Muestra	Masa antes compactación (g)	Masa tras compactación (g)	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)
Ti34Nb	TN1	10,172	10,117	30,1	12,2	6,5
	TN2	10,172	10,138	30,2	12,2	6,5
	TN3	10,176	10,158	30,2	12,3	6,5
	TN4	10,169	10,135	30,2	12,2	6,5
	TN5	10,175	10,105	30,2	12,3	6,5
	TN6	10,173	10,126	30,2	12,2	6,5
	TN7	10,031	10,002	30,1	12,2	6,3
Ti34Nb1.5Ag	TNA8	10,336	10,257	30,1	12,1	6,5
	TNA9	10,330	10,283	30,1	12,3	6,5
	TNA10	10,329	10,305	30,3	12,2	6,5
	TNA11	10,334	10,304	30,2	12,2	6,5
	TNA12	10,331	10,271	30,2	12,2	6,5
	TNA13	10,330	10,334	30,2	12,2	6,5
	TNA14	10,231	10,195	30,1	12,2	6,5
Ti34Nb3Ag	TNA15	10,494	10,453	30,2	12,2	6,5
	TNA16	10,493	10,444	30,1	12,2	6,5
	TNA17	10,496	10,463	30,2	12,2	6,5
	TNA18	10,493	10,459	30,2	12,2	6,4
	TNA19	10,493	10,484	30,2	12,4	6,4
	TNA20	10,490	10,447	30,1	12,2	6,6
	TNA21	10,370	10,319	30,1	12,2	6,3
Ti34Nb1.5Cu	TNC22	10,293	10,220	30,1	12,2	6,5
	TNC23	10,291	10,267	30,3	12,2	6,5
	TNC24	10,293	10,252	30,1	12,2	6,4
	TNC25	10,293	10,290	30,2	12,2	6,4
	TNC26	10,293	10,268	30,3	12,2	6,4
	TNC27	10,294	10,277	30,1	12,2	6,4
	TNC28	10,168	10,173	30,1	12,2	6,5

Aleación	Muestra	Masa antes compactación (g)	Masa tras compactación (g)	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)
Ti34Nb3Cu	TNC29	10,408	10,361	30,1	12,2	6,5
	TNC30	10,407	10,382	30,1	12,2	6,5
	TNC31	10,409	10,421	30,1	12,2	6,4
	TNC32	10,410	10,374	30,2	12,1	6,5
	TNC33	10,409	10,387	30,2	12,2	6,4
	TNC34	10,406	10,392	30,1	12,2	6,5
	TNC35	10,260	10,238	30,1	12,2	6,6

Tabla 6.2. Resultados del ensayo de compactación para las probetas de flexión

Aleación	Muestra	Masa antes compactación (g)	Masa tras compactación (g)	Diámetro (mm)	Espesor (mm)
Ti34Nb	1	7,594	7,545	20,05	5,70
	2	7,591	7,567	20,05	5,73
	3	7,518	7,494	20,06	5,72
Ti34Nb1.5Ag	4	7,673	7,614	20,06	5,60
	5	7,656	7,607	20,07	5,52
	6	7,548	7,481	20,06	5,51
Ti34Nb3Ag	7	7,741	7,700	20,07	5,60
	8	7,715	7,679	20,06	5,54
	9	7,641	7,583	20,05	5,50
Ti34Nb1.5Cu	10	7,622	7,538	20,08	5,56
	11	7,619	7,533	20,07	5,55
	12	7,673	7,595	20,09	5,60
Ti34Nb3Cu	13	7,712	7,672	20,05	5,61
	14	7,712	7,610	20,08	5,69
	15	7,650	7,597	20,07	5,58

6.1.2.- Sinterización

Como en el caso de la compactación, los resultados obtenidos tras el proceso se presentan en las tablas 6.3. y 6.4.

Tabla 6.3. Resultados del ensayo de sinterización para las probetas de flexión

Aleación	Muestra	Masa tras sinterización (g)	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)
Ti34Nb	TN1	10,172	-	-	-
	TN2	10,172	28,8	11,5	6,4
	TN3	10,176	28,8	11,4	6,4
	TN4	10,169	28,7	11,4	6,4
	TN5	10,175	28,4	11,5	6,2
	TN6	10,173	28,5	11,6	6,2
	TN7	10,031	28,6	11,7	6,1
Ti34Nb1.5Ag	TNA8	10,336	-	-	-
	TNA9	10,330	28,7	11,5	6,4
	TNA10	10,329	28,6	11,6	6,4
	TNA11	10,334	28,6	11,6	6,4
	TNA12	10,331	28,5	11,6	6,3
	TNA13	10,330	28,6	11,6	6,3
	TNA14	10,231	28,3	11,4	6,3
Ti34Nb3Ag	TNA15	10,494	-	-	-
	TNA16	10,493	28,8	11,6	6,5
	TNA17	10,496	28,8	11,6	6,5
	TNA18	10,493	28,8	11,6	6,5
	TNA19	10,493	28,7	11,6	6,2
	TNA20	10,490	28,5	11,5	6,2
	TNA21	10,370	28,7	11,7	6,2
Ti34Nb1.5Cu	TNC22	10,293	-	-	-
	TNC23	10,291	28,8	11,6	6,2
	TNC24	10,293	28,6	11,6	6,3
	TNC25	10,293	28,8	11,6	6,2
	TNC26	10,293	28,3	11,6	6,3
	TNC27	10,294	28,6	11,6	6,2
	TNC28	10,168	28,5	11,6	6,2
Ti34Nb3Cu	TNC29	10,408	-	-	-
	TNC30	10,407	28,6	11,5	6,2
	TNC31	10,409	28,6	11,6	6,2
	TNC32	10,410	28,5	11,4	6,3
	TNC33	10,409	28,4	11,5	6,2
	TNC34	10,406	28,6	11,6	6,2
	TNC35	10,260	28,5	11,6	6,2

Tabla 6.4. Resultados del ensayo de sinterización para las probetas de corrosión

Aleación	Muestra	Masa tras sinterización (g)	Diámetro (mm)	Espesor (mm)
Ti34Nb	1	7,535	18,96	5,415
	2	7,557	18,92	5,395
	3	7,488	18,80	5,409
Ti34Nb1.5Ag	4	7,592	18,93	5,391
	5	7,584	19,01	5,356
	6	7,456	18,85	5,255
Ti34Nb3Ag	7	7,656	19,06	5,348
	8	7,641	19,00	5,329
	9	7,545	19,05	5,238
Ti34Nb1.5Cu	10	7,513	18,95	5,273
	11	7,506	18,75	5,376
	12	7,570	18,80	5,396
Ti34Nb3Cu	13	7,595	18,93	5,331
	14	7,561	18,87	5,401
	15	7,525	18,90	5,270

6.2.- Caracterización mecánica y microestructural

6.2.1.- Ensayo de Arquímedes

Los resultados obtenidos en este ensayo se han dividido en dos tablas, por un lado se muestran las diferentes masas que han sido medidas (Tabla 6.5) y por otro lado los parámetros que han sido obtenidos con las ecuaciones 4.1-4.8 (Tabla 6.6).

Tabla 6.5. Medida de las diferentes masas para el ensayo de Arquímedes

Temperatura (°C)	Aleación	Muestra	Densidad teórica (g/cm ³)	D (g)	S (g)	M (g)
1250	Ti34Nb	TN2	5,373	10,108	8,183	10,261
		TN3	5,373	10,138	8,206	10,295
		TN4	5,373	10,105	8,168	10,262

Temperatura (°C)	Aleación	Muestra	Densidad teórica (g/cm ³)	D (g)	S (g)	M (g)
1250	Ti34Nb1.5Ag	TNA9	5,428	10,241	8,319	10,412
		TNA10	5,428	10,256	8,313	10,398
		TNA11	5,428	10,257	8,320	10,426
	Ti34Nb3Ag	TNA16	5,485	10,367	8,433	10,553
		TNA17	5,485	10,389	8,446	10,568
		TNA18	5,485	10,384	8,445	10,539
	Ti34Nb1.5Cu	TNC23	5,421	10,232	8,261	10,333
		TNC24	5,421	10,215	8,255	10,316
		TNC25	5,421	10,251	8,273	10,336
	Ti34Nb3Cu	TNC30	5,470	10,325	8,316	10,402
		TNC31	5,470	10,365	8,344	10,442
		TNC32	5,470	10,318	8,329	10,412
1300	Ti34Nb	TN5	5,373	10,080	8,100	10,120
		TN6	5,373	10,103	8,115	10,137
		TN7	5,373	9,981	8,016	10,014
	Ti34Nb1.5Ag	TNA12	5,428	10,223	8,237	10,299
		TNA13	5,428	10,289	8,278	10,338
		TNA14	5,428	10,139	8,172	10,196
	Ti34Nb3Ag	TNA19	5,485	10,408	8,411	10,496
		TNA20	5,485	10,368	8,386	10,454
		TNA21	5,485	10,245	8,282	10,322
	Ti34Nb1.5Cu	TNC26	5,421	10,225	8,222	10,255
		TNC27	5,421	10,236	8,237	10,266
		TNC28	5,421	10,129	8,145	10,171
	Ti34Nb3Cu	TNC33	5,470	10,321	8,317	10,360
		TNC34	5,470	10,326	8,322	10,352
		TNC35	5,470	10,171	8,196	10,229

Tabla 6.6. Determinación de los diferentes parámetros mediante el ensayo de Arquímedes

Muestra	V teórico (cm ³)	V exterior (cm ³)	V poros abierto (cm ³)	V poros cerrados (cm ³)	% poros abiertos	% poros cerrados	Densidad exp. (g/cm ³)	Densidad relativa (%)
TN2	1,881	2,078	0,153	0,044	7,363	2,107	4,864	90,53
TN3	1,887	2,089	0,157	0,045	7,516	2,163	4,853	90,32
TN4	1,881	2,094	0,157	0,056	7,498	2,690	4,826	89,81
TNA9	1,887	2,093	0,171	0,035	8,170	1,694	4,893	90,14
TNA10	1,889	2,085	0,142	0,054	6,811	2,576	4,919	90,61
TNA11	1,889	2,106	0,169	0,048	8,025	2,256	4,870	89,72
TNA16	1,890	2,120	0,186	0,044	8,774	2,072	4,890	89,15

Muestra	V teórico (cm ³)	V exterior (cm ³)	V poros abierto (cm ³)	V poros cerrados (cm ³)	% poros abiertos	% poros cerrados	Densidad exp. (g/cm ³)	Densidad relativa (%)
TNA17	1,894	2,122	0,179	0,049	8,435	2,305	4,896	89,26
TNA18	1,893	2,094	0,155	0,046	7,402	2,189	4,959	90,41
TNC23	1,887	2,072	0,101	0,084	4,875	4,036	4,938	91,09
TNC24	1,884	2,061	0,101	0,076	4,901	3,676	4,956	91,42
TNC25	1,891	2,063	0,085	0,087	4,120	4,223	4,969	91,66
TNC30	1,887	2,086	0,077	0,122	3,691	5,827	4,950	90,48
TNC31	1,895	2,098	0,077	0,126	3,670	6,017	4,940	90,31
TNC32	1,886	2,083	0,094	0,103	4,513	4,937	4,953	90,55
TN5	1,876	2,020	0,040	0,104	1,980	5,148	4,990	92,87
TN6	1,880	2,022	0,034	0,108	1,682	5,327	4,997	92,99
TN7	1,858	1,998	0,033	0,107	1,652	5,376	4,995	92,97
TNA12	1,883	2,062	0,076	0,103	3,686	4,985	4,958	91,33
TNA13	1,895	2,060	0,049	0,116	2,379	5,613	4,995	92,01
TNA14	1,868	2,024	0,057	0,099	2,816	4,904	5,009	92,28
TNA19	1,898	2,085	0,088	0,099	4,221	4,770	4,992	91,01
TNA20	1,890	2,068	0,086	0,092	4,159	4,437	5,014	91,40
TNA21	1,868	2,040	0,077	0,095	3,775	4,665	5,022	91,56
TNC26	1,886	2,033	0,030	0,117	1,476	5,751	5,030	92,77
TNC27	1,888	2,029	0,030	0,111	1,479	5,465	5,045	93,06
TNC28	1,868	2,026	0,042	0,116	2,073	5,707	5,000	92,22
TNC33	1,887	2,043	0,039	0,117	1,909	5,741	5,052	92,35
TNC34	1,888	2,030	0,026	0,116	1,281	5,732	5,087	92,99
TNC35	1,859	2,033	0,058	0,116	2,853	5,691	5,003	91,46

Como el objetivo de este ensayo era obtener las diferentes porosidades, se han calculado las medias y desviaciones (Tabla 6.7.).

Tabla 6.7. Porosidades obtenidas por Arquímedes

Temperatura (°C)	Aleación	%P abierta	%P cerrada	%P total
1250°C	Ti34Nb	7,458 ± 0,083	2,306 ± 0,322	9,764
	Ti34Nb1.5Ag	7,643 ± 0,747	2,143 ± 0,446	9,787
	Ti34Nb3Ag	8,182 ± 0,715	2,187 ± 0,117	10,369
	Ti34Nb1.5Cu	4,617 ± 0,443	3,972 ± 0,278	8,589
	Ti34Nb3Cu	3,939 ± 0,480	5,573 ± 0,577	9,512
1300°C	Ti34Nb	1,765 ± 0,182	5,283 ± 0,120	7,048
	Ti34Nb1.5Ag	2,912 ± 0,665	5,158 ± 0,388	8,069
	Ti34Nb3Ag	4,046 ± 0,242	4,622 ± 0,171	8,668
	Ti34Nb1.5Cu	1,654 ± 0,344	5,640 ± 0,154	7,293
	Ti34Nb3Cu	1,911 ± 0,791	5,721 ± 0,026	7,632

6.2.2.- Ultrasonidos

En cuanto al ensayo de ultrasonidos, se muestran en la tabla 6.8. los valores medios del módulo elástico, con su correspondiente desviación.

Tabla 6.8. Valores de módulo elástico obtenidos mediante ultrasonidos

Temperatura (°C)	Aleación	Módulo elástico (GPa)
1250	Ti34Nb	69,277 ± 1,457
	Ti34Nb1.5Ag	65,214 ± 0,106
	Ti34Nb3Ag	61,729 ± 0,864
	Ti34Nb1.5Cu	75,154 ± 1,740
	Ti34Nb3Cu	76,072 ± 1,356
1300	Ti34Nb	75,580 ± 0,352
	Ti34Nb1.5Ag	70,834 ± 0,446
	Ti34Nb3Ag	67,280 ± 1,369
	Ti34Nb1.5Cu	65,767 ± 3,615
	Ti34Nb3Cu	81,439 ± 5,886

6.2.3.- Ensayos de flexión a 3 puntos

El software utilizado para realizar los ensayos de flexión a 3 puntos, nos proporciona directamente la fuerza y el desplazamiento máximo, mostrado en la tabla 6.9.

Tabla 6.9. Fuerza máxima y desplazamiento máximo

Aleación	Muestra	Fuerza máxima (N)	Desplazamiento máximo (mm)
Ti34Nb	TN1	391	0,165
	TN2	14083	0,500
	TN3	13461	0,505
	TN4	14332	0,602
	TN5	16482	0,641
	TN6	17893	0,742
	TN7	17748	0,766

Aleación	Muestra	Fuerza máxima (N)	Desplazamiento máximo (mm)
Ti34Nb1.5Ag	TNA8	347	0,188
	TNA9	12528	0,515
	TNA10	13302	0,568
	TNA11	14302	0,628
	TNA12	16704	0,702
	TNA13	17417	0,733
	TNA14	16482	0,725
Ti34Nb3Ag	TNA15	353	0,166
	TNA16	14132	0,569
	TNA17	14243	0,698
	TNA18	14537	0,732
	TNA19	16219	0,715
	TNA20	15787	0,643
	TNA21	16054	0,705
Ti34Nb1.5Cu	TNC22	371	0,163
	TNC23	13058	0,675
	TNC24	11846	0,683
	TNC25	11610	0,617
	TNC26	14438	1,069
	TNC27	11723	0,692
	TNC28	10326	0,565
Ti34Nb3Cu	TNC29	371	0,159
	TNC30	11908	0,591
	TNC31	10280	0,571
	TNC32	10012	0,541
	TNC33	14353	0,617
	TNC34	12515	0,710
	TNC35	12295	0,681

6.2.4.- Dureza

A continuación se muestran los resultados de dureza Rockwell (obtenidos experimentalmente) y los de dureza Vickers que se obtienen utilizando una tabla de equivalencias (Tabla 6.10.).

Tabla 6.10. Dureza Rockwell y dureza Vickers

Temperatura (°C)	Aleación	HRC (15N)	HV
1250	Ti34Nb	76,28 ± 2,08	321,33
	Ti34Nb1.5Ag	77,86 ± 0,95	347,67
	Ti34Nb3Ag	77,86 ± 1,33	347,62
	Ti34Nb1.5Cu	79,20 ± 1,25	370,00
	Ti34Nb3Cu	79,61 ± 1,41	376,83
1300	Ti34Nb	77,20 ± 2,51	321,33
	Ti34Nb1.5Ag	77,57 ± 1,47	347,67
	Ti34Nb3Ag	79,13 ± 1,60	347,62
	Ti34Nb1.5Cu	79,40 ± 1,55	370,00
	Ti34Nb3Cu	79,79 ± 1,16	376,83

6.2.5.- Microscopía óptica (MO)

Utilizando la técnica de microscopía óptica se ha determinado la porosidad de las diferentes aleaciones, como se muestra en la tabla 6.11.

Tabla 6.11. Porosidad determinada por microscopía óptica

Temperatura (°C)	Muestra	% Porosidad
1250	Ti34Nb	8,43 ± 0,36
	Ti34Nb1.5Ag	4,60 ± 0,63
	Ti34Nb3Ag	6,47 ± 1,66
	Ti34Nb1.5Cu	6,88 ± 1,12
	Ti34Nb3Cu	7,32 ± 0,35
1300	Ti34Nb	3,95 ± 0,65
	Ti34Nb1.5Ag	4,88 ± 0,39
	Ti34Nb3Ag	7,64 ± 0,99
	Ti34Nb1.5Cu	7,35 ± 0,72
	Ti34Nb3Cu	7,33 ± 0,72

6.2.6.- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido se muestran en las figuras 6.1.-6.5.

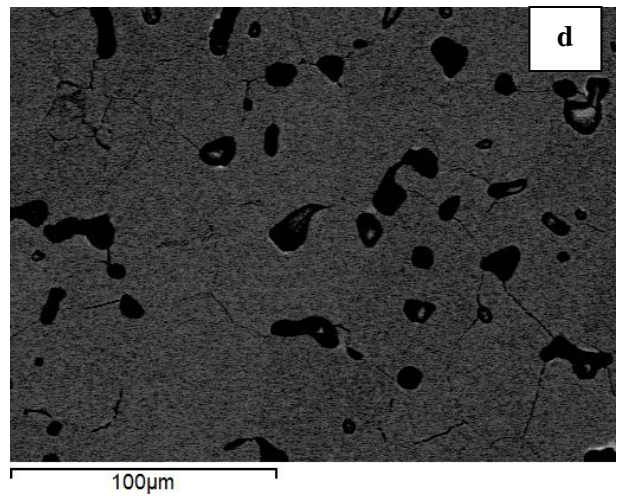
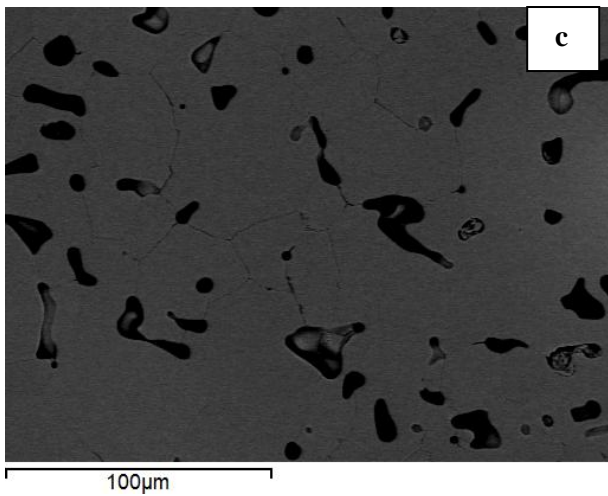
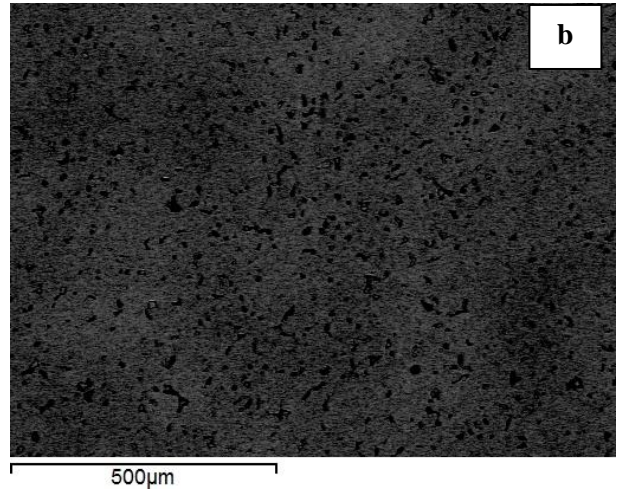
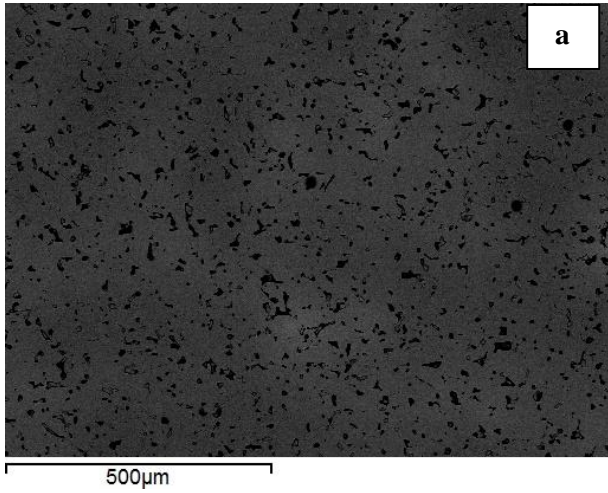
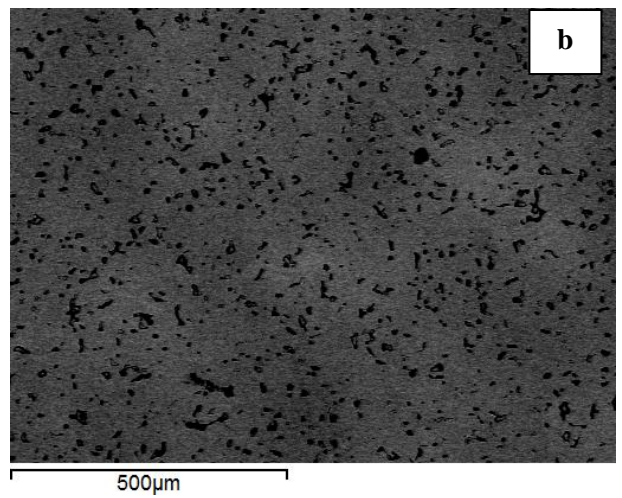
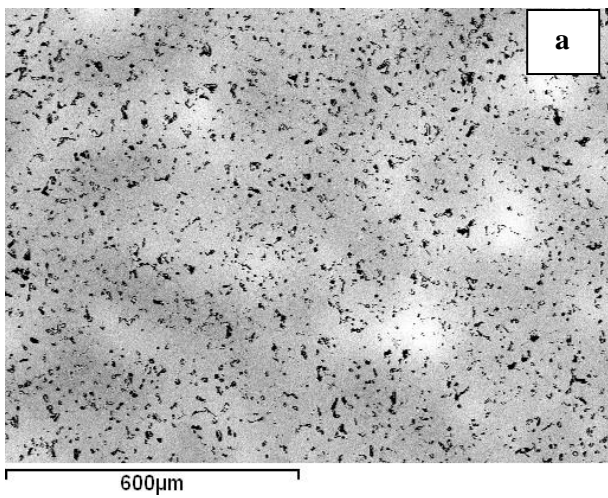


Figura 6.1. Imágenes de SEM para el Ti34Nb (a) 100x, 1250°C (b) 100x, 1300°C (c) 500x, 1250°C (d) 500x, 1300°C



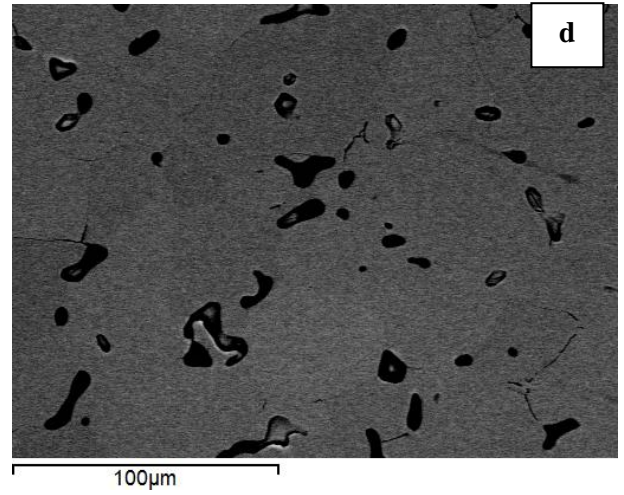
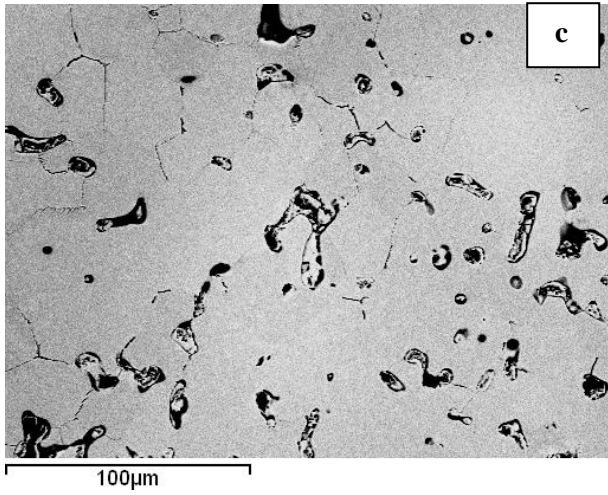


Figura 6.2. Imágenes de SEM para el Ti₃₄Nb_{1.5}Ag (a) 100x, 1250°C (b) 100x, 1300°C (c) 500x, 1250°C (d) 500x, 1300°C

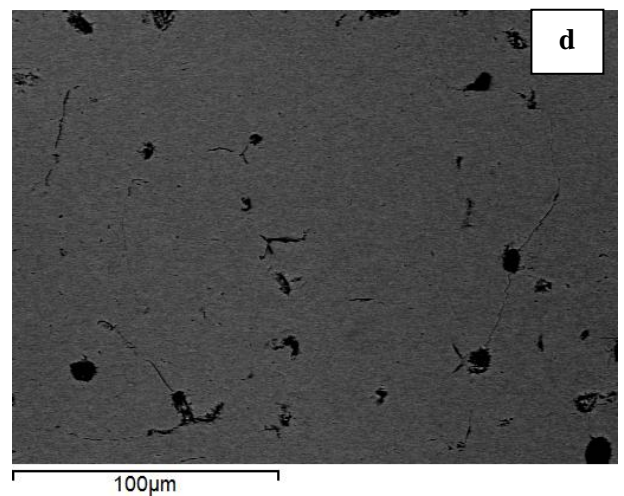
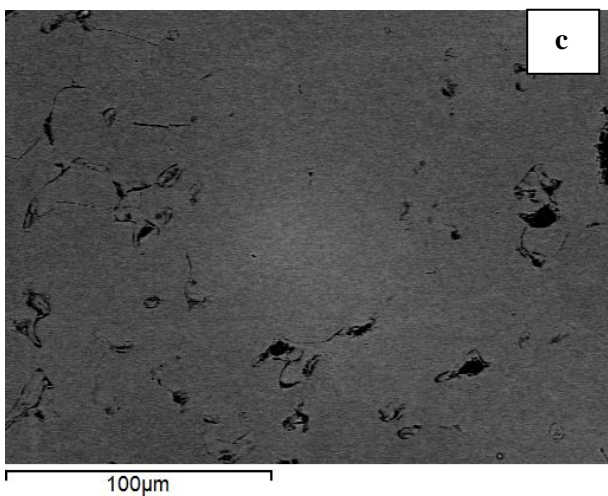
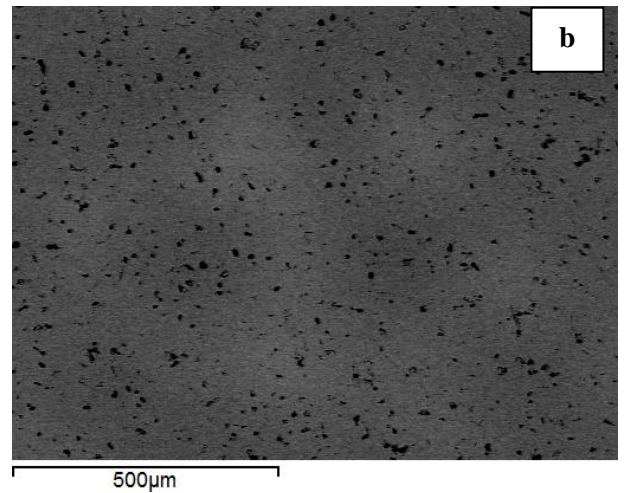
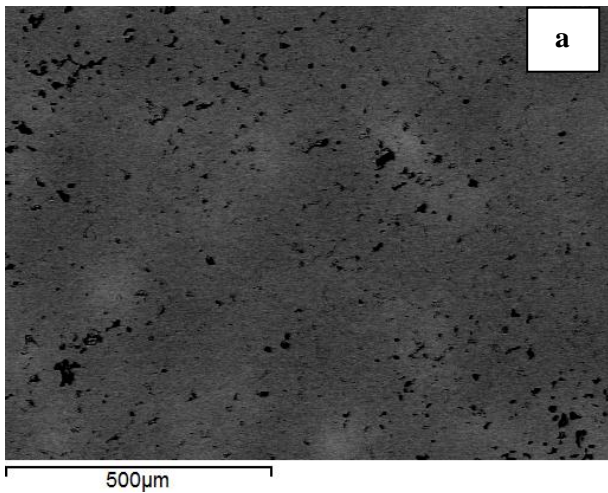


Figura 6.3. Imágenes de SEM para el Ti₃₄Nb₃Ag (a) 100x, 1250°C (b) 100x, 1300°C (c) 500x, 1250°C (d) 500x, 1300°C

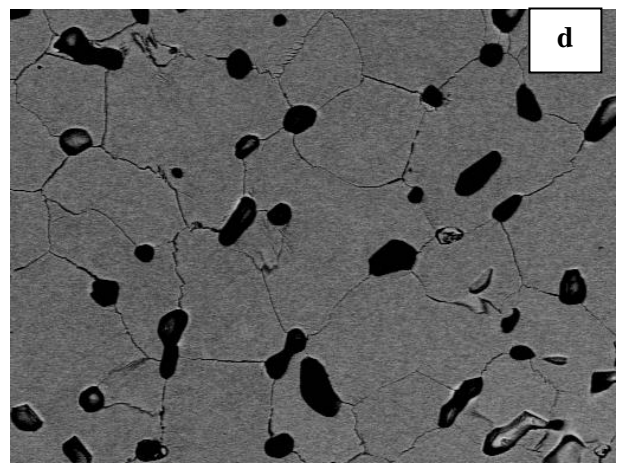
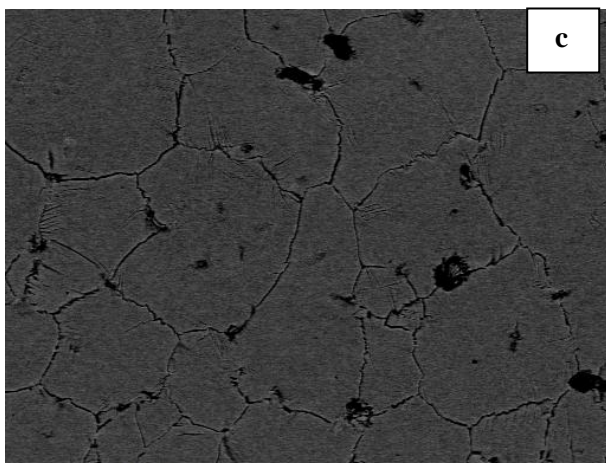
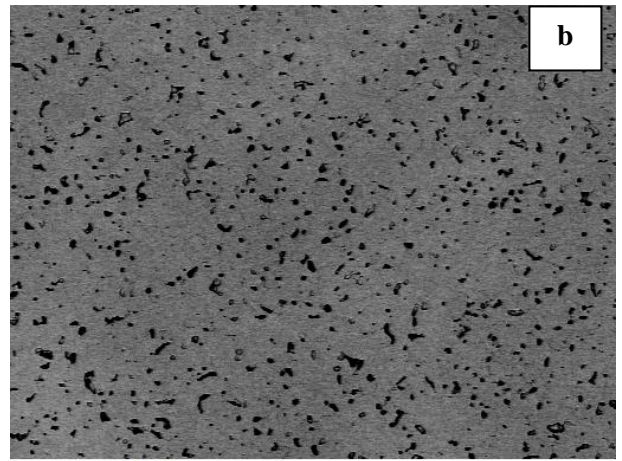
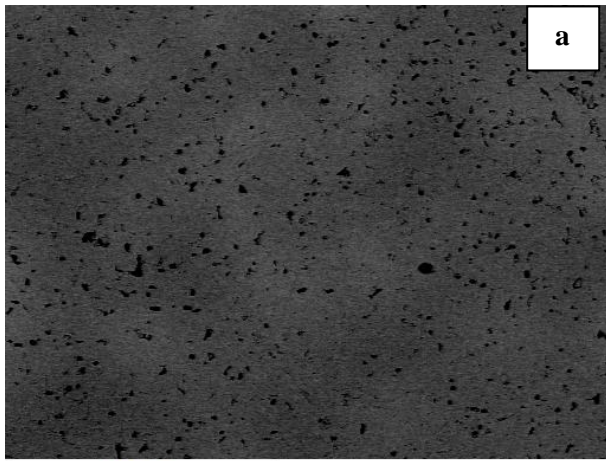
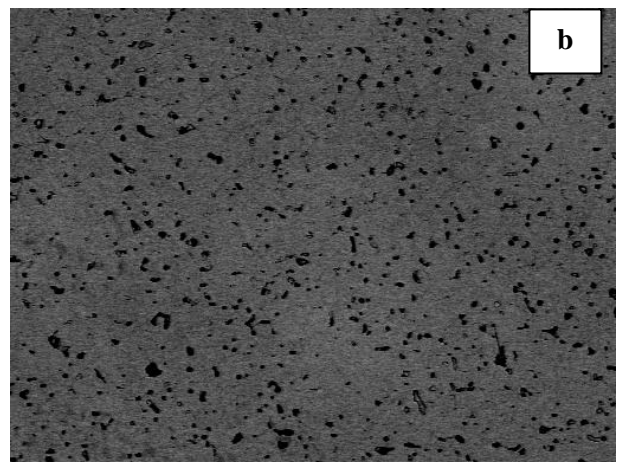
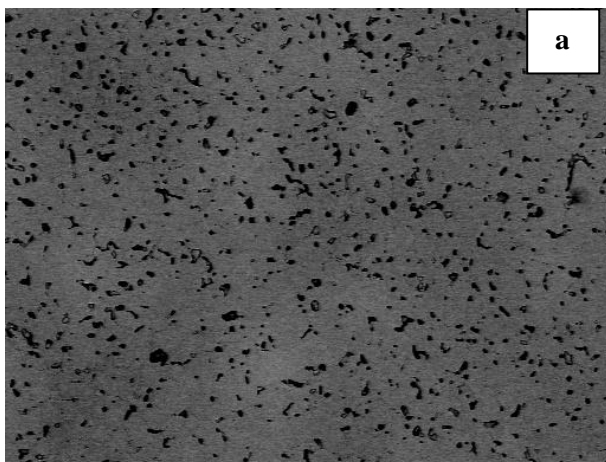


Figura 6.4. Imágenes de SEM para el Ti₃₄Nb_{1.5}Cu (a) 100x, 1250°C (b) 100x, 1300°C (c) 500x, 1250°C (d) 500x, 1300°C



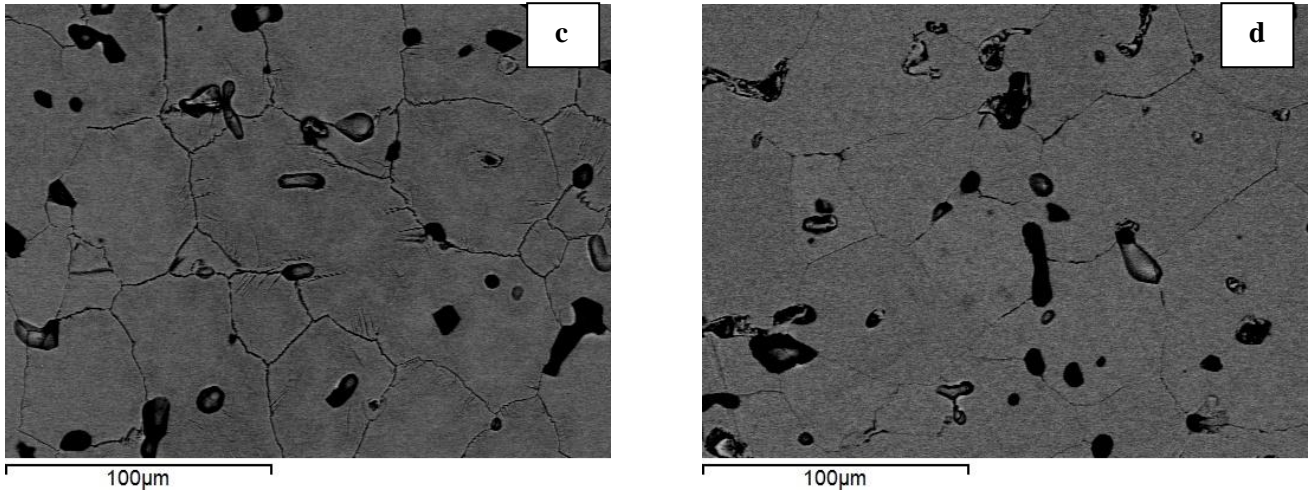


Figura 6.5. Imágenes de SEM para el Ti₃₄Nb₃Cu (a) 100x, 1250°C (b) 100x, 1300°C (c) 500x, 1250°C (d) 500x, 1300°C

Las imágenes obtenidas de las fracturas de las diferentes aleaciones a 1250°C y 1300°C se muestran en las figuras 6.6 y 6.7.

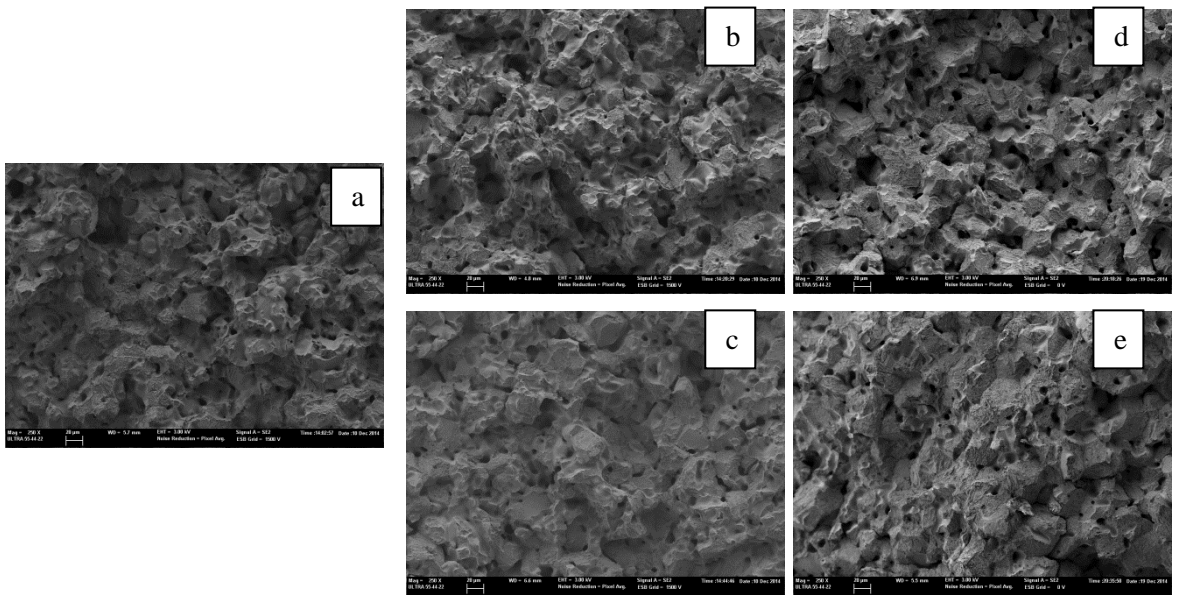


Figura 6.6. Imágenes de las fracturas de las diferentes aleaciones a 1250°C 250x (a) Ti₃₄Nb (b) Ti₃₄Nb_{1.5}Ag (c) Ti₃₄Nb₃Ag (d) Ti₃₄Nb_{1.5}Cu (e) Ti₃₄Nb₃Cu

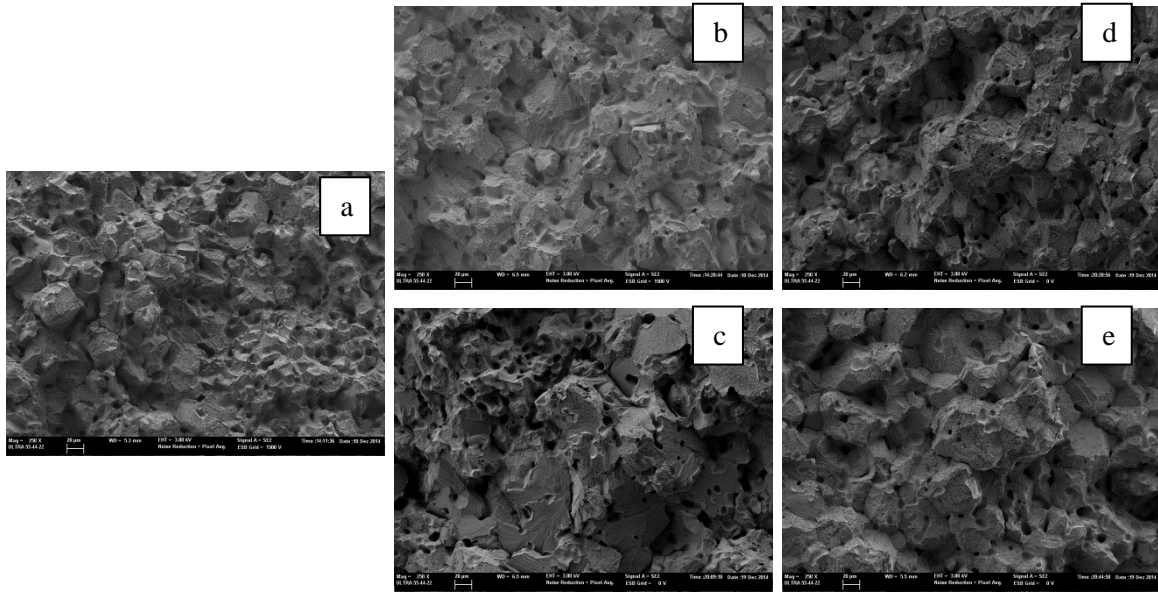


Figura 6.7. Imágenes de las fracturas de las diferentes aleaciones a 1300°C 250x (a) Ti34Nb (b) Ti34Nb1.5Ag (c) Ti34Nb3Ag (d) Ti34Nb1.5Cu (e) Ti34Nb3Cu

En todas las fracturas se observa una combinación de fractura frágil y dúctil por lo que para poder verlas con más detalle, se han tomado algunas imágenes con mayor aumento. En la figura 6.8, se observa un ejemplo típico de fractura principalmente dúctil, mientras en la figura 6.9 podemos apreciar como discurren las fisuras por la zona frágil. Ambas imágenes corresponden a zonas diferentes de la fractura de la aleación de Ti34Nb, obtenida a 1300°C.

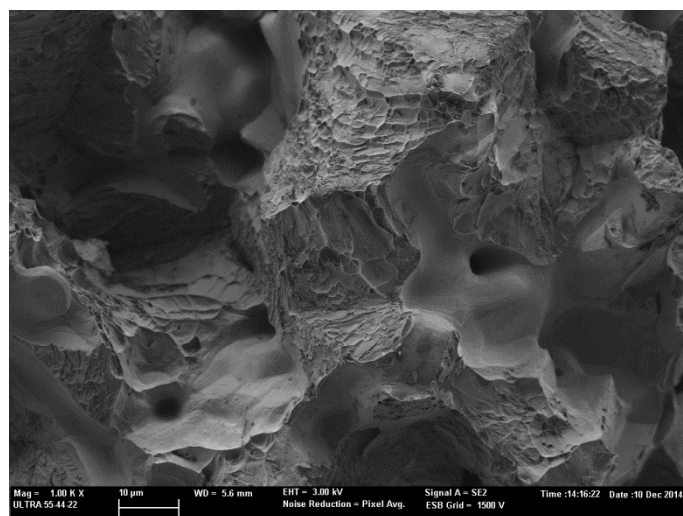


Figura 6.8. Ejemplo de fractura dúctil para la aleación Ti34Nb 1300°C

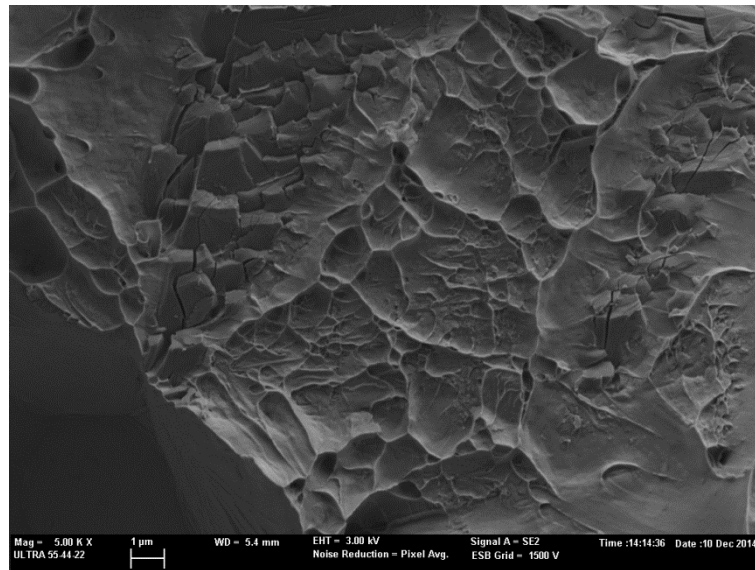


Figura 6.9. Fisuras en la zona frágil para la aleación Ti34Nb 1300°C

6.2.7.- Difracción de rayos X

Los difractogramas obtenidos se presentan en las figuras 6.10. y 6.11. Sólo se han analizado para las diferentes aleaciones que han sido sinterizadas a la temperatura de 1250°C.

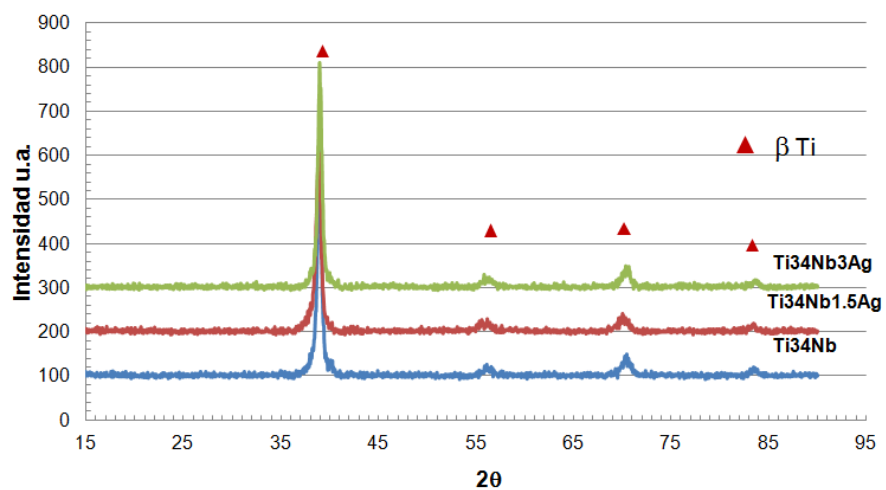


Figura 6.10. Difractograma comparativo de las aleaciones Ti34Nb, Ti34Nb1.5Ag y Ti34Nb3Ag

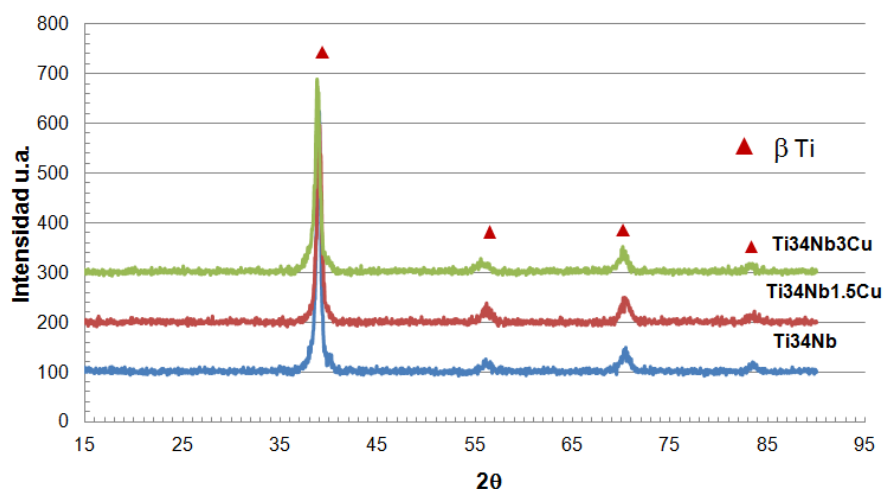


Figura 6.11. Difractograma comparativo de las aleaciones Ti34Nb, Ti34Nb1.5Cu y Ti34Nb3Cu

6.3.- Caracterización electroquímica

6.3.1.- Potencial a circuito abierto (OCP)

A continuación, se muestra en la figura 6.12. la evolución con el tiempo del potencial a circuito abierto de las aleaciones estudiadas. En ella se observa un crecimiento inicial durante los primeros 100s como consecuencia del fenómeno de pasivación de la superficie tras el pretratamiento catódico.

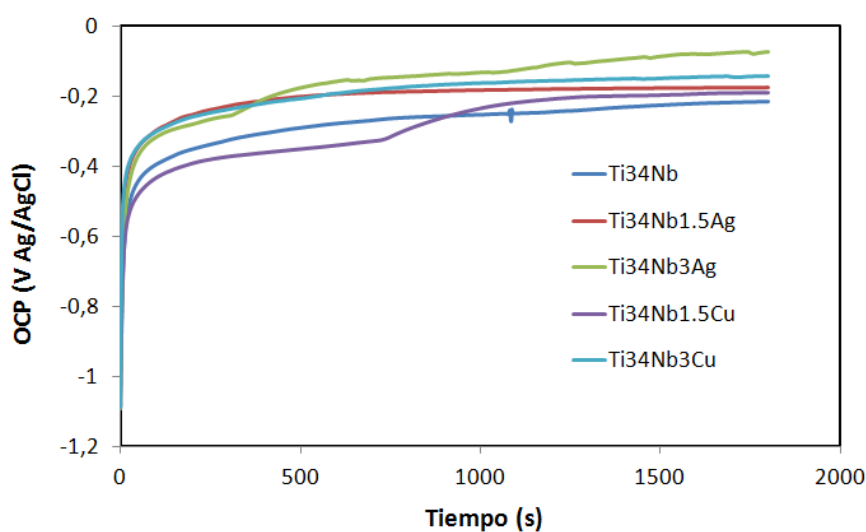


Figura 6.12. Potencial a circuito abierto de las diferentes aleaciones de titanio en la disolución de NaCl 8g/L

6.3.2.- Curvas potenciodinámicas

La figura 6.13. muestra los barridos potenciodinámicos de las aleaciones de titanio en la disolución de NaCl 8g/L. En la curva se observa una evolución exponencial de la corriente con el potencial a bajos sobrepotenciales, seguido de un plateau de corriente a potenciales por debajo de -0.6V, excepto en la aleación de Ti34Nb

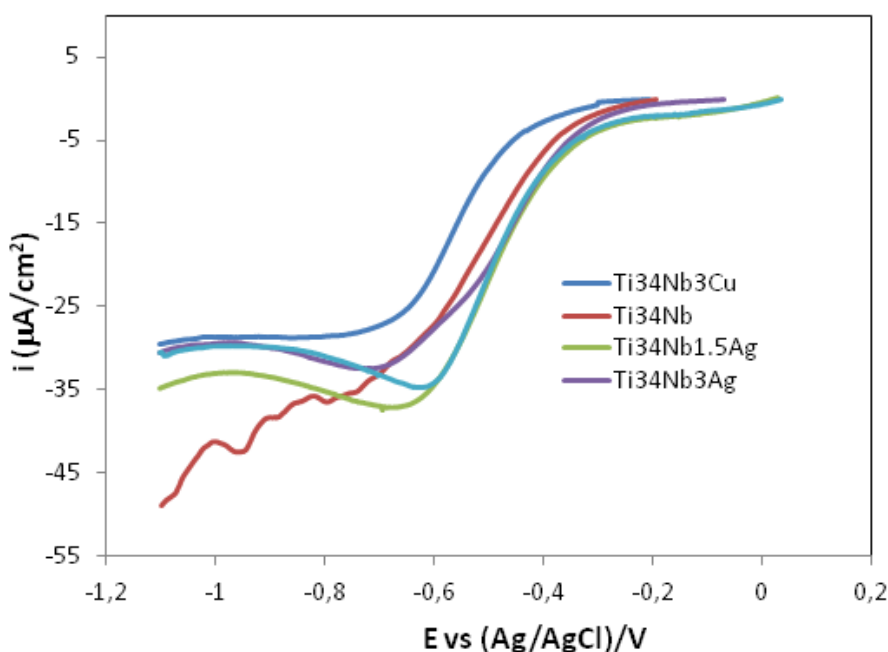


Figura 6.13. Curvas catódicas para las diferentes aleaciones de Ti en la disolución de NaCl 8g/L

Las figuras 6.14 y 6.15 muestran las curvas potenciodinámicas del Ti34Nb-xAg y Ti34Nb-xCu respectivamente. En todas ellas se pueden distinguir 3 dominios de potencial:

1. Entre -1V y el potencial de corrosión se observa el dominio catódico, donde la corriente viene dada por la reducción del medio (agua y oxígeno disuelto).
2. Alrededor de -0.25V es la zona de transición catódico-anódica.

3. A potenciales por encima del potencial de corrosión se distingue el amplio dominio de pasivación de las aleaciones de titanio, donde la corriente está limitada por la migración de los cationes a través de la capa pasiva.

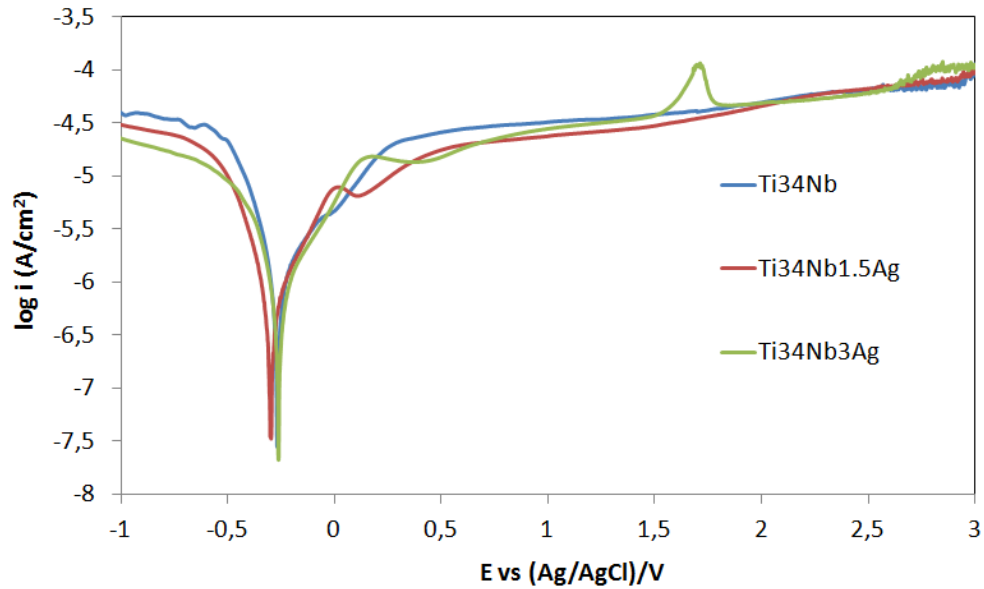


Figura 6.14. Curvas potenciodinámicas para las aleaciones con plata en NaCl 8g/L

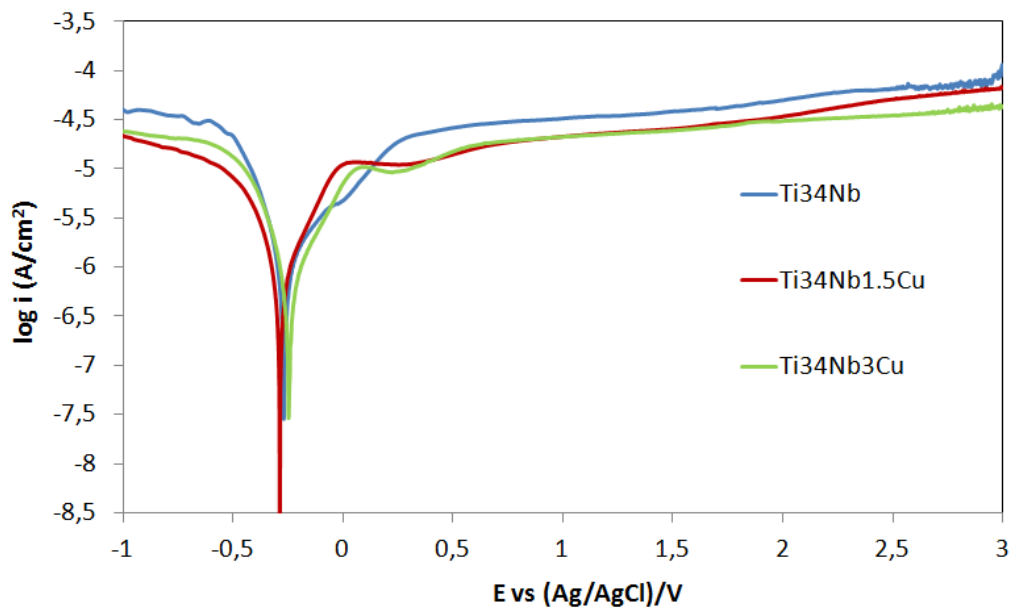


Figura 6.15. Curvas potenciodinámicas para las diferentes aleaciones con cobre en NaCl 8g/L

En la tabla 6.12 se recogen los diferentes parámetros electroquímicos que han sido obtenidos a partir de los ensayos de potencial a circuito abierto y de las curvas potenciodinámicas.

En cuanto a los valores de OCP, se observa que tanto la adición de plata como la de cobre producen el aumento de su valor, siendo este aumento algo mayor en el caso de la plata.

Tabla 6.12. Parámetros electroquímicos obtenidos de los ensayos de OCP y de las curvas potenciodinámicas

Alloy	OCP (V)	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$i_p(0\text{V})$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$i_p(1\text{V})$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$i_p(2\text{V})$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$i_p(3\text{V})$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Ti34Nb	-0.219	-0.27	0.48	4.7	32.2	49.3	105.3
Ti34Nb1.5Ag	-0.141	-0.25	0.27	7.7	23.6	45.8	93.1
Ti34Nb3Ag	-0.080	-0.26	0.28	7.4	32.7	57.2	103.5
Ti34Nb1.5Cu	-0.192	-0.29	0.38	7.1	18.2	31.3	49.9
Ti34Nb3Cu	-0.145	-0.25	0.46	7.7	23.9	37.0	53.7

6.3.3.- Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Las figuras 6.16 y 6.17 muestran los diagramas de Nyquist y de Bode para cada una de las aleaciones estudiadas. Las líneas sólidas representan los ajustes de los datos experimentales (puntos discretos) utilizando el circuito eléctrico equivalente (CEE) que se muestra en la figura 6.18, que consta de 2 constantes de tiempo en paralelo.

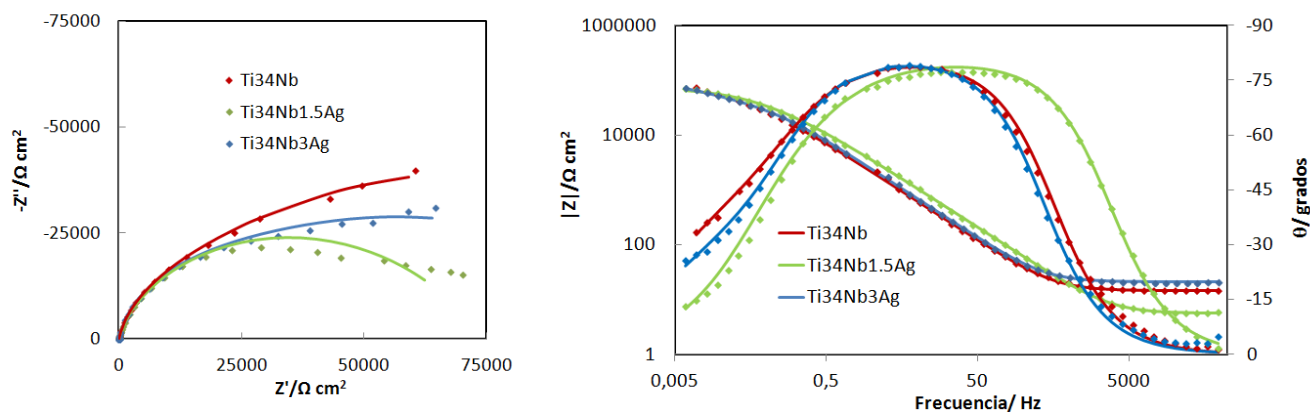


Figura 6.16. Representación del diagrama de Nyquist y de Bode para las aleaciones de plata en NaCl 8g/L

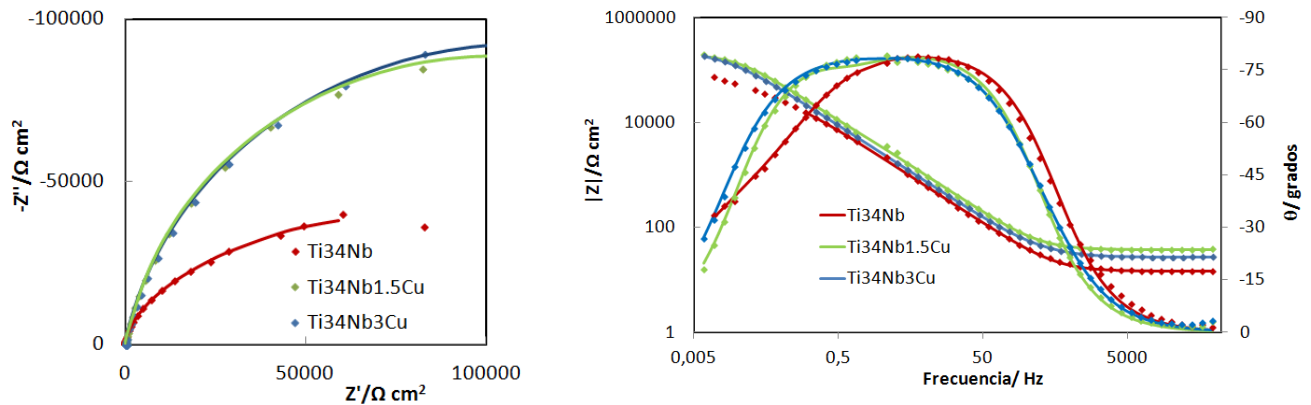


Figura 6.17. Representación del diagrama de Nyquist y de Bode para las aleaciones de cobre en NaCl 8g/L

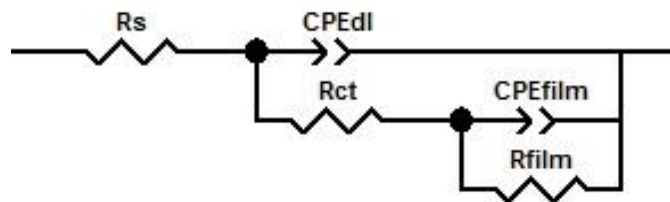


Figura 6.18. Circuito Eléctrico Equivalente para el análisis del Espectro de Impedancia Electroquímica

En todos los casos los resultados son típicos de aleaciones pasivadas, donde los diagramas de Nyquist se asemejan a semicírculos cuyo centro se encuentra por debajo del eje de las x.

De los espectros de impedancias obtenidos para las distintas aleaciones de titanio se observa que en el diagrama de Bode existe un solapamiento de dos máximos en la fase, uno a frecuencias más altas y otro a más bajas frecuencias. Este comportamiento es característico de electrodos metálicos sólidos que presentan dispersión en la frecuencia de los datos de impedancia electroquímica [50].

Este circuito es una modificación del circuito propuesto por Armstrong y Henderson [51], en el cual la capacitancia de la doble capa ha sido reemplazada por un elemento de fase constante (CPE).

El CEE consta de los siguientes elementos: R_s es la resistencia a la disolución, R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga, CPE_{dl} es la capacitancia de la multicapa de productos de corrosión, CPE_{film} es la capacitancia de la capa pasiva y R_{film} es la capacitancia de la capa pasiva. El semicírculo capacitivo a elevadas frecuencias puede estar relacionado con los procesos de transferencia de carga, y el segundo semicírculo con la capa pasiva. Es por ello que este CEE es el más adecuado para describir el proceso electroquímico que tiene lugar en la interfase electrolito/capa pasiva/metal en las condiciones y materiales estudiados [52, 53, 3]. La validez del ajuste se puede evaluar con el valor de chi-cuadrado (χ^2), el cual debe ser próximo a 10^{-4} [52].

Los valores de los parámetros del CEE se muestran en la tabla 6.13 tras realizar el ajuste de los valores experimentales empleando el software Zview.

Tabla 6.13. Parámetros del CEE

Alloy	R_s (Ωcm^2)	CPE_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n_{dl}	R_{ct} ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	CPE_{film} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n_{film}
Ti34Nb	15	48	0,9	33	63	0,58
Ti34Nb1.5Ag	6	29	0,9	20	25	0,52
Ti34Nb3Ag	21	42	0,9	35	84	0,65
Ti34Nb1.5Cu	36	30	0,9	55	6	0,98
Ti34Nb3Cu	27	38	0,88	0,3	3	0,96

A partir de los valores de la tabla 6.13, se ha calculado la resistencia a la polarización (R_p) mediante la Ecuación 6.1. Los valores de capacitancia se han calculado empleando la relación propuesta por Brug et al. [54]. En las Ecuaciones 6.2 y 6.3 se muestran la expresiones empleadas para la capacitancia de la doble capa (C_{dl}) y la de la capa pasiva (C_{film}), respectivamente. Estos valores, que han sido determinados a OCP, se recopilan en la tabla 6.14

$$R_p = R_{ct} + R_{film} \quad (6.1)$$

$$C_{dl} = \left(\frac{CPE_{dl}}{(R_s^{-1} + R_{ct}^{-1})^{1-n_{dl}}} \right)^{1/n_{dl}} \quad (6.2)$$

$$C_{film} = \left(\frac{CPE_{film}}{((R_s + R_{ct})^{-1} + R_{film}^{-1})^{1-n_{film}}} \right)^{1/n_{film}} \quad (6.3)$$

Tabla 6.14. Valores de R_p , C_{dl} y C_{film} para las distintas aleaciones de titanio

Alloy	C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	C_{film} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	R_p ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)
Ti34Nb	21	89	150
Ti34Nb1.5Ag	11	10	75
Ti34Nb3Ag	19	111	81
Ti34Nb1.5Cu	14	6	205
Ti34Nb3Cu	15	2	222

7.- DISCUSIÓN

Mediante este trabajo de investigación realizado se quiere determinar la influencia de la temperatura de sinterización, el elemento de aleación que se ha utilizado (Ag o Cu) y la cantidad añadida en las propiedades de las aleaciones sinterizadas.

% Contracción

A partir de las medidas realizadas tanto en las probetas de flexión y como en las de corrosión tras la compactación y la sinterización, se ha determinado el % de contracción que tiene lugar durante la etapa de sinterización. En el caso de las probetas de sinterización la contracción es del $12,7 \pm 2,0\%$ mientras que en el caso de las probetas de corrosión es del $11,1 \pm 0,9 \%$, un valor ligeramente inferior. Estos resultados están dentro de los valores esperados ya que las densidades relativas obtenidas en verde son del entorno al 78% mientras que las obtenidas tras la sinterización presentan valores del 90%.

Porosidad

Conforme aumenta la cantidad de plata añadida a la aleación de Ti34Nb, aumenta la porosidad abierta, pero sin embargo se produce una ligera disminución de la cerrada (Ver figura 7.1). Si nos fijamos en la temperatura de sinterización, también ocurre un efecto diferente, ya que a mayor temperatura se obtiene mayor porosidad cerrada, pero por el contrario disminuye la porosidad abierta.

En términos de porosidad total, a las dos temperaturas de estudio se produce un ligero aumento de la porosidad con el aumento de la cantidad de plata, obteniendo valores inferiores en el caso de la sinterización a 1300°C

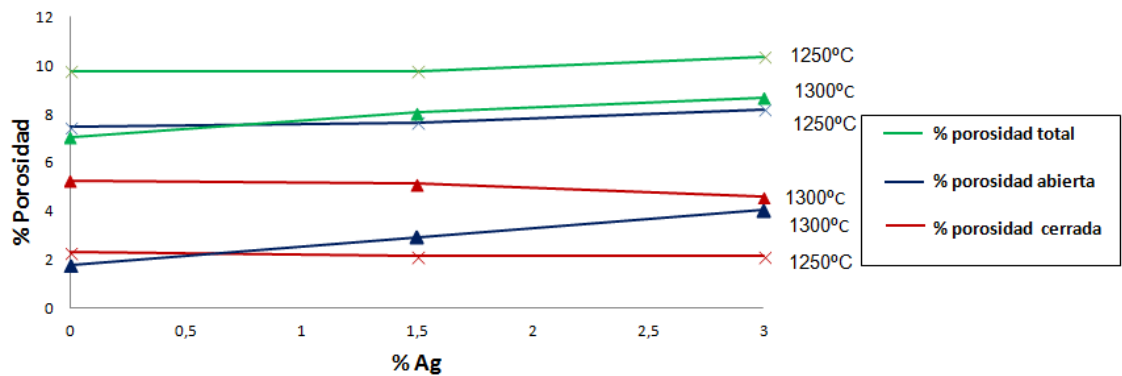


Figura 7.1. Evolución de la porosidad con la plata

En el caso del cobre ocurre lo contrario: a mayor cantidad de cobre añadido, aumenta la porosidad cerrada y disminuye la abierta.

En términos de porosidad total, a 1300°C si se produce un ligero aumento con la cantidad de cobre que se ha añadido, sin embargo a 1250°C, el valor de porosidad disminuye ligeramente, siendo mayor esta disminución al añadir el 1.5% de cobre.

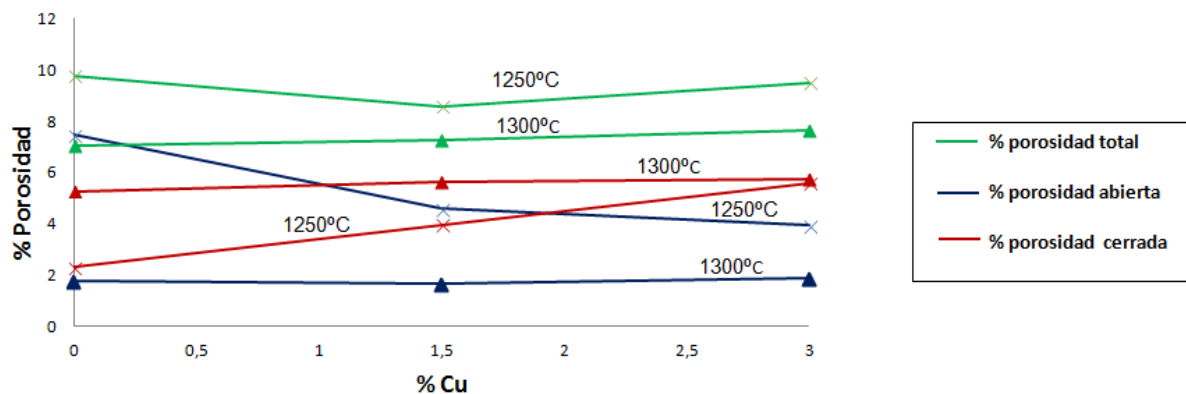


Figura 7.2. Evolución de la porosidad con el cobre

Debido a que además de determinar la porosidad mediante el ensayo de Arquímedes también se ha obtenido su valor mediante microscopía óptica, se ha tratado de buscar si existe una correlación entre ambas. Con este objetivo, se ha representado la porosidad obtenida mediante Arquímedes (PA) frente a

la que ha sido obtenida mediante microscopía óptica (PM), como se muestra en la figura 7.3.

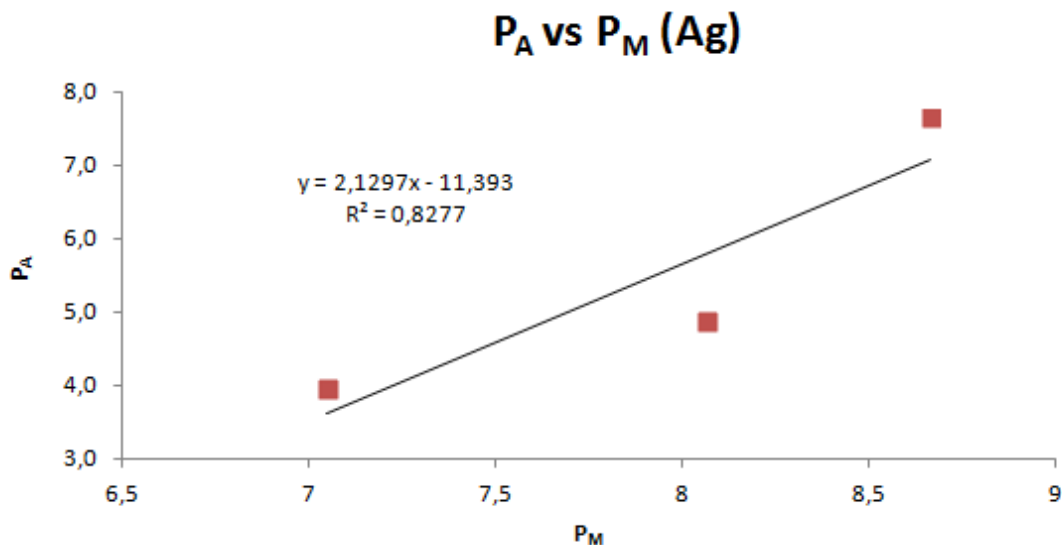


Figura 7.3. Comparativa de las porosidades obtenidas mediante Arquímedes y microscopía para el caso de la plata a 1300°C

Sin embargo al hacer esta representación no se ha obtenido la relación esperada, siendo la mejor relación conseguida la que se muestra la figura 4.3. La porosidad obtenida mediante microscopía óptica es superior en todos los casos a la obtenida en Arquímedes, que presenta mayor precisión.

% densidad relativa

Si analizamos la evolución de la densidad relativa con la cantidad de elemento aleante añadido, se observa que conforme aumenta la cantidad, tanto de plata como de cobre, se produce disminución de su valor (Ver Figura 7.4). Esta disminución de la densidad se corresponde con el aumento de la porosidad que tiene lugar. Sin embargo, si nos fijamos en el caso de las adiciones de cobre a 1250°C se observa un aumento de la densidad, lo cual justifica la reducción de porosidad que se produce a esa temperatura. (Ver Figura 7.2).

En cuanto a la temperatura de sinterización, a mayor temperatura los valores de densidad relativa son mayores, mientras que en el caso de la porosidad ocurría lo contrario.

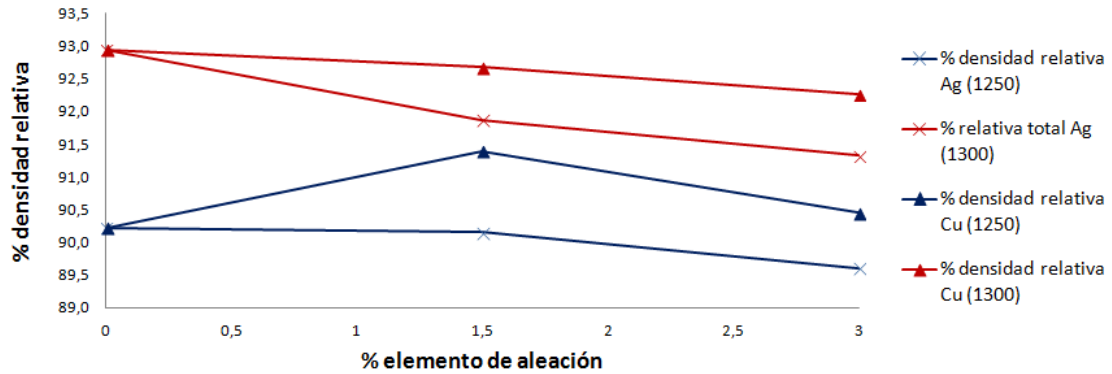


Figura 7.4. Variación de la densidad relativa con la plata y el cobre

Módulo elástico (E)

En lo que se refiere al módulo elástico, el efecto observado con la adición de la plata y el cobre son contrarios: la plata disminuye su valor mientras que el cobre lo aumenta (Ver Figura 7.5).

En cuanto a la influencia de la temperatura, en ambos casos se observan valores superiores a mayor temperatura.

Con el porcentaje de 1.5% de Cu, a la temperatura de 1300°C, se observa un comportamiento anómalo, ya que se reduce el valor del módulo elástico obteniendo incluso valores inferiores a los que se consiguen en el caso de la adición de plata en las mismas condiciones de temperatura. Esto puede ser debido a la existencia de mecanismos microestructurales, que hacen que la variación del módulo no esté solamente fundada en la evolución de la porosidad.

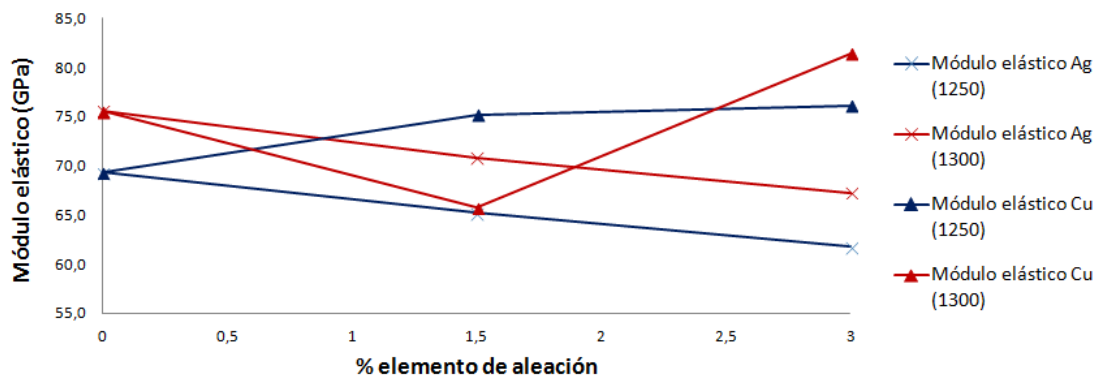


Figura 7.5. Variación de la densidad relativa con la plata y el cobre

Dureza

En lo que se refiere a la dureza obtenida para las diferentes aleaciones no se observa una influencia significativa de la adición de plata ni del aumento de su contenido, produciéndose tan sólo un ligero aumento. Con la adición de cobre, aumenta la dureza de las aleaciones de Ti₃₄Nb. A mayor temperatura de sinterización, se obtienen mayores valores de dureza. (Ver figura 7.6).

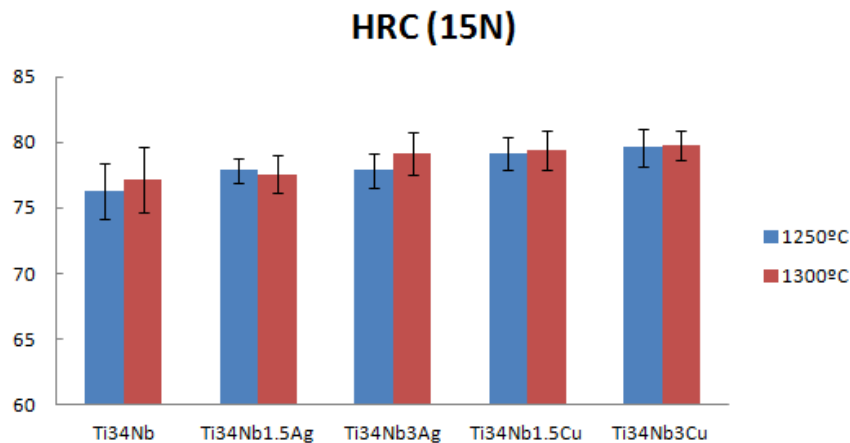


Figura 7.6. Valores de dureza HRC de las diferentes aleaciones

Resistencia máxima

Tras realizar los ensayos, a partir de la fuerza máxima obtenida y utilizando la ecuación 4.11, podemos determinar la resistencia máxima de las diferentes aleaciones que han sido investigadas.

Tabla 7.1. Resistencia máxima obtenida en los ensayos de flexión a 3 puntos

Temperatura (°C)	Muestra	Rmax (MPa)
1250	Ti34Nb	990,89 ± 34,02
	Ti34Nb1.5Ag	930,05 ± 60,54
	Ti34Nb3Ag	956,13 ± 19,62
	Ti3Nb1.5Cu	849,45 ± 55,09
	Ti34Nb3Cu	761,54 ± 73,59
1300	Ti34Nb	1255,71 ± 64,25
	Ti34Nb1.5Ag	1174,37 ± 32,70
	Ti34Nb3Ag	1124,45 ± 17,51
	Ti3Nb1.5Cu	858,79 ± 147,37
	Ti34Nb3Cu	929,61 ± 57,51

En el caso de la adición de plata, se produce una mayor estabilización de la fase β , lo que puede suponer un aumento del tamaño de grano y que se vuelva más frágil, produciendo como consecuencia una reducción de la resistencia máxima obtenida (Ver Figura 7.7). A mayor temperatura, los valores de resistencia máxima aumentan debido a la disminución que se produce en la porosidad.

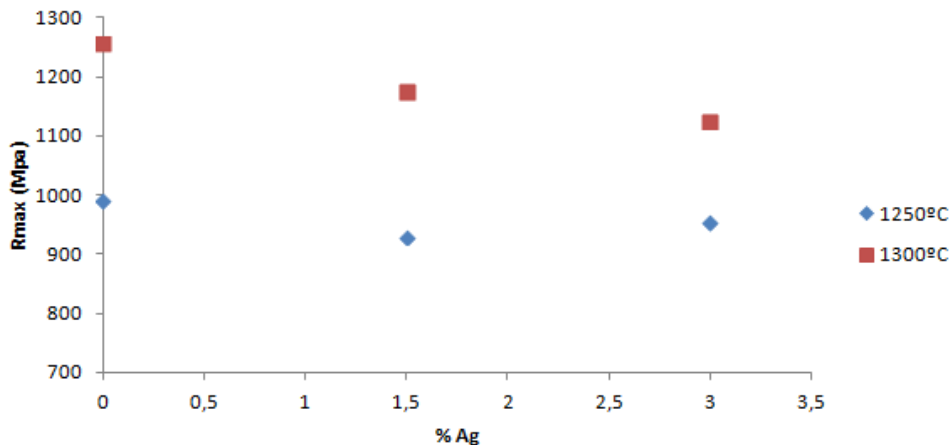


Figura 7.7. Variación de R_{max} con el contenido de plata

En el caso del cobre, la evolución de la resistencia máxima es similar, salvo un punto anómalo que aparece al añadir el 3% de Cu a la aleación de Ti34Nb sinterizada a 1300°C, que se obtiene un valor más inferior de lo esperado (Ver Figura 7.8).

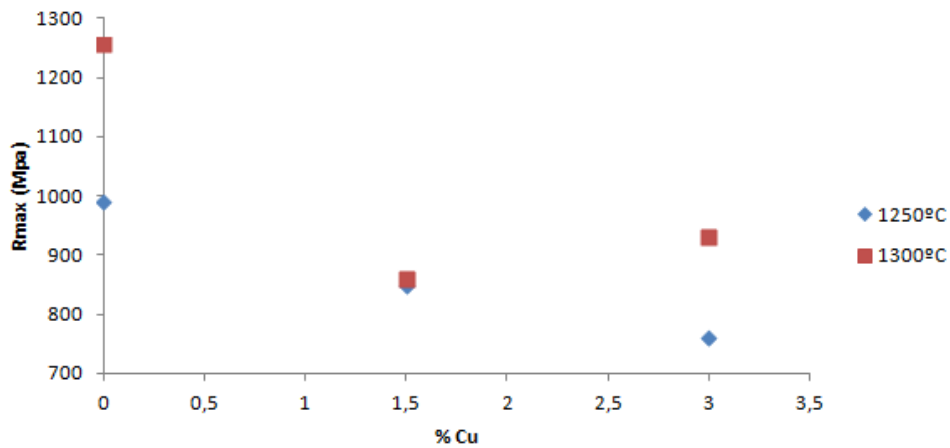


Figura 7.8. Variación de R_{max} con el contenido de cobre

Microestructura

La adición de plata tiene como efecto la estabilización de la fase β . En el caso del cobre se observa la aparición de fase α en forma de láminas y creciendo desde el borde de grano, aumentando esta fase con la cantidad de cobre añadido (Ver figuras 6.1-6.5).

Respecto al niobio aparecen problemas de difusión en las aleaciones obtenidas (ver figura 7.9), minimizándose ligeramente este inconveniente con la adición de plata o cobre. Mediante análisis en el SEM, se ha determinado que las zonas más oscuras son más ricas en titanio, mientras que las zonas claras indican un aumento del contenido en niobio.

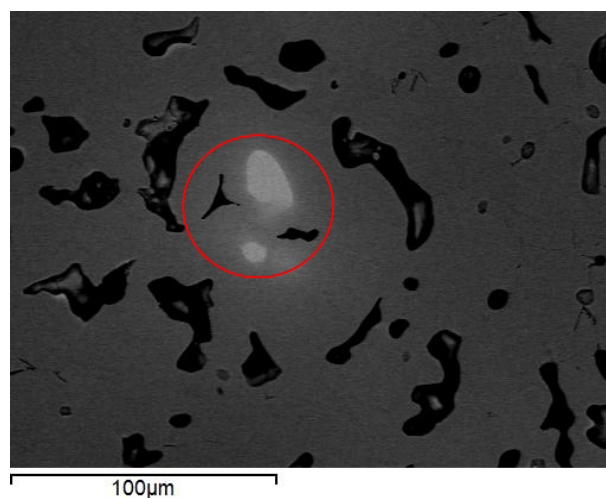


Figura 7.9. Imagen SEM de la aleación de Ti34Nb a 1250°C

DRX

A partir de los difractogramas obtenidos, no se observa influencia de la plata ni del cobre respecto a las fases obtenidas (Ver figuras 6.10 y 6.11). Los picos que se observan en ambos casos son aquellos que corresponden al β Ti. En este caso, los análisis de difracción de rayos X sólo se han realizado a la temperatura de 1250°C.

Debemos tener en cuenta que los análisis de difracción de rayos X evalúan la difracción obtenida por microestructura y no es sensible a la aparición de trazas, como fase ω o α , que no se pueden detectar fácilmente. Este ensayo nos verifica que la mayoría de fase obtenida es β .

Fracturas

Como ya se comentó en el apartado de resultados, las fracturas observadas en todos los casos son una combinación de frágil y dúctil, pero se han ido tomando imágenes con mayor magnificación de diferentes zonas para poder analizar mejor la influencia tanto de los elementos de aleación como de la temperatura.

Con el aumento de la temperatura, se observa que los granos se hacen más poligonales. La fractura pasa a ser más intergranular, es decir, la fisura se produce a través de los bordes de grano, siendo este tipo de fractura siempre frágil (Ver figura 7.10).

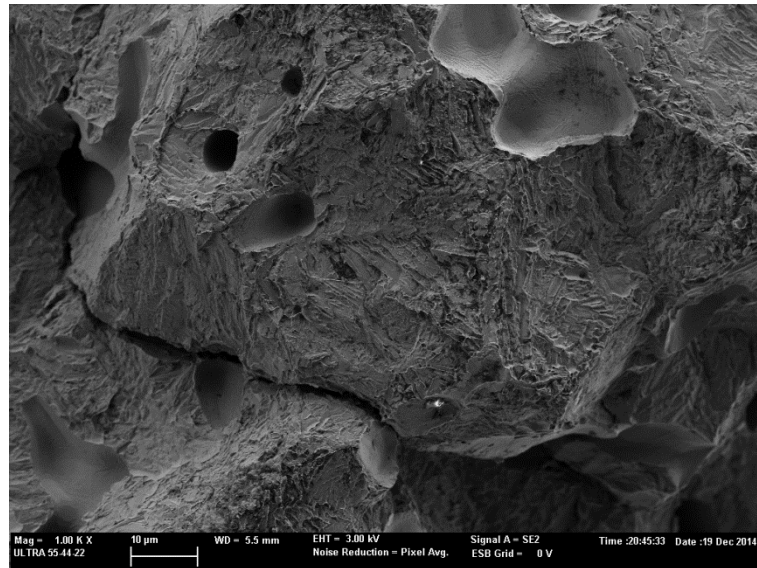


Figura 7.10. SEM Ti₃₄Nb₃Cu, 1300°C, 1000x

Sin embargo, a temperaturas más bajas, se observa un tipo de fractura frágil intragranular o transcrystalina, que se produce cuando las fisuras atraviesan los granos y forman los planos apreciables en la Figura 7.11.

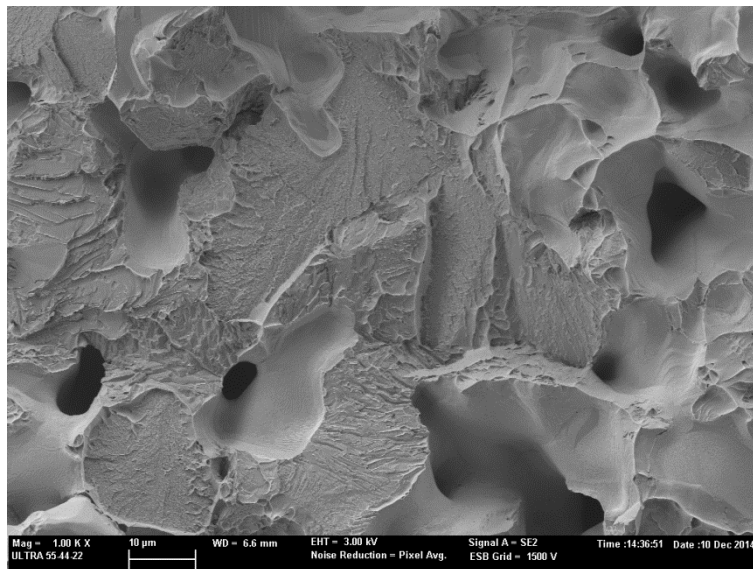


Figura 7.11. SEM Ti₃₄Nb₃Ag, 1250°C, 1000x

Sin embargo, no se aprecia una influencia ni del elemento aleante (Ag y Cu) ni del contenido (1,5% o 3%) en las diferentes fracturas analizadas.

Influencia de los elementos aleantes en los mecanismos de corrosión de las aleaciones de titanio

La adición de plata a la aleación Ti34Nb disminuye la resistencia de polarización mientras que el cobre la aumenta (Ver figura 7.12). Trabajos anteriores demostraron que la adición de pequeñas cantidades de cobre al titanio generan una película de óxido más homogénea que cuando el contenido de cobre es más alto (por encima de 3%) [43]. Del mismo modo, también se ha visto previamente que el contenido de Ag en titanio puro aumenta la resistencia a la corrosión de la aleación [39], aunque en el caso que aquí nos ocupa, de la adición sobre las aleaciones Ti34Nb, no favorece su resistencia a la corrosión.

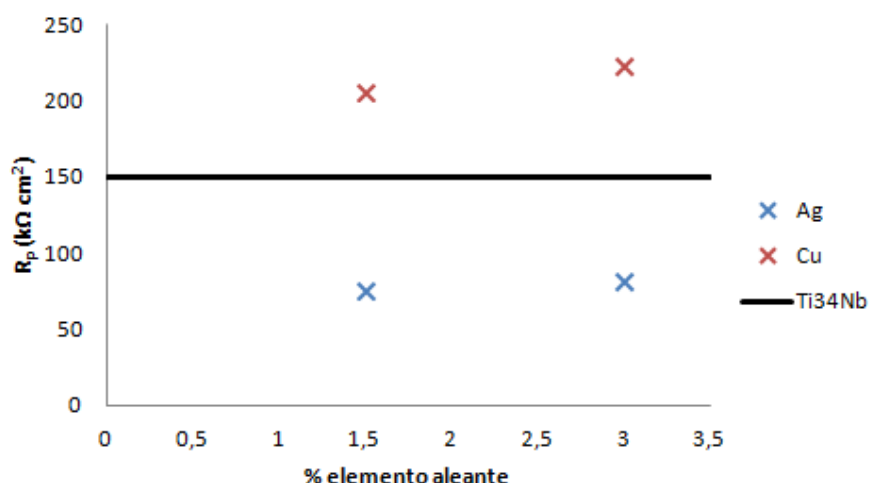


Figura 7.12. Variación de la R_p en función de la cantidad de Ag y Cu

Este diferente efecto que se observa con respecto a la adición de plata y cobre a la aleación de Ti34Nb puede ser debido a la diferencia de difusión existente. En el caso de la plata, la difusión de la plata en titanio y del titanio en plata, se produce de forma similar; sin embargo, en el caso del cobre, éste difunde mucho mejor en el titanio que el titanio en el cobre.

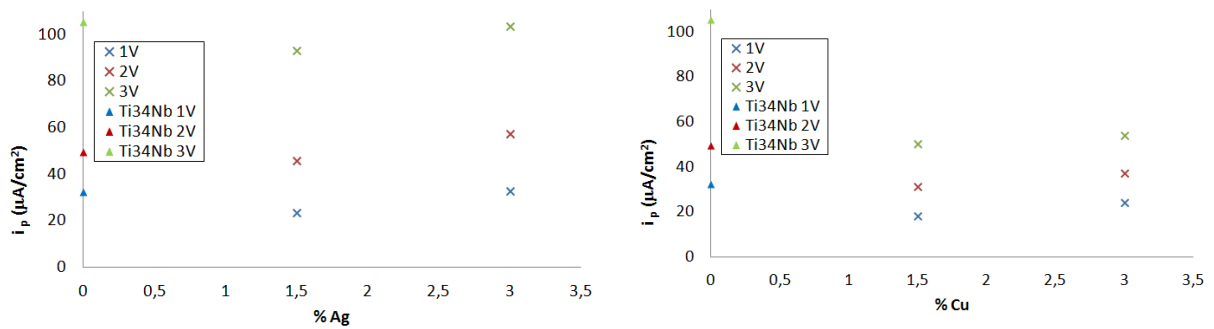


Figura 7.13. Comparativa de los valores de i_p para las aleaciones con plata y cobre a 1V, 2V y 3V

Cuando se añaden porcentajes pequeños de plata y cobre (1.5%), se observa en ambos casos una disminución de la corriente de pasivación, aunque esta disminución es mucho más significativa en el caso del cobre. Sin embargo, cuando la cantidad añadida es del 3%, la corriente de pasivación de la aleación Ti34Nb aumenta ligeramente con la Ag, mientras que disminuye con el cobre, siendo esta disminución más significativa a 3V (Ver figura 7.13).

Si analizamos la evolución de la densidad de corrosión en función del elemento de aleación, se aprecia que añadiendo pequeñas cantidades de plata y cobre (1.5%) su valor disminuye tanto para la plata como el cobre, siendo mayor este descenso en el caso de la plata. Sin embargo, al añadir el 3% de cobre, casi no varía la i_{corr} de la aleación de Ti34Nb y con el 3% de plata el valor es muy similar al que se obtiene con el 1.5% de este elemento (Ver Figura 7.14).

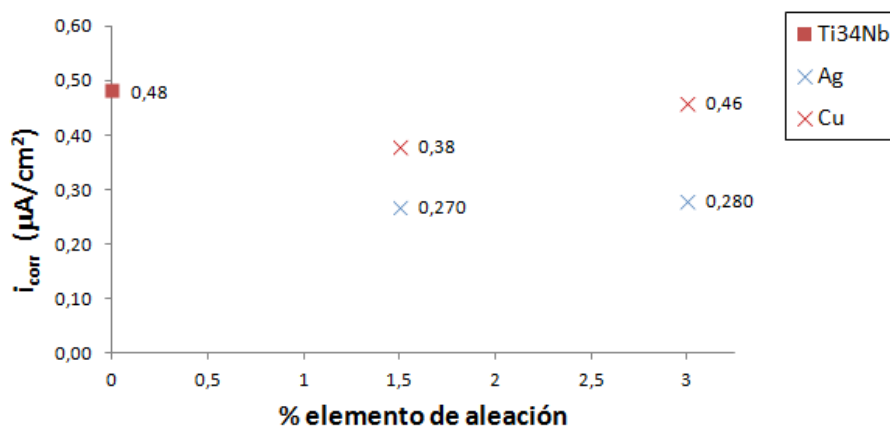


Figura 7.14. Variación de la i_{corr} en función de la Ag y el Cu

Si nos fijamos en los valores obtenidos de C_{film} y n_{film} (Tablas 6.13 y 6.14), se observa que los valores de C_{film} obtenidos son menores en el caso del cobre que el de la plata. Además los valores de n_{film} del cobre son más cercanos a 1, lo que nos indica un comportamiento más ideal, más capacitivo. Esto nos indica que la capa de óxido formada en el caso del cobre presenta una superficie más homogénea que en el caso de la plata, lo que da lugar a una resistencia de polarización mayor y un mejor comportamiento frente a la corrosión y, por lo tanto, tanto los ensayos DC (curvas de polarización) como los AC (ensayos de impedancias) son coherentes.

A su vez, si nos fijamos en la relación existente entre i_p (Figura 7.13) y R_p (Figura 7.12), se observa que a mayores valores de la resistencia frente a la corrosión, el valor obtenido de densidad de corriente de pasivación es menor.

8.- CONCLUSIONES

En este trabajo Final de Máster se ha investigado la influencia tanto del elemento aleante (Ag o Cu), la cantidad añadida (1,5% o 3%) y la diferente temperatura de sinterización (1250°C o 1300°C) en las propiedades mecánicas y microestructurales de aleaciones de Ti34Nb. Por otro lado, también se ha estudiado el efecto de la cantidad de plata y el cobre sobre la resistencia a la corrosión del Ti34Nb.

En esta investigación ha sido posible obtener aleaciones de Ti34Nb mediante PM, pero se han observado problemas de difusión del niobio dando lugar a porosidades del 10%.

El aumento de la temperatura de sinterización afecta a las aleaciones estudiadas, obteniendo una mayor densificación, lo que da lugar a una disminución de la porosidad. Con las pequeñas adiciones de plata (1.5% o 3%) aumenta la porosidad abierta y disminuye la cerrada, mientras que en el caso del cobre el comportamiento es el contrario: aumenta la porosidad cerrada y disminuye la abierta.

La adición de plata a la aleación de Ti34Nb produce una disminución del módulo elástico, siendo mayor esta disminución con el aumento de la cantidad de plata añadida. Sin embargo, a mayor cantidad de cobre añadido, se produce un aumento del módulo. El aumento de la temperatura de sinterización implica un aumento del módulo elástico.

La dureza de las aleaciones de Ti34Nb no se ve afectada significativamente con las adiciones de plata, produciéndose un ligero aumento de su valor al aumentar el porcentaje de cobre que se añade. A mayor temperatura de sinterización, se obtienen mayores valores de dureza.

La resistencia máxima de las aleaciones estudiadas disminuye tanto con el aumento del porcentaje de plata como con el de cobre. A mayor temperatura de sinterización, los valores de resistencia máxima obtenidos son superiores.

En cuanto a la microestructura, se aprecia que las adiciones de plata tienen efecto estabilizador de la fase β , mientras que con la adición de cobre aparece una fase α que crece a partir del borde de grano.

A partir de los ensayos de DRX sólo podemos confirmar que la fase obtenida mayoritariamente es β , siendo incapaces de detectar la aparición de trazas de fase α o ω .

En todas las fracturas estudiadas aparece una combinación de fractura dúctil y frágil.

El comportamiento del cobre es más irregular que el de la plata, apareciendo un punto crítico al añadir el 1.5%, lo que se puede explicar por problemas de difusión. Mientras la plata difunde sin problemas en el titanio y viceversa, en el caso del cobre, se ve favorecida la difusión del cobre hacia el titanio, pero no del titanio al cobre, lo que hace que se generen huecos que afectan a las propiedades obtenidas. A falta de análisis de la fase ω , su aparición también puede explicar la disminución de las propiedades mecánicas del cobre, pero no el comportamiento del módulo elástico, ya que esta fase ω aporta rigidez al material.

Con respecto al comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones de Ti34Nb, en el caso de las adiciones de plata se observa una disminución de R_p , lo que implica un peor comportamiento frente a la corrosión. Sin embargo, la adición de pequeñas cantidades de Cu, aumenta el valor de la resistencia y por lo tanto mejora su comportamiento frente a la corrosión.

9.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Tavares A.M.G., Fernandes B.S., Souza S.A., Batista W.W., Cunha F.G.C., R. Landers R., Macedo M.C.S.S.: “The addition of Si to the Ti–35Nb alloy and its effect on the corrosion resistance, when applied to biomedical materials”. *Journal of Alloys and Compounds* 591 (2014) 91-99.
- [2] Ivasishin O.M., Savvakina D.G., Moxson V.S., Bondareval K.A., Froes F.H.: “Titanium powder metallurgy for automotive components”. *Materials technology*, 17 (1), (2002).
- [3] Cremasco A., Osório W.R., Freire C.M.A., Gracia A. Caram R.: “Electrochemical corrosion behavior of a Ti–35Nb alloy for medical prostheses”. *Electrochimica Acta* 53 (2008) 4867–4874.
- [4] Kawahara H.: “Cellular responses to implant materials: biological, physical and chemical factors”. *Int Dent* (1983) 33, 350-75.
- [5] Hanada S., Matsumoto H., Watanabe S., “Mechanical compatibility of titanium implants in hard tissues”. *International Congress Series* 1284 (2005) 239– 247.
- [6] Xu Li-juan, Xiao Shu-long, Tian Jing, Chen Yu-yong, Huang Yu-dong, “Microstructure and dry wear properties of Ti-Nb alloys for dental prostheses”. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 19(2006) 639-644.
- [7] Leyens, C., Peters, M., “Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications”. Germany: Wiley-VCH. (2003).
- [8] Eisenbarth E., Velten D., Müller M., Thull R., Breme J., “Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys”. *Biomaterials* 25 (2004) 5705–5713.

- [9] Kuroda D., Niinomi M., Morinaga M., Kato Y., Yashiro T., “Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials”. *Materials Science and Engineering A243* (1998) 244–249.
- [10] Long, M., Rack, H.J., “Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective”. *Biomaterials*, 19, (1998). 1621-1639.
- [11] *Biomaterials Science: “An Introduction to Materials in Medicine”*, Elsevier Publishers, Amsterdam, (2004).
- [12] Geetha, M., Singh, A. K., Asokami, R., Gogia, A. K., “Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review”. *Progress In Materials*, 54, (2008) 397-425
- [13] Katz, L.J.. Anisotropy of Young's modulus of bone. *Nature*, 283, (1980) 106-107.
- [14] Black, J., Hastings, G.W. *Handbook of biomaterials properties*. London UK: Chapman and Hall (1998).
- [15] Wolner, C., Nauer, G. E., Trummer, J., Putz, V., Tschegg, S., “Possible reasons for the unexpected bad biocompatibility of metal-on-metal hip implants”, *Materials Science and Engineering: C*, 26, (2006) 34-40.
- [16] Yoshimitsu, O., Emiko, G., Miki, N., Shin-Ichi, K., Takeshi, M., Kihei, K., “Osteocompatibility of stainless steel, Co-Cr-Mo, Ti-6Al-4V and Ti-15Zr-4Nb-4Ta alloy implants in rat bone tissue”. *Materials transactions*, (2005,) 1610-1617.
- [17] Spriano, S., Verné, E., Faga, M.G., Bugliosi, S., Maina, G., “Surface treatment on an implant cobalt alloy for high biocompatibility and wear resistance”. *Wear*, 259, (2005) 919-925.

- [18] Williams, D.F.: "On the mechanisms of biocompatibility". *Biomaterials*, 29, (2008) 2941-2953.
- [19] Niinomi M. "Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods". *Science and Technology of Advanced Materials* 4 (2003) 445–454.
- [20] Niinomi M. "Mechanical properties of biomedical titanium alloys". *Materials Science and Engineering A243* (1998) 231–236.
- [21] Tobe H., Kim H.Y., Inamura T., Hosoda H., Nam T.H., Miyazaki S., "Effect of Nb content on deformation behavior and shape memory properties of Ti–Nb alloys". *Journal of Alloys and Compounds* (2012).
- [22] J.L. Murray, 1987. *ASM Metals Handbook Volume 3: Alloy Phase Diagrams* 1992.
- [23] Martins D.Q., Souza M.E.P., Souza S.A., Andrade D.C., Freire C.M.A., Caram R., "Solute segregation and its influence on the microstructure and electrochemical behavior of Ti–Nb–Zr alloys". *Journal of Alloys and Compounds* 478 (2009) 111–116.
- [24] Cremasco A., Andrade P.N., Contieri R.J., Lopes E.S.N., Afonso C.R.M., Caram R., "Correlations between aging heat treatment, ω phase precipitation and mechanical properties of a cast Ti–Nb alloy". *Materials and Design* 32 (2011) 2387–2390.
- [25] Souza S.A., Manicardi R.B., Ferrandini P.L., Afonso C.R.M., Ramirez A.J., Caram R., "Effect of the addition of Ta on microstructure and properties of Ti–Nb alloys". *Journal of Alloys and Compounds* 504 (2010) 330–340.
- [26] Martins D.Q., Souza M.E.P., Souza S.A., Andrade D.C., Freire C.M.A., Caram R., "Solute segregation and its influence on the microstructure and

electrochemical behavior of Ti–Nb–Zr alloys”. *Journal of Alloys and Compounds* 478 (2009) 111–116.

- [27] Cremasco A., Andrade P.N., Contieri R.J., Lopes E.S.N., Afonso C.R.M., Caram R., “Correlations between aging heat treatment, ω phase precipitation and mechanical properties of a cast Ti–Nb alloy”. *Materials and Design* 32 (2011) 2387–2390.
- [28] Lopes E.S.N., Cremasco A., Afonso C.R.M., Caram R., “Effects of double aging heat treatment on the microstructure, Vickers hardness and elastic modulus of Ti–Nb alloys”. *Materials characterization* 62 (2011) 673-680.
- [29] Afonso C.R.M., Aleixo G.T., Ramirez A.J., Caram R., “Influence of cooling rate on microstructure of Ti–Nb alloy for orthopedic implants” *Materials Science and Engineering C* 27 (2007) 908–913.
- [30] Lopes E.S.N., Cremasco A., Contieri R., Caram R., “Effects of Aging Heat Treatment on the Microstructure of Ti-Nb and Ti-Nb-Sn Alloys Employed as Biomaterials”. *Advanced Materials Research* Vol. 324 (2011) pp 61-64.
- [31] Ilyin A.A., Kollerov M. Yu., Golovin I.S., “Hydrogen influence on plastic deformation mechanism of β -titanium alloys of Ti-Nb system”. *Journal of Alloys and Compounds* 253-254 (1997) 144-147.
- [32] Mantani Y., Tajima M., “Phase transformation of quenched α ” martensite by aging in Ti–Nb alloys”. *Materials Science and Engineering A* 438–440 (2006) 315–319.
- [33] Lee C.M., Ju C.P., Chern L.J.H., “Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys”. *Journal of Oral Rehabilitation* 29 (2002) 314-322.
- [34] Godley R., Strarosvetsky D., Gotman I., “Corrosion behavior of a low modulus β -Ti-45%Nb alloy for use in medical implants”. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 17 (2006) 63-67.

- [35] Niinomi M., Nakai M., Hieda J., "Development of new metallic alloys for biomedical applications" *Acta Biomaterialia* Volume 8, Issue 11, November 2012, Pages 3888–3903.
- [36] Niinomi M., "Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications". *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials I* (2008) 30-42.
- [37] Ozaki T., Matsumoto H., Watanabe S., Hanada S., "Beta Ti Alloys with Low Young's Modulus". *Materials Transactions*, Vol. 45, No. 8 (2004) 2776- 2779.
- [38] Bai Y.J. , Wang Y.B. , Cheng Y., Deng F. , Zheng Y. Z., Wei S.C. , "Comparative study on the corrosion behavior of Ti–Nb and TMA alloys for dental application in various artificial solutions". *Materials Science and Engineering C* 31 (2011) 702–711.
- [39] Michael Teka W., Dierk R., Achum Walter H., Achim Walter H., "Characterization of thin anodic oxides of Ti-Nb alloys by electrochemical impedance spectroscopy". *Electrochimica Acta* 82 (2012) 324-332.
- [40] Zhang B.B., Zheng Y.F., Liu Y., "Effect of Ag on the corrosion behavior of Ti–Ag alloys in artificial saliva solutions". *Dental Materials* 25 (2009) 672–677.
- [41] Zhang B.B., Qiu K.J., Wang B.L., Li L., Zheng Y.F., "Surface Characterization and Cell Response of Binary Ti-Ag Alloys with CP Ti and Material Control. *J. Mater. Sci. Technol.* 28(9), (2012) 779-784.
- [42] Zhang B.B., Wang B.L., Li L., Zheng Y.F., "Corrosion behavior of Ti–5Ag alloy with and without thermal oxidation in artificial saliva solution". *Dental Materials* 27 (2011) 214–220.

- [43] Wislei R. Osório, Alessandra Cremasco, Protásio N. Andrade, Amauri Garcia, Rubens Caram: "Electrochemical behavior of centrifuged cast and heat treated Ti-Cu alloys for medical applications". *Electrochimica Acta*, 55 (2010) p.759–770.
- [44] Souza S.A., Afonso C.R.M., Ferrandini P.I., Coelho A.A., Caram R. "Effect of cooling rate on Ti-Cu eutectoid alloy microstructure" *Materials Science and Engineering C29* (2009) 1023-1028.
- [45] R.Osório W., Freire C.M., Caram R. Garcia A., "The role of Cu-based intermetallics on the pitting corrosion behavior of Sn-Cu, Ti-Cu and Al-Cu alloys". *Electrochimica Acta* 77 (2012) 189-197.
- [46] Liu X., Chu P. K., Ding,C., "Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications". *Materials Science and Engineering*, 47, (2004) 49-121.
- [47] Ren L., Ma Z., Li M., Zhang Y., Liu W., " Antibacterial Properties of Ti-6Al-4V-xCu Alloys" *J. Mater. Sci. Technol* 30(7) (2014) 699-705.
- [48] ASTM G-15, Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing (2004).
- [49] Mansfeld, F., Shih, H., Tsai, C.H., "Análisis of EIS data por common corrosionproceses. Scully, J.R.; Silverman, D.C.; Kendig, M.W. (editores)". *Electrochemical impedance. Análisis and interpretation*. Philadelphia, American Society for Testing and Materials (1993) 37-53.
- [50] Juttner, K. , "Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces". *Electrochimica Acta*, 35 (1990) 1501-1508.

- [51] Armstrong, R.D., Henderson, M., "Impedance plane display of a reaction with an absorbed intermediate". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 39 (1972) 81-90.
- [52] Assis, S.L., Wolyneć, S., Costa, I., "Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques". *Electrochimica Acta* 51 (2006) 1815-1819.
- [53] Martins, D.Q., Osório, W.R., Souza, M.E.P., Caram, R., Garcia, A. "Effects of Zr content on microstructure and corrosion resistance of Ti-30Nb-Zr casting alloys for biomedical applications". *Electrochimica Acta* 53 (2008) 2809-2817.
- [54] Brug, G.J., Vandeneeden, A.L.G., Sluytersrehabach M., Sluyters, J.H. (1984). "The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 176 (1984) 275–295.

10.- DIFUSIÓN Y COMUNICACIONES

Con el propósito de difundir los resultados obtenidos en esta Tesis Final de Máster, se han presentado los resultados de la parte de corrosión en un congreso de carácter nacional y por otro lado se ha enviado y aceptado un trabajo sobre las propiedades mecánicas y microestructurales para la participación en un congreso de carácter internacional. Los trabajos son los siguientes:

- Study of the corrosion behavior of Ti-34Nb-x(Ag,Cu) alloys obtained by powder metallurgy. E.Gil, A. Igual, V. Amigó. V Congreso Nacional de Pulvimetalurgia. 1-3 Julio – Girona – España.
- Effect of bactericidal elements addition on the microstructure and properties of the alloy Ti34Nb. E. Gil, A. Amigó, A.N. Igual, V. Amigó. Tenth International Latin American Conference on Powder Technology (PTECH 2015) 08th to 11th November - Mangaratiba - RJ - Brazil.