



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

TRABAJO FIN DE MÁSTER EN INGENIERÍA BIOMÉDICA

**DESARROLLO DE ALEACIONES
TITANIO-NIOBIO-COBRE Y TITANIO-
NIOBIO-PLATA MEDIANTE
PULVIMETALURGIA PARA SU
APLICACIÓN COMO BIOMATERIALES
ANTIBACTERIANOS**

AUTOR: DANIEL PADILLA ALFARO

TUTOR: ELIZAVETA KLYATSKINA

COTUTOR: LARA MILIÁN MEDINA

Curso Académico: 2018-19

AGRADECIMIENTOS

A mis tutoras y toda la gente del departamento de Materiales, Microscopía, y departamento de patología de la facultad de Medicina de la Universidad de Valencia que me ha ayudado con mi trabajo, pero por encima de todos a una persona, a Vicente. Gracias por tu energía y motivación, por tu ayuda en los momentos difíciles, por ser alguien verdaderamente inspirador para mí.

A mis amigos de siempre, los de verdad, los que siempre han estado y estarán. Sobre todo, a Pablo, a los chaches y a Mónica.

A mis tíos y a mis primos.

A mis abuelas, por cuanto siempre me han mimado y cuidado.

A mi abuelo, cuya mayor ilusión era verme con el título en la mano.

A mi difunto abuelo, que no ha podido verlo, pero espero que se sienta orgulloso allá donde esté.

A mis padres, por ser mis pilares que me han apoyado en todo momento, por darme las oportunidades para ser quien soy.

Y, por último, a la persona que más quiero en el mundo, a mi hermana. Porque siempre estaré contigo.

RESUMEN

El titanio y sus aleaciones son los materiales más utilizados para fabricar prótesis sustitutivas de hueso. En concreto, las nuevas aleaciones β de titanio que incorporan elementos como el niobio, el zirconio y el tantalio son las más prometedoras para la fabricación de implantes biomédicos. Aunque se hayan obtenido aleaciones β con bajo módulo elástico, alta resistencia a corrosión y gran biocompatibilidad, sigue existiendo una elevada tasa de inflamación e infección a la hora de implantar estos materiales en el cuerpo humano.

La plata y el cobre son elementos con un elevado poder bactericida, siendo ambos utilizados en el campo de la medicina con el fin de evitar infecciones. En este trabajo se propone la adición de pequeñas cantidades de plata o cobre en la aleación Ti-35Nb, en diferentes porcentajes, con el fin de evitar la formación de biopelículas bacterianas sobre los implantes.

Las aleaciones se desarrollaron mediante técnicas convencionales de pulvimetalurgia, lo que permite obtener aleaciones con porcentajes muy concretos de los elementos que las componen, de forma muy económica. Las desventajas principales de la pulvimetalurgia son los problemas de difusión y la alta porosidad de las aleaciones obtenidas.

Se han determinado las propiedades mecánicas de las aleaciones mediante ensayos de técnica de excitación por impulso, flexión a tres puntos y dureza. Las características microestructurales se han determinado mediante ensayos de difracción de rayos X, microscopía óptica y microscopía electrónica. La resistencia a corrosión se ha analizado mediante ensayos de liberación de iones en saliva artificial y ensayos de corrosión electroquímica. Finalmente, se ha comprobado la biocompatibilidad de las aleaciones mediante ensayos de citotoxicidad, adhesión y proliferación.

Los resultados obtenidos para los ensayos mecánicos, resistencia a corrosión, liberación de iones y biocompatibilidad demuestran la viabilidad de estas aleaciones Ti35NbXCu y Ti35NbXAg para su posible uso como implantes biomédicos.

Palabras clave: Pulvimetalurgia, Implante, Ti-Nb-Cu, Ti-Nb-Ag, Propiedades Mecánicas, Microestructura, Liberación de iones, Resistencia a la Corrosión, Biocompatibilidad, Antibacteriano, Bactericida.

RESUM

El titani i els seus aliatges són els materials més utilitzats per a fabricar pròtesis substitutives dels ossos. En concret, els nous aliatges β de titani que incorporen elements com el niobi, el zirconi i el tantali són les més prometedores per a la fabricació d'implants biomèdics. Encara que s'hagen obtingut aliatges β amb baix mòdul elàstic, alta resistència a corrosió i gran biocompatibilitat, continua existint una elevada taxa d'inflamació i infecció a l'hora d'implantar aquests materials en el cos humà.

La plata i el coure són elements amb un elevat poder bactericida, sent tots dos utilitzats en el camp de la medicina amb la finalitat d'evitar infeccions. En aquest treball es proposa l'addició de xicotetes quantitats de plata o coure en l'aliatge beta Ti-35Nb, en diferents percentatges, amb la finalitat d'evitar la formació de biopel·licules bacterianes sobre els implants.

Els aliatges es van desenvolupar mitjançant tècniques convencionals de pulvimetalurgia, la qual cosa permet obtenir aliatges amb percentatges molt concrets dels elements que les componen, de forma molt econòmica. Els desavantatges principals de la pulvimetalurgia són els problemes de difusió i l'alta porositat dels aliatges obtinguts.

S'han determinat les propietats mecàniques dels aliatges mitjançant assajos per la tècnica d'excitació per impuls, flexió a tres punts i duresa. Les característiques microestructurals s'han determinat mitjançant assajos de difracció de raigs X, microscòpia òptica i microscòpia electrònica. La resistència a corrosió s'ha analitzat mitjançant assajos d'alliberament d'ions en saliva artificial i assajos de corrosió electroquímica. Finalment, s'ha comprovat la biocompatibilitat dels aliatges mitjançant assajos de citotoxicitat, adhesió i proliferació cel·lular.

Els resultats obtinguts per als assajos mecànics, resistència a corrosió, alliberament d'ions i biocompatibilitat demostren la viabilitat dels aliatges Ti35NbXCu i Ti35NbXAg per al seu possible ús com a implants biomèdics.

Paraules clau: Pulvimetalurgia, Implant, Ti-Nb-Cu, Ti-Nb-Ag, Propietats Mecàniques, Microestructura, Alliberament d'ions, Resistència a la Corrosió, Biocompatibilitat, Antibacterià, Bactericida.

ABSTRACT

Titanium and its alloys are the most commonly used materials for bone replacement prostheses. Specifically, the new β titanium alloys that incorporate elements such as niobium, zirconium and tantalum are the most promising for the manufacture of biomedical implants. Although β with low elastic modulus, high corrosion resistance and high biocompatibility alloys have been obtained, there is still a high rate of inflammation and infection when implanting these materials in the human body.

Silver and copper are elements with a high bactericidal power, both being used in the field of medicine in order to avoid infections. This work proposes the addition of small amounts of silver or copper in the Ti-35Nb alloy, in different percentages, in order to avoid the formation of bacterial biofilms on the implants.

The alloys were developed using conventional powder metallurgy techniques, which makes it possible to obtain alloys with very specific percentages of the elements that compose them, in a very economic way. The main disadvantages of powder metallurgy are the diffusion problems and the high porosity of the alloys obtained.

The mechanical properties of the alloys have been determined by impulse excitation, three-point bending and hardness tests. Microstructural characteristics have been determined by X-ray diffraction, optical microscopy and electron microscopy tests. Corrosion resistance has been analysed by ion release tests in artificial saliva and electrochemical corrosion tests. Finally, the biocompatibility of the alloys has been verified through cytotoxicity, adhesion and proliferation tests.

The results obtained for mechanical tests, corrosion resistance, ion release and biocompatibility demonstrate the viability of Ti35NbXCu and Ti35NbXAg alloys for possible use as biomedical implants.

Keywords: Powder metallurgy, Implant, Ti-Nb-Cu, Ti-Nb-Ag, Mechanical Properties, Microstructure, Ion Release, Corrosion Resistance, Biocompatibility, Antibacterial, Bactericide.

ÍNDICE

DOCUMENTOS CONTENIDOS EN EL TFM

- DOCUMENTO 1: MEMORIA.
- DOCUMENTO 2: PRESUPUESTO.

ÍNDICE DE LA MEMORIA

CAPÍTULO 1. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1. Motivación	1
1.2. Objetivos.....	2
CAPÍTULO 2. INTRODUCCIÓN TEÓRICA	3
CAPÍTULO 3. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.....	10
3.1. Conformado de las aleaciones mediante técnicas convencionales de pulvimetalurgia..	10
3.1.1. Elección y caracterización de polvos	10
3.1.2. Compactación y caracterización de las muestras en verde	12
3.1.3. Sinterización y caracterización de los productos.....	13
3.2. Caracterización mecánica de las aleaciones	15
3.2.1. Obtención del módulo elástico mediante técnica de excitación por impulso.....	15
3.2.2. Ensayos de flexión a tres puntos	15
3.2.3. Ensayos de dureza	16
3.3. Caracterización microestructural de las aleaciones	16
3.3.1. Estudio de la porosidad y la superficie mediante microscopía óptica (MO)	17
3.3.2. Determinación de las fases mediante difracción de rayos X (DRX)	17
3.3.3. Análisis microestructural mediante SEM	17
3.4. Estudio de liberación de iones.....	17
3.4.1. Análisis de los iones liberados en las aleaciones en saliva artificial	18

3.4.2. Análisis microestructural de la superficie atacada mediante MO y SEM	18
3.5. Estudio de resistencia a corrosión	18
3.5.1. Determinación del potencial a circuito abierto (OCP)	19
3.5.2. Obtención de la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS).....	19
3.5.3. Estudio de las curvas potenciodinámicas	19
3.6. Estudios biológicos	20
3.6.1. Preparación de las muestras.....	20
3.6.2. Cultivo celular	20
3.6.3. Condicionamiento de los medios (liberación de iones de las muestras en medio de cultivo)	21
3.6.4. Levantamiento y extracción celular	21
3.6.5. Ensayos de citotoxicidad.....	21
3.6.6. Ensayos de adhesión y proliferación	22
<u>CAPÍTULO 4. MATERIALES Y MÉTODOS</u>	<u>23</u>
4.1. Conformado de las aleaciones mediante técnicas convencionales de pulvimetalurgia. .	23
4.2. Caracterización mecánica de las aleaciones	27
4.2.1. Obtención del módulo elástico mediante técnica de excitación por impulso.....	27
4.2.2. Ensayos de flexión a tres puntos	27
4.2.3. Ensayos de dureza	28
4.3. Caracterización microestructural de las aleaciones	28
4.3.1. Estudio de la porosidad y la superficie mediante microscopía óptica (MO)	29
4.3.2. Determinación de las fases mediante difracción de rayos X (DRX)	30
4.3.3. Análisis microestructural mediante SEM	30
4.4. Estudio de liberación de iones	31
4.5. Estudio de resistencia a corrosión	32
4.6. Estudios biológicos	35
<u>CAPÍTULO 5. RESULTADOS.....</u>	<u>39</u>
5.1. Conformado de las aleaciones mediante técnicas convencionales de pulvimetalurgia. .	39
5.2. Caracterización mecánica de las aleaciones.	43

5.3. Caracterización microestructural de las aleaciones	46
5.4. Estudio de liberación de iones	60
5.5. Estudio de resistencia a corrosión.	66
5.6. Estudios biológicos.	73
<u>CAPÍTULO 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....</u>	<u>77</u>
<u>CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES</u>	<u>92</u>
<u>CAPÍTULO 8. BIBLIOGRAFÍA</u>	<u>94</u>

ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

<u>CAPÍTULO 1. PRESUPUESTO</u>	<u>99</u>
1.1. Coste de personal	99
1.2. Coste de materiales, utillajes y equipo.	99
1.3. Coste de maquinaria	100
1.4. Presupuesto descompuesto por fases.....	101
1.5. Presupuesto de ejecución material y presupuesto de ejecución por contrata.	108

DOCUMENTO 1

MEMORIA

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diferentes tipos de diagramas de equilibrio de aleaciones de Ti. Aleación de Ti con un elemento neutral, α estabilizante, β estabilizante isomorfo y β estabilizante eutectoide, de izquierda a derecha [11]. ..	3
Figura 2. Diagrama de fases Ti-Nb [34].	6
Figura 3. Imágenes de microscopio electrónico de las microestructuras de las aleaciones con diferentes contenidos en Nb desarrolladas por Lee et al. [35].	7
Figura 4. Imágenes de microscopía óptica de las aleaciones Ti35Nb y Ti40Nb desarrolladas por Mantani et al. [36].	7
Figura 5. A la izquierda, cultivos de S. Aureus para Ti-10Cu y Ti CP a las 3, 7 y 24h. A la derecha, concentración de glóbulos blancos los días 0, 1, 4, 7 y 14 de implantar Ti-10Cu y Ti CP en los conejos [8,46].	8
Figura 6. Ciclo de sinterización utilizado para las aleaciones Ti35Nb, Ti35NbXAg, y Ti35NbXCu.	14
Figura 7. Representación del ensayo de flexión a tres puntos, en el que F es la fuerza aplicada y L la distancia entre los dos apoyos.	16
Figura 8. Curva de polarización potenciodinámica, en la que se pueden observar la zona activa, zona pasiva y zona transpasiva.	19
Figura 9. Imágenes de electrones secundarios para los polvos de Ti, Nb, Cu y Ag, obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido.	23
Figura 10. Túrbula para la homogenización de las mezclas de polvos, a la izquierda. A la derecha, cámara de guantes con atmósfera controlada de argón.	24
Figura 11. A la izquierda, estructura de la matriz de compactación y su ranura para la introducción de las mezclas de polvos, con dimensiones 30x12x5 mm. A la derecha, prensa de compactación, entre cuyos platos se introduce la matriz de compactación.	25
Figura 12. Horno de alto vacío de la casa Carbolite, modelo HVT 15-75-450, en el cual se llevó a cabo el proceso de sinterización de las aleaciones.	26
Figura 13. Montaje específico para obtener las diferentes masas necesarias para aplicar el principio de Arquímedes, utilizando una balanza de precisión KERN 770.	26
Figura 14. Equipo Sonelastic®, el cual cuenta con un soporte para las muestras, un percutor, un sensor acústico, y un ordenador para el procesado de las señales obtenidas.	27
Figura 15. Mitades resultantes de someter al ensayo de flexión las probetas de la aleación Ti35Nb2Ag.	28
Figura 16. Esquema que representa la dirección del corte para preparar las muestras para microscopía óptica y electrónica.	29
Figura 17. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo modelo AURIGA Compact de ZEISS.	30
Figura 18. Montaje que se utilizó para llevar a cabo los ensayos de corrosión electroquímica. En el interior de la celda electroquímica se encuentra el electrodo de trabajo (muestra), en contacto con el electrolito, el cual está en contacto a su vez con el electrodo de referencia y el contraelectrodo.	32
Figura 19. Circuito utilizado para modelizar nuestro montaje electroquímico.	33

Figura 20. Diagrama de Evans en el que se exponen las densidades de corriente parciales i_a e i_c , además de la representación gráfica de los parámetros E_{corr} y $\log i_{corr}$.	35
Figura 21. Curvas tensión-deformación para las aleaciones Ti35NbXCu comparadas con la curva de la aleación control Ti35Nb.	45
Figura 22. Curvas tensión-deformación para las aleaciones Ti35NbXAg comparadas con la curva de la aleación control Ti35Nb.	45
Figura 23. Imágenes a 10 aumentos mediante microscopio óptico de las aleaciones 1) Ti35Nb2Cu, 2) Ti35Nb4Cu, 3) Ti35Nb6Cu, 4) Ti35Nb2Ag, 5) Ti35Nb4Ag, 6) Ti35Nb6Ag y 7) Ti35Nb.	47
Figura 24. Difractogramas obtenidos para las aleaciones Ti35NbXCu, a partir del ensayo de difracción de rayos X. Las cruces rojas indican la localización de los picos de fase α , mientras que las cruces azules indican la localización de los picos de fase β .	48
Figura 25. Difractogramas obtenidos para las aleaciones Ti35NbXAg, a partir del ensayo de difracción de rayos X. Las cruces rojas indican la localización de los picos de fase α , mientras que las cruces azules indican la localización de los picos de fase β .	48
Figura 26. Imágenes de electrones retrodispersados obtenidas a 100 aumentos mediante microscopio electrónico de barrido de las aleaciones 1) Ti35Nb2Cu, 2) Ti35Nb4Cu, 3) Ti35Nb6Cu, 4) Ti35Nb2Ag, 5) Ti35Nb4Ag, 6) Ti35Nb6Ag y 7) Ti35Nb.	51
Figura 27. Análisis de mapa de la aleación Ti35Nb, realizado a 1000 aumentos.	52
Figura 28. Análisis de mapa de la aleación Ti35Nb6Cu, realizado a 1000 aumentos.	53
Figura 29. Análisis de mapa de la aleación Ti35Nb6Ag, realizado a 2500 aumentos.	53
Figura 30. Distribución de Cu en los análisis de mapa de las aleaciones 1) Ti35Nb2Cu, 2) Ti35Nb4Cu y 3) Ti35Nb6Cu.	54
Figura 31. Imágenes de electrones retrodispersados obtenidas mediante microscopio electrónico de barrido de las aleaciones 1) Ti35Nb2Cu, 2) Ti35Nb4Cu, 3) Ti35Nb6Cu, 4) Ti35Nb2Ag, 5) Ti35Nb4Ag, 6) Ti35Nb6Ag y 7) Ti35Nb. Las imágenes 1, 2, 3 y 7 se tomaron a 1000 aumentos, y las imágenes 4, 5 y 6 a 500 aumentos.	55
Figura 32. Análisis de distribución de elementos puntual para la aleación Ti35Nb.	56
Figura 33. Análisis de línea a 2500 aumentos en una zona de fase $\alpha+\beta$ de la aleación Ti35Nb4Ag.	56
Figura 34. Representación de las diferentes zonas que presenta la microestructura de las aleaciones, junto al análisis de una acumulación de Nb, a 250 aumentos en la aleación Ti35Nb4Ag.	57
Figura 35. Zonas que presentan leve acumulación de Nb en la aleación Ti35Nb2Cu, a 5000 aumentos.	57
Figura 36. Análisis de diferentes áreas a 500 aumentos, progresivamente más cercanas a una acumulación de Nb, en la aleación Ti35Nb.	58
Figura 37. Diferentes análisis de punto en la aleación Ti35Nb6Cu, realizados a 5000 aumentos.	59
Figura 38. Diferentes análisis de punto y área en la aleación Ti35Nb6Ag, realizados a 5000 aumentos.	59
Figura 39. Imágenes de electrones retrodispersados obtenidas a 500 aumentos mediante microscopio electrónico de barrido de las aleaciones 1) Ti35Nb2Cu, 2) Ti35Nb4Cu, 3) Ti35Nb6Cu, 4) Ti35Nb2Ag, 5) Ti35Nb4Ag, 6) Ti35Nb6Ag y 7) Ti35Nb tras la liberación de iones.	62

Figura 40. Imagen de electrones retrodispersados obtenida a 500 aumentos mediante microscopio electrónico de barrido de la aleación Ti35Nb tras la liberación de iones, junto al análisis EDS de un área que contiene una mancha.	63
Figura 41. Imágenes de electrones retrodispersados obtenidas a 2500 aumentos mediante microscopio electrónico de barrido de las aleaciones 1) Ti35Nb2Cu, 2) Ti35Nb4Cu, y 3) Ti35Nb6Cu tras la liberación de iones, junto al análisis EDS de un área que contiene una mancha en la aleación 1).....	63
Figura 42. Arriba, imagen de electrones retrodispersados, abajo, imagen de electrones secundarios de la aleación Ti35Nb6Ag tras la liberación de iones, ambas obtenidas a 1000 aumentos mediante microscopio electrónico de barrido, junto al análisis EDS de un área que contiene varias manchas.....	64
Figura 43. A la izquierda, imagen de electrones secundarios a 2500 aumentos de la aleación Ti35Nb4Ag, y a la derecha, imagen de electrones secundarios a 2500 aumentos de la aleación Ti35Nb4Cu, ambas tomadas tras la liberación de iones.	64
Figura 44. Imágenes de electrones secundarios inlens de la aleación Ti35Nb6Ag, arriba a 2500 aumentos, y abajo a 10000 aumentos, ambas tomadas tras la liberación de iones.	65
Figura 45. Curvas que representan la evolución del potencial a circuito abierto a lo largo de los 30 minutos de ensayo para las aleaciones Ti35NbxCu.....	66
Figura 46. Curvas que representan la evolución del potencial a circuito abierto a lo largo de los 30 minutos de ensayo para las aleaciones Ti35NbXAg.....	66
Figura 47. Diagramas de Nyquist para las aleaciones Ti35NbxCu, en los que se representa la impedancia real frente al negativo de la impedancia compleja.....	67
Figura 48. Diagramas de Nyquist para las aleaciones Ti35NbXAg, en los que se representa la impedancia real frente al negativo de la impedancia compleja.....	68
Figura 49. Diagramas de Bode para las aleaciones Ti35NbxCu, representando módulo y fase por separado frente a la frecuencia.....	69
Figura 50. Diagramas de Bode para las aleaciones Ti35NbXAg, representando módulo y fase por separado frente a la frecuencia.....	69
Figura 51. Curvas potenciodinámicas para las aleaciones Ti35NbxCu.....	71
Figura 52. Curvas potenciodinámicas para las aleaciones Ti35NbXAg.....	71
Figura 53. A la izquierda, imágenes del citoplasma celular, y a la derecha, del núcleo de las células fijadas en el ensayo de adhesión (5h) para las aleaciones 1) Ti35Nb, 2) Ti35Nb6Cu y 3) Ti35Nb6Ag.....	75
Figura 54. A la izquierda, imágenes del citoplasma celular, y a la derecha, del núcleo de las células fijadas en el ensayo de proliferación (72h) para las aleaciones 1) Ti35Nb, 2) Ti35Nb6Cu y 3) Ti35Nb6Ag.....	76
Figura 55. Comparación de los módulos elásticos normalizados por el porcentaje de porosidad de cada aleación.....	79
Figura 56. Representación de la tensión máxima promedio frente a la deformación máxima promedio para cada aleación.....	79
Figura 57. Comparación de los valores promedio de dureza para cada aleación.....	80
Figura 58. Comparación entre las imágenes de microscopía electrónica a 100 aumentos de la aleación Ti35Nb6Ag (a la izquierda) frente a la aleación Ti35Nb6Ag desarrollada por Padilla (a la derecha) [54].	81

Figura 59. Imágenes de microscopía electrónica a 250 aumentos para las aleaciones Ti35Nb2Cu (arriba) y Ti35Nb6Ag (abajo).	82
Figura 60. Imagen de microscopía electrónica de la aleación obtenida a 2500 aumentos de la aleación Ti35Nb6Ag, donde se puede observar la liberación preferente de fase β	83
Figura 61. Concentración de iones de Ti (arriba) y Nb (abajo) para cada una de las aleaciones.	84
Figura 62. Concentración normalizada de iones liberados de Cu en las aleaciones Ti35NbxCu.....	85
Figura 63. Valores promedio de potencial de corrosión para cada una de las aleaciones.....	86
Figura 64. Valores promedio de densidad de corriente de corrosión para cada una de las aleaciones.	87
Figura 65. Gráfico de barras que representa la absorbancia relativa de cada medio condicionado tras el test MTS de 24h con respecto al control, además de si existen diferencias estadísticamente significativas entre las medias de cada grupo con respecto al control.	88
Figura 66. Gráfico de barras que representa la absorbancia relativa de cada medio condicionado tras el test MTS de 1 semana con respecto al control, además de si existen diferencias estadísticamente significativas entre las medias de cada grupo con respecto al control.	89
Figura 67. Gráfico de barras que representa el número de células por mm ² de cada aleación en el ensayo de adhesión con respecto al control, además de si existen diferencias estadísticamente significativas entre las medias de cada grupo con respecto al control.....	90
Figura 68. Gráfico de barras que representa el número de células por mm ² de cada aleación en el ensayo de proliferación con respecto al control, además de si existen diferencias estadísticamente significativas entre las medias de cada grupo con respecto al control.	90

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Diferentes efectos perjudiciales para el organismo que puede causar la liberación de iones de los metales presentes en la tabla en este [7].	5
Tabla 2. Cálculos previos necesarios para obtener la masa necesaria de cada uno de los elementos para la obtención de 6 probetas de cada aleación.	12
Tabla 3. Masas de elementos realmente utilizadas basándose en el valor teórico calculado en la planificación de la investigación. También se presenta el porcentaje en peso real y la densidad teórica final.	25
Tabla 4. Porcentaje atómico y peso atómico parcial de cada elemento dentro de cada aleación, junto al peso atómico de cada aleación.	35
Tabla 5. Valores de masa, dimensiones y volumen en verde de las muestras de cada aleación.	39
Tabla 6. Valores promedio de porosidad en verde en porcentaje, densidad en verde en g/cm^3 y densidad en verde en porcentaje para cada una de las aleaciones, junto a sus desviaciones típicas.	40
Tabla 7. Dimensiones y volumen de las muestras de cada aleación tras la sinterización.	41
Tabla 8. Contracción promedio sufrida por las aleaciones en el proceso de sinterización, junto a su desviación típica.	41
Tabla 9. Masas y volúmenes obtenidos mediante el método de Arquímedes para las muestras de cada una de las aleaciones.	42
Tabla 10. Valores promedio de porosidad abierta y cerrada para cada una de las aleaciones, junto a sus desviaciones típicas.	43
Tabla 11. Valores promedio de porosidad total y densidad total para cada una de las aleaciones, junto a sus desviaciones típicas.	43
Tabla 12. Valores de módulo elástico de las aleaciones obtenidos a partir de la técnica de excitación por impulso (Sonelastic®), junto a sus desviaciones típicas.	43
Tabla 13. Valores de tensión, desplazamiento y deformación máximos para cada una de las aleaciones, obtenidos del ensayo de flexión a tres puntos, junto a sus desviaciones típicas.	44
Tabla 14. Valores promedio de dureza Vickers (HV) para cada una de las aleaciones, junto a sus desviaciones típicas.	46
Tabla 15. Valores de porosidad promedio obtenidos a partir de segmentación de las imágenes de microscopía óptica de las aleaciones, junto a su desviación típica.	46
Tabla 16. Porcentajes de fase obtenidos a partir del análisis de los difractogramas de cada aleación mediante el software MAUD.	49
Tabla 17. Porcentajes en peso reales obtenidos mediante análisis EDS para cada aleación.	50
Tabla 18. Concentración de cada uno de los elementos de las aleaciones Ti35NbXCu tras 730 h de incubación en saliva artificial, junto a sus desviaciones típicas y la concentración normalizada por el % real en peso de cada elemento en la aleación.	60

Tabla 19. Concentración de cada uno de los elementos de las aleaciones Ti35NbXAg tras 730 h de incubación en saliva artificial, junto a sus desviaciones típicas y la concentración normalizada por el % real en peso de cada elemento en la aleación.	60
Tabla 20. Valor promedio del potencial a circuito abierto para cada una de las aleaciones, junto a sus desviaciones típicas.	67
Tabla 21. Parámetros obtenidos de la modelización del montaje electroquímico mediante un circuito de doble capa para cada una de las aleaciones (porosa+compacta).....	70
Tabla 22. Valor promedio del potencial de corrosión, densidad de corriente de corrosión y resistencia a la polarización para cada una de las aleaciones, junto a sus desviaciones típicas.	72
Tabla 23. Valor promedio de la velocidad de corrosión para cada una de las aleaciones, junto a sus desviaciones típicas.	72
Tabla 24. Valores de absorbancia para los medios condicionados de cada aleación durante 24h obtenidos mediante la prueba MTS.	73
Tabla 25. Valores de absorbancia para los medios condicionados de cada aleación durante 1 obtenidos mediante la prueba MTS.	73
Tabla 26. Número de células por mm ² promedio para cada una de las aleaciones y el control obtenidos en el ensayo de adhesión (5h), junto a sus desviaciones típicas.....	74
Tabla 27. Número de células por mm ² promedio para cada una de las aleaciones y el control obtenidos en el ensayo de proliferación (72h), junto a sus desviaciones típicas.....	74

ABREVIATURAS

α : Fase alfa

α' : Fase martensita alfa prima

α'' : Fase martensita alfa dos prima

β : Fase beta

β' : Fase beta prima

β -transus: Temperatura de transformación alotrópica del Ti

β_c : Valor umbral de cantidad de elemento de aleación beta estabilizante para la retención de la fase beta metaestable mediante enfriamiento rápido en aleaciones beta de Ti.

σ_T : Tensión de rotura

ω : Fase omega del titanio

% w.t.: Porcentaje en peso

Ag: Plata

AgNPs: Nanopartículas de plata

Al: Aluminio

Au: Oro

BCC: Estructura cúbica centrada en las caras

BSE: *BackScattered Electrons* – Electrones retrodispersados

C: Carbono

Cl: Cloro

Co: Cobalto

CP: Comercialmente Puro

Cr: Cromo

Cu: Cobre

DRX: Difracción de Rayos X

E: Módulo elástico

E_{corr} : Potencial de corrosión

EDS: *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy* – Espectroscopía de energías dispersivas de rayos X

F: Flúor

Fe: Hierro

H: Hidrógeno

HCP: Hexagonal Compacta

ICP-OES: *Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy* – Espectroscopía de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente

i_{corr} : Densidad de corriente de corrosión

K: Potasio

Mn: Manganeseo

Mo: Molibdeno

N: Nitrógeno

Na: Sodio

Nb: Niobio

Ni: Níquel

O: Oxígeno

OCP: *Open Circuit Potential* – Potencial a circuito abierto

P: Fósforo

Pt: Platino

R_p : Resistencia a la polarización

S: Azufre

SE: *Secondary Electrons* – Electrones secundarios

SEM: *Scanning Electron Microscope* – Microscopio electrónico de barrido

Si: Silicio

Sn: Estaño

Ta: Tantalio

Ti: Titanio

V: Vanadio

V_c : Velocidad de corrosión

W: Wolframio

Zn: Zinc

Zr: Zirconio

CAPÍTULO 1. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

1.1. Motivación

El desarrollo económico y tecnológico mundial ha dado lugar a un aumento de la demanda de implantes biomédicos, sobre todo por parte de la población envejecida, con el fin de mejorar sus condiciones de vida. La mayor parte de los implantes (entre el 70 y el 80%) están destinados a sustituir un fallo en el tejido óseo. Los metales son el tipo de material que mejor se adapta a las características del hueso, no siendo posible el uso de cerámicas o polímeros en su lugar. Es por ello por lo que actualmente se centra en los metales prácticamente por completo la investigación para el desarrollo de implantes de este tipo [1].

Un biomaterial debe reunir una serie de características con el fin de considerarse adecuado para utilizarse en la fabricación de implantes. Estas propiedades son las siguientes: bajo módulo elástico, elevada resistencia mecánica, excelente resistencia a corrosión y desgaste, y alto nivel de biocompatibilidad [2]. En la actualidad, los materiales que más se emplean en la conformación de implantes son el titanio comercialmente puro (Ti CP) y su aleación principal, Ti6Al4V. A pesar de su extendido uso, estos materiales presentan ciertos problemas al ser utilizados como implantes biomédicos:

- Módulo elástico demasiado alto
- Elementos de aleación tóxicos (Al y V)
- Elevada tasa de infecciones

Un módulo elástico del implante de un valor muy elevado con respecto al del hueso resulta en un fenómeno conocido como apantallamiento de tensiones, en el cual el hueso es sometido a una carga inferior a la que debería de forma natural, ya que esta carga es soportada por el implante. El apantallamiento de tensiones da lugar a la reabsorción del hueso (atrofia por desuso), lo cual lleva al fallo del implante [3].

Ha quedado demostrado en numerosos estudios que la liberación de iones de elementos como el Al o V en aleaciones de titanio usadas para implantes resulta tóxica para el organismo. Además, estos elementos pueden dar lugar a afecciones neurológicas tales como el Alzheimer [4,5].

Pese a la continua mejora debido a los avances en las técnicas quirúrgicas, las inflamaciones y posteriores infecciones causadas en la cirugía para implantar el biomaterial sustitutivo siguen siendo demasiado frecuentes. El problema es especialmente marcado para los implantes dentales, presentando tasas de infección (periodontitis) cercanas al 40% [6].

La motivación para realizar este trabajo es encontrar solución a la problemática expuesta. Se desarrollarán aleaciones de Ti buscando obtener un módulo elástico lo más cercano posible al del hueso, utilizando para ello como elemento aleante el Nb, el cual además posee una elevada biocompatibilidad [7]. Tiene especial interés en este trabajo la adición de elementos como el Cu y el Ag a la aleación, los cuales presentan actividad antibacteriana contrastada [8,9], con el fin de reducir la tasa de infecciones de los implantes.

1.2. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es comprobar que la adición de diferentes porcentajes de Ag y Cu, por su efecto antibacteriano, en la aleación Ti35Nb, nos ofrece como resultado aleaciones viables para su aplicación en implantes biomédicos.

Para comprobar la viabilidad de las aleaciones se proponen las siguientes fases de estudio u objetivos específicos:

- Obtención de las muestras mediante técnicas de pulvimetalurgia convencionales de mezcla elemental de polvos. Las aleaciones desarrolladas serán Ti35Nb, Ti35Nb2Cu, Ti35Nb4Cu, Ti35Nb6Cu, Ti35Nb2Ag, Ti35Nb4Ag y Ti35Nb6Ag.
- Evaluación de las propiedades mecánicas de las aleaciones mediante ensayos de flexión a tres puntos y dureza. Obtención del módulo elástico mediante la técnica de excitación por impulso.
- Estudio de las características microestructurales de las aleaciones mediante diferentes técnicas como difracción de rayos X, microscopía óptica y microscopía electrónica.
- Análisis de las propiedades químicas de las aleaciones mediante ensayos de liberación de iones y de corrosión electroquímica.
- Investigación de la biocompatibilidad de las aleaciones mediante estudios biológicos de citotoxicidad, adhesión y proliferación celular.

CAPÍTULO 2. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

El Ti es un elemento ampliamente utilizado en medicina. Esto es debido a que presenta unas propiedades que lo convierten en la mejor opción para la fabricación de implantes quirúrgicos para sustitución de hueso y dientes. Estas propiedades son, principalmente, su muy elevada resistencia a corrosión, y el hecho de que presente una de las mejores relaciones densidad-propiedades mecánicas de todos los metales [4].

El principal inconveniente de trabajar con el Ti para la fabricación de aleaciones es el alto coste que supone su obtención en estado puro. El Ti presenta una extrema afinidad por el oxígeno, encontrándose el Ti en forma de óxidos prácticamente en su totalidad en la naturaleza. Por ello, son necesarios procedimientos como el método de Kroll para la extracción de Ti puro, siendo necesaria una atmósfera de argón necesaria para evitar la oxidación del Ti a la hora de extraerlo o trabajar con él [10]. Esta alta afinidad por el oxígeno es, sin embargo, lo que le otorga al Ti su gran resistencia a corrosión, debido a la capa pasiva de TiO_2 que se forma de forma instantánea en su superficie [11].

El Ti cristaliza en dos estructuras diferentes. Cada una de estas estructuras es estable en un determinado rango de temperaturas, conociéndose como transformación alotrópica la transformación completa de una estructura cristalina a otra. El Ti presenta una temperatura de transformación alotrópica de $882^\circ C$, conocida como β -*transus*. Por debajo de esta temperatura, el Ti presenta una estructura hexagonal compacta (HCP), conocida también como fase α . Por encima de la β -*transus*, presenta una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC), también conocida como fase β . A la hora de conformar aleaciones de Ti, existen elementos de aleación α -estabilizantes (favorece la formación de fase α), β -estabilizantes (favorecen la formación de fase β) y elementos neutros [1,4]. El diagrama de fase característico de cada uno de estos tipos de elementos se muestra en la figura 1.

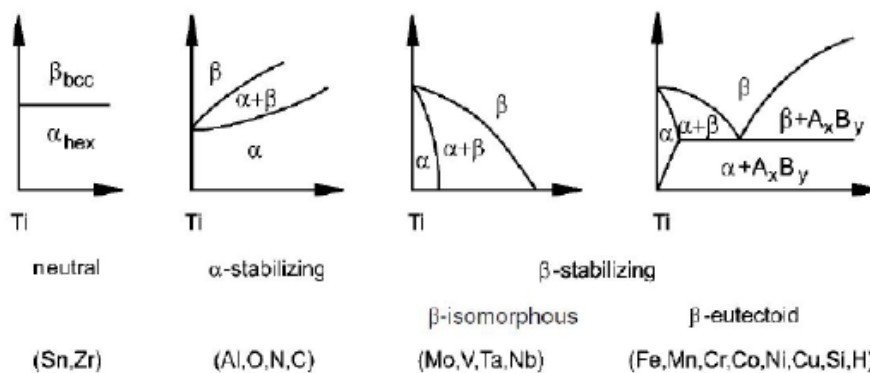


Figura 1. Diferentes tipos de diagramas de equilibrio de aleaciones de Ti. Aleación de Ti con elemento neutral, α estabilizante, β estabilizante isomorfo y β estabilizante eutectoide, de izquierda a derecha [11].

A parte de las fases α y β , que son las fases estables del Ti, este presenta varias fases de no equilibrio, como las martensitas α' y α'' , la fase ω , y la fase β' [7,12,13].

El Ti comercialmente puro (Ti CP) y la aleación Ti6Al4V (aleación bifásica $\alpha + \beta$) han sido los materiales más utilizados durante muchos años para la fabricación de implantes quirúrgicos, debido a su gran resistencia mecánica y a la vasta experiencia de trabajo procedente de la industria aeronáutica [4,14]. Sin embargo, estos materiales presentan problemas que pueden dar lugar al fallo del implante, los cuales se exponen a continuación.

El primer problema que presentan estas aleaciones es un módulo elástico demasiado elevado, aunque muy inferior al de aleaciones Co-Cr y aceros inoxidable. Ha quedado demostrado en numerosos estudios que tanto las aleaciones α como $\alpha + \beta$ presentan un módulo elástico mucho más alto que el hueso [15-17]. Es por tanto fundamental el desarrollo de nuevas aleaciones que utilicen elementos β estabilizantes con el fin de obtener unas características mecánicas que se adecúen a las del hueso en la medida de lo posible, para evitar el fenómeno de apantallamiento de tensiones, ya que este es uno de los motivos principales del fallo de los implantes. En la ecuación 1 se expone la ecuación del Mo equivalente, que indica el poder β estabilizante de varios elementos, utilizados ampliamente en el desarrollo de aleaciones de Ti [7]. Según la ecuación, el poder β estabilizante, por ejemplo, del Ta es 5 veces menor que el del Mo, y el del Fe, 2.5 veces mayor.

$$[Mo]_{eq} = [Mo] + \frac{1}{5}[Ta] + \frac{1}{3.6}[Nb] + \frac{1}{2.5}[W] + \frac{1}{1.5}[V] + 1.25[Cr] + 1.25[Ni] + 1.7[Mn] + 1.7[Co] + 2.5[Fe] \quad (1)$$

Otra problemática importante es la biocompatibilidad que presentan ciertos elementos de aleación. Cualquier elemento que se vaya a utilizar para conformar aleaciones de Ti destinadas a implantes ha de poseer unas propiedades que lo hagan lo más inocuo posible para el cuerpo humano, tanto por las reacciones alérgicas, tóxicas e inflamatorias que podría causar su liberación de iones en el organismo, como por complicaciones que pueden llevar al fallo del implante, entre las cuales son las más comunes las trombosis y la formación de cápsulas fibrosas alrededor del implante (esta cápsula debe ser lo menor posible) [18,19].

Por tanto, los elementos de aleación a emplear para el desarrollo de aleaciones de Ti destinadas a implantes deben, aparte de favorecer la estabilización de la fase β , tener unas propiedades de biocompatibilidad y de resistencia a corrosión tan buenas como sea posible. En la tabla 1 se muestran los efectos que pueden tener distintos elementos metálicos en el organismo.

Observando la tabla, nos damos cuenta de que elementos con gran poder β estabilizante, como Fe, Mn, Ni, Mo, Cr y Co, presentan unas propiedades de resistencia a corrosión y biocompatibles que pueden ser cuestionadas para un biomaterial destinado a fabricación de implantes. Aun siendo elementos no totalmente biocompatibles, tanto el Mo, el Cr y el Co son elementos ampliamente utilizados para la fabricación de implantes, el primero por ser un elemento muy económico con el cual alea el Ti y obtener aleaciones β con muy buenas propiedades, como la aleación Ti-15Mo [20,21], y los otros dos por conformar las aleaciones Co-Cr, que siguen siendo la primera opción hoy en día para la fabricación de implantes de rodilla, por su excelente resistencia al desgaste [22,23].

Tabla 1. Diferentes efectos perjudiciales para el organismo que puede causar la liberación de iones de los metales presentes en la tabla en este [7].

Elemento	Biocompatible	Cancerígeno	Genotóxico	Mutagénico	Citotóxico	Alergeno	Propenso a la corrosión	otros*
Ti	Si	No	No	No	Medio	No	No	No
V	No	Si	Si	Si	Alto	Cuestionado	No	No
Cr	No	Cuestionado	Si	Si	Alto	Si	No	No
Mn	No	No	Si	No	Alto	No	Si	No
Fe	No	No	Si	Cuestionado	Medio	No	Si	No
Co	No	Si	Si	Si	Alto	Si	Si	Si
Ni	No	Si	Si	Si	Alto	Si	Si	Si
Cu	No	No	Si	Si	Alto	Si	Si	Si
Zr	Si	No	No	No	Bajo	No	No	No
Nb	Si	No	No	No	Bajo	No	No	No
Mo	No	Cuestionado	Si	Si	Bajo	Si	Si	Si
Ag	No	No	No	No	Alto	Si	No	Si
Ta	Si	No	No	No	Bajo	No	No	No
Pt	No	Si	Si	Si	Alto	Si	No	No
Au	Si	No	No	No	Alto	No	No	No
Al	No	No	Si	No	Bajo	No	No	Si
Zn	No	No	No	No	Alto	No	No	Si
Sn	Si	No	No	No	Bajo	No	No	Si

*Se refiere a otros problemas como por ejemplo efectos neuronales, hemólisis, etc.

Elementos como el Nb y Ta, pese a tener un menor poder β estabilizante, son elementos que presentan las mejores propiedades de biocompatibilidad y resistencia a corrosión de todos los metales, como se puede observar en la tabla 1. Es por ello que son dos de los elementos más utilizados en el desarrollo de nuevas aleaciones β [24,25]. Los inconvenientes que presentan Nb y Ta es su alta refractariedad, lo que dificulta mucho trabajar con ellos, y su elevado precio. Elementos neutros como el Zr y el Sn también están siendo ampliamente utilizados para el desarrollo de nuevas aleaciones de Ti, por su alta biocompatibilidad. Además, el Ti y el Zr presentan una solubilidad completa uno en otro, debido a que poseen la misma estructura cristalina [26].

Con el fin de solucionar los problemas planteados, se están desarrollando aleaciones utilizando los elementos más biocompatibles que, al mismo tiempo, favorezcan la estabilización de la fase β . Ejemplos son las aleaciones Ti-13Nb-13Zr, Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr y Ti-35Nb-7Zr-5Ta [27,28], estas aleaciones, sobre todo las aleaciones Ti-Nb-Zr-Ta, pueden alcanzar valores de módulo elástico de 50 a 55 GPa, la mitad que la aleación Ti-6Al-4V [29]. El menor módulo elástico obtenido para una aleación compacta de Ti es el de la aleación Ti-35Nb-4Sn, de 40 GPa, que sigue siendo mayor que el del hueso cortical (10-30 GPa), y muy superior al del hueso esponjoso (0.01-2 GPa) [30]. Hoy día es muy complicado bajar de los 40 GPa en el módulo elástico de aleaciones compactas de Ti, por lo que están emergiendo aleaciones porosas de Ti, las cuales presentan una buena combinación de resistencia mecánica y módulo elástico, además de una mejorada biocompatibilidad y fijación biológica, ya que una superficie rugosa y porosa mejora la adhesión y el crecimiento de las células alrededor del implante al aumentar la superficie efectiva, llevando a una mejor osteointegración [31,32].

El Nb está presente en la mayor parte de las nuevas aleaciones de Ti que se están desarrollando en la actualidad, destinadas a su uso como implantes quirúrgicos. A parte de la ya mencionada excelente resistencia a corrosión, y una gran biocompatibilidad, hay que sumar que el Nb tiene la capacidad de

formar una solución sólida homogénea con todos los tipos de Ti [33], además de ser completamente soluble en su fase β , lo que se puede observar en el diagrama de fases de la figura 2.

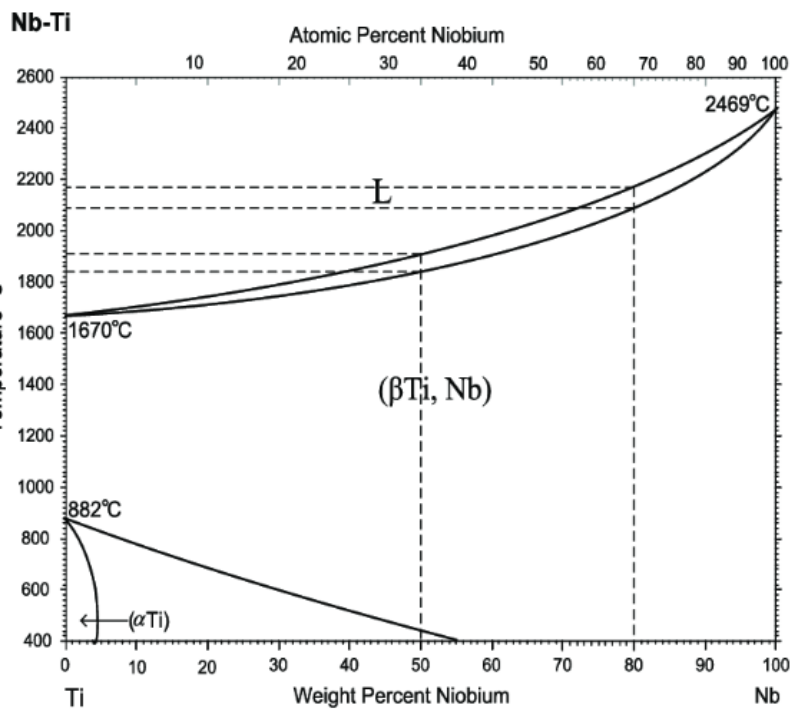


Figura 2. Diagrama de fases Ti-Nb [34].

En trabajos como los de Lee y Mantani [35,36], se han desarrollado aleaciones binarias Ti-Nb con contenidos de Nb que oscilan del 5 al 40%, con el fin de determinar la microestructura obtenida según la cantidad de Nb que se añade a la aleación. Ambos autores llevaron a cabo un enfriamiento rápido o temple tras superar la temperatura β -*transus*. El razonamiento detrás de llevar a cabo este procedimiento es que, cuando se añade a la aleación una cierta cantidad de elementos β -estabilizantes por encima de un valor umbral, si se realiza un enfriamiento rápido desde temperaturas superiores a la β -*transus* en la zona α + β bifásica lleva a la retención de fase β . La fase β retenida de esta manera se conoce como fase β metaestable. El enfriamiento rápido impide la formación de fase α , la que se formaría en condiciones normales de equilibrio. Esta fase β puede transformarse en fase α'' si es sometida a deformación plástica, a temperatura ambiente [13]. Por tanto, con porcentajes de Nb por debajo del valor en el que se retiene la totalidad de la fase β según el diagrama de fases (sobre un 55%), se puede retener esta fase β metaestable, disminuyendo así la densidad de la aleación (el Nb es mucho más denso que el Ti) y mejorando problemas de difusión [7,12,37].

Lee explica que las aleaciones con contenido de Nb menor o igual al 15% en peso presentaban una estructura martensítica acicular, principalmente conformada por fase hexagonal α' [35]. En las aleaciones con un contenido del 17.5 al 25% en peso de Nb presentaban una fase ortorrómbica α'' de forma predominante. Para contenidos por encima del 30% en peso de Nb, se conseguía retener prácticamente en su totalidad la fase β equiaxial. En la figura 3 se exponen las microestructuras obtenidas para el 10, 20 y 30% de Nb en la aleación.

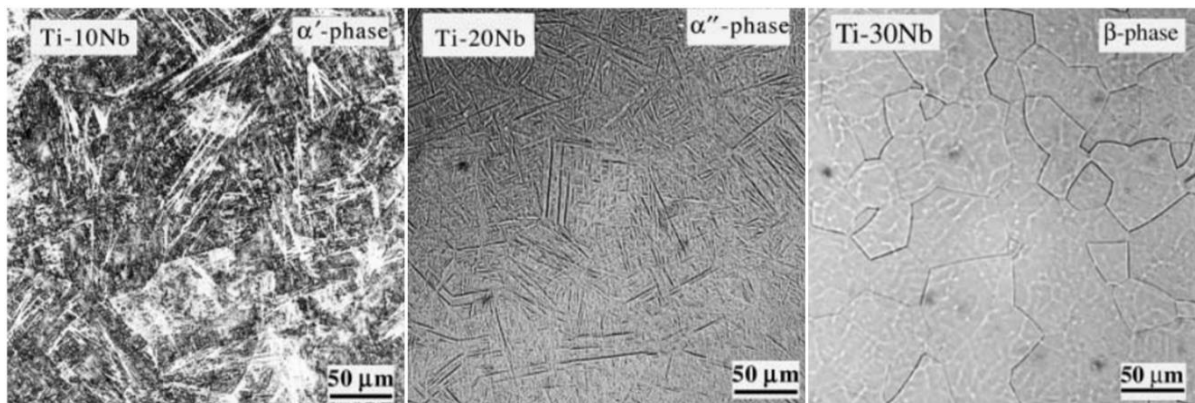


Figura 3. Imágenes de microscopio electrónico de las microestructuras de las aleaciones con diferentes contenidos en Nb desarrolladas por Lee et al. [35].

Mantani, sin embargo, indica que es necesario llegar al 40% de Nb para conseguir retener la totalidad de la fase β [36]. En la figura 4 se muestra imágenes de microscopio óptico en las que se pueden ver como la aleación Ti35Nb presenta fase α'' acicular, mientras que la aleación Ti40Nb presenta una estructura de granos equiaxiales β en su totalidad. Por tanto, el porcentaje de Nb necesario para retener la totalidad de la fase β metaestable se encuentra entre el 30 y el 40%.

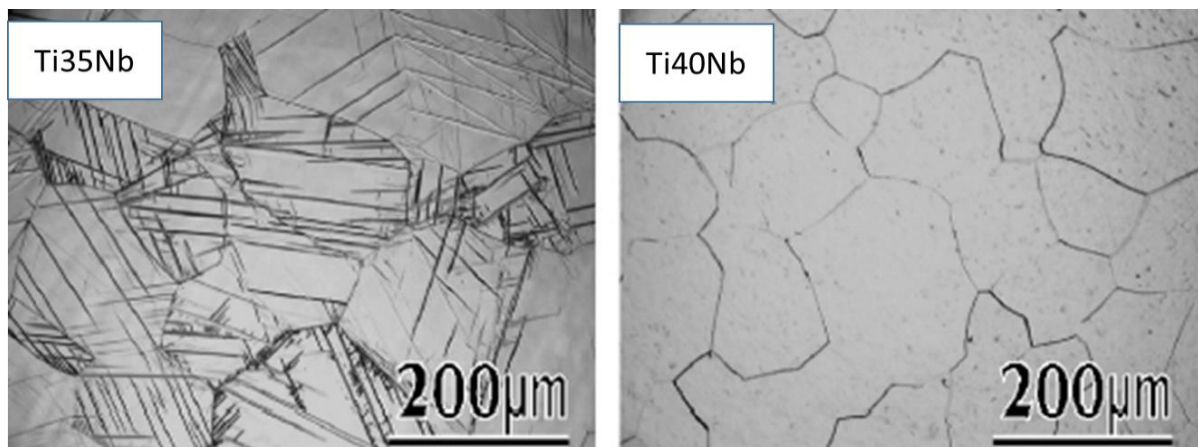


Figura 4. Imágenes de microscopía óptica de las aleaciones Ti35Nb y Ti40Nb desarrolladas por Mantani et al. [36].

Otra de las problemáticas de los implantes metálicos fabricados a partir de aleaciones de Ti es que, a pesar de presentar buena resistencia a corrosión y biocompatibilidad, es la gran frecuencia con la que se producen inflamaciones e infecciones tras la implantación del biomaterial. La tasa de infección para trasplante total de cadera oscila entre el 0.5 y el 3% [38]. Autores como Keun Churl Chun indican mejoras en la tasa de infección desde el 9.1% en 1981 al 1-2% en la actualidad para el trasplante total de rodilla, debido a la mejora en la técnica quirúrgica, disminución del tiempo de operación y el uso de antibióticos profilácticos [39]. Sin embargo, la mayor incidencia de infección se da para los implantes óseos en la cavidad bucal, donde se alcanzan tasas del 63% de mucositis (inflamación reversible de la mucosa) y un 43% de peri-implantitis (afecta también al tejido duro, pudiendo causar pérdida de hueso) [6].

La infección bacteriana es uno de los motivos principales de fallo del implante. El Ti de por sí no presenta actividad antibacteriana [40], pero sí que permite la adhesión de bacterias a su superficie [41]. Las peri-implantitis son causadas en un 65% de las ocasiones por la adhesión de bacterias a la superficie de los implantes, que crean biofilms o biopelículas bacterianas [42]. Es por ello por lo que se están investigando diferentes maneras de evitar la proliferación bacteriana en la superficie de los implantes de Ti. Dos elementos muy interesantes por sus propiedades antibacterianas son el Cu y Ag. Ambos son agentes bactericidas contrastados [43,44].

Una de las opciones que proponen ciertos autores es la fabricación de aleaciones binarias Ti-Cu y Ti-Ag. Jie Liu et al. estudiaron las capacidades antibacterianas de la aleación binaria Ti-10Cu desarrollada mediante pulvimetalurgia, las cuales demostraron ser más que suficientes para evitar la colonización de *Staphylococcus Aureus* en estudios in vitro, una bacteria que causa gran parte de las infecciones más comunes del cuerpo humano [8]. Como se puede ver en la figura 5, a las 24h las bacterias han sido completamente erradicadas en el cultivo celular correspondiente a la aleación Ti-10Cu, mientras que el cultivo del Ti CP ha sido colonizado en gran medida por las bacterias. Otros autores como Zhang et al. indican también una potente actividad antibacteriana de la aleación Ti-10Cu en ensayos in vitro también para la bacteria *Escherichia coli* [45]. Estas propiedades han sido también comprobadas in vivo, implantando la aleación Ti-10Cu en conejos, registrando la cantidad de glóbulos blancos y de bacterias alrededor de los implantes en diferentes instantes de tiempo tras implantar. Se puede observar en la figura 5 la gran reducción en la concentración de glóbulos blancos después del 7º de implantación. A los 14 días de implantación, se encontraron en los conejos un total de 36 colonias de *S. Aureus* en los implantes de Ti-10Cu, mientras que para los implantes de Ti CP se encontraron un total de 1421 colonias [46].

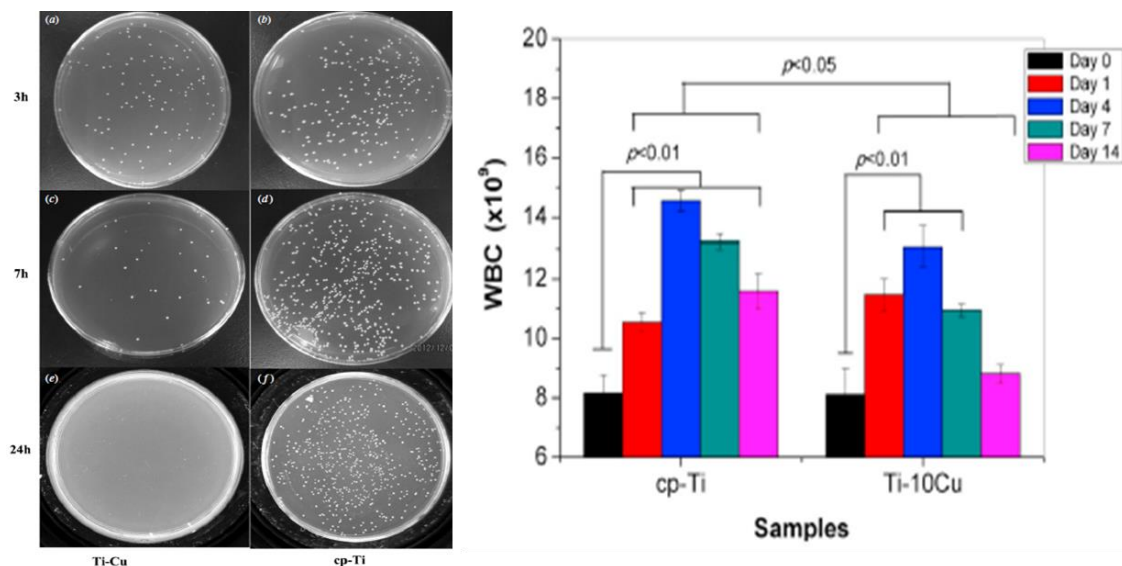


Figura 5. A la izquierda, cultivos de *S. Aureus* para Ti-10Cu y Ti CP a las 3, 7 y 24h. A la derecha, concentración de glóbulos blancos los días 0, 1, 4, 7 y 14 de implantar Ti-10Cu y Ti CP en los conejos [8,46].

Otros autores como Chen et al. han desarrollado aleaciones binarias de Ti con diferentes porcentajes de Ag[47]. Al superar un 3% de Ag en la aleación, se garantiza una potente actividad antibacteriana frente a *S. Aureus*. Liu et al. trabajaron en la biocompatibilidad de las aleaciones Ti-1Ag, Ti-2Ag y Ti-

4Ag, concluyendo que la aleación Ti-2Ag presentaba una biocompatibilidad superior que las otras dos [48].

Pese haber demostrado gran potencial bactericida, las aleaciones binarias Ti-Ag y Ti-Cu no son completamente adecuadas para la fabricación de implantes biomédicos. Esto es debido fundamentalmente a que tanto el Cu como el Ag son elementos α -estabilizantes, por lo cual la adición de estos elementos a la aleación hace aumentar su módulo elástico [47].

Una manera diferente de aprovechar las propiedades antibacterianas de Cu y Ag es su utilización en recubrimientos superficiales de aleaciones de Ti. Por ejemplo, McLean *et. al.* indican una potente actividad antibacteriana de recubrimientos de Cu, Ag y recubrimientos de ambos elementos combinados sobre stents (catéteres) de diferentes materiales, ante *S. Aureus* y *S. Epidermis* [49]. Los mejores resultados se obtuvieron para la combinación de Ag y Cu, obteniendo un poder bactericida de más del doble de magnitud que el obtenido para los recubrimientos de Cu y Ag por separado.

La encapsulación de iones dentro de nanopartículas de iones de Cu y de Ag para aplicarse en la zona de implantación ha demostrado también su eficacia contra la proliferación bacteriana. Du *et al.* desarrollaron nanopartículas de quitosano, en las cuales encapsularon diferentes iones como Mn, Fe y Zn, además de Cu y Ag, con el fin de comprobar su actividad antibacteriana *in vitro*. Demostraron así que el poder bactericida ante *S. Aureus*, *S. Choleraesuis* y *E. Coli* de estos últimos es muy superior al de los otros iones, sobre todo el de las nanopartículas que encapsulaban Ag [50].

Es por todo lo anterior por lo que en este trabajo se propone el desarrollo de aleaciones Ti35Nb, añadiendo porcentajes de Ag y Cu en un 2, 4 y 6%, además de un control. La finalidad es determinar la viabilidad de estas aleaciones como implantes biomédicos, comprobando que sus propiedades mecánicas, microestructurales y químicas son cercanas a las de la aleación control Ti35Nb, y que superan a la aleación Ti6Al4V y al Ti CP, con el fin de justificar la adición de Cu y Ag para mejorar el poder antibacteriano de las aleaciones. Esta actividad antibacteriana no ha podido ser probada en este trabajo, al requerir los ensayos para esta caracterización una cantidad de tiempo de la que no se disponía.

CAPÍTULO 3. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

Se plantean para este trabajo seis fases de la investigación, que se exponen a continuación:

- Fase 1: Conformado de las aleaciones mediante técnicas convencionales de pulvimetalurgia
- Fase 2: Caracterización mecánica de las muestras
- Fase 3: Caracterización microestructural de las muestras
- Fase 4: Estudio de la resistencia a la corrosión de las muestras
- Fase 5: Estudio de liberación de iones de las muestras
- Fase 6: Estudios biológicos

Dentro de estas fases se llevarán a cabo las tareas necesarias para llegar al objetivo que plantea cada una de ellas.

3.1. Conformado de las aleaciones mediante técnicas convencionales de pulvimetalurgia

La primera fase del trabajo tiene como fin la obtención de las diferentes aleaciones propuestas para su investigación, las cuales son las siguientes:

- Aleaciones Ti35Nb con diferentes porcentajes de Ag añadidos (Ti35Nb2Ag, Ti35Nb4Ag, Ti35Nb6Ag).
- Aleaciones Ti35Nb con diferentes porcentajes de Cu añadidos (Ti35Nb2Cu, Ti35Nb4Cu, Ti35Nb6Cu).
- Aleación Ti35Nb como control.

Para conseguir obtener estas aleaciones, se establecen las siguientes actividades o subfases a seguir:

- Elección, caracterización y mezclado de los polvos.
- Compactación y caracterización de las muestras en verde.
- Sinterización y caracterización de los productos.

3.1.1. Elección y caracterización de polvos

A la hora de elegir los polvos metálicos para la conformación de nuestras aleaciones, existen cuatro parámetros clave que habrá que tener en cuenta: la pureza del polvo, el tamaño de la partícula y su distribución, y la morfología de la partícula.

Debido a la elevada refractariedad del Nb, las partículas de polvo de este elemento que vayamos a utilizar a la hora de conformar nuestras aleaciones deben de ser de un tamaño menor que el de las partículas de polvo de Ti, con el fin de que exista una buena difusión del Nb [51].

Para la caracterización de los polvos que se obtengan de los distribuidores, se utilizará la microscopía electrónica de barrido (SEM o *Scanning Electron Microscope*) para determinar el tamaño y la forma de las partículas.

Una vez caracterizados los polvos, se procede al cálculo de la cantidad de polvo necesario de cada elemento para realizar la mezcla elemental. Se determinan también el número de muestras a fabricar de cada aleación, además de sus dimensiones.

Para calcular la cantidad necesaria de polvo de cada elemento, es necesario, en primer lugar, conocer la densidad de cada uno de ellos. Las ecuaciones 2, 3 y 4 determinan la densidad teórica (ρ_t) de las aleaciones Ti35Nb, las aleaciones Ti35NbXAg y las aleaciones Ti35NbXCu, respectivamente, donde % w_i es el porcentaje en peso de cada elemento presente en la aleación ρ_i es la densidad teórica de cada elemento presente en la aleación.

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

$$\rho_t = \frac{100}{\frac{\%w_{Ti}}{\rho_{Ti}} + \frac{\%w_{Nb}}{\rho_{Nb}} + \frac{\%w_{Ag}}{\rho_{Ag}}} \quad (3)$$

$$\rho_t = \frac{100}{\frac{\%w_{Ti}}{\rho_{Ti}} + \frac{\%w_{Nb}}{\rho_{Nb}} + \frac{\%w_{Cu}}{\rho_{Cu}}} \quad (4)$$

Una vez obtenidos los valores de ρ_t , podremos calcular la masa de mezcla necesaria para conformar una probeta de cada tipo de aleación. Esta masa se denominará *masa flexión*, y vendrá dada por la ecuación 5:

$$masa\ flexion = 0,9 * V * \rho_t \quad (5)$$

Donde V es el volumen teórico de la muestra, que serán 1800 mm³ (proveniente del producto de las dimensiones teóricas, 30x12x5 mm), y el factor 0,9 se corresponde con el porcentaje de material macizo dentro del volumen de la probeta, debido a que consideraremos la existencia de un 10% de porosidad de forma.

Se fabricarán 6 probetas de cada una de las aleaciones. Si multiplicamos este número por la masa flexión de cada una de las aleaciones, obtendremos la masa total de mezcla necesaria para conformar las probetas. Finalmente, la masa necesaria de cada elemento queda determinada por su porcentaje en peso en cada una de las aleaciones. Los cálculos propuestos en los párrafos anteriores se recogen en la tabla 2.

Tras obtener el valor de la masa de cada elemento, se procederá a realizar el mezclado de los polvos. Este se llevará a cabo en una atmósfera protectora de argón, debido a la elevada reactividad del Ti, además de para evitar la inhalación de los polvos por la persona que realice la mezcla. Se pesarán las masas de cada elemento mediante una balanza, y se añadirán los polvos correspondientes en 7 recipientes, uno para cada una de las aleaciones diferentes. Finalmente, se mezclarán los polvos en el interior de los recipientes sellados mediante una túbula durante 45 minutos, habiéndose incluido previamente en el interior de los recipientes tres bolas de acero inoxidable para asegurar una correcta homogenización de estos polvos y evitar aglomeraciones entre ellos.

Tabla 2. Cálculos previos necesarios para obtener la masa necesaria de cada uno de los elementos para la obtención de 6 probetas de cada aleación.

Aleación	Elementos	Densidad	% peso	Densidad relativa de la mezcla (g/cm ³)	Masa Flexión (g)	Masa de mezcla (g)	Masa de elemento (g)
Ti-35Nb-2Ag	Ti	4,507	63,000	5,479	8,875	53,252	33,549
	Nb	8,570	35,000				18,638
	Ag	10,500	2,000				1,065
Ti-35Nb-4Ag	Ti	4,507	61,000	5,556	9,000	54,002	32,941
	Nb	8,570	35,000				18,901
	Ag	10,500	4,000				2,160
Ti-35Nb-6Ag	Ti	4,507	59,000	5,635	9,129	54,772	32,316
	Nb	8,570	35,000				19,170
	Ag	10,500	6,000				3,286
Ti-35Nb-2Cu	Ti	4,507	63,000	5,469	8,859	53,157	33,489
	Nb	8,570	35,000				18,605
	Cu	8,960	2,000				1,063
Ti-35Nb-4Cu	Ti	4,507	61,000	5,536	8,968	53,806	32,822
	Nb	8,570	35,000				18,832
	Cu	8,960	4,000				2,152
Ti-35Nb-6Cu	Ti	4,507	59,000	5,604	9,078	54,471	32,138
	Nb	8,570	35,000				19,065
	Cu	8,960	6,000				3,268
Ti-35Nb	Ti	4,507	65,000	5,404	8,754	52,523	34,140
	Nb	8,570	35,000				18,383

3.1.2. Compactación y caracterización de las muestras en verde

Se utilizará una prensa universal para la compactación de las mezclas de los polvos. Para ello se introducirán previamente estas mezclas en una matriz de compactación. Esta matriz se someterá a una fuerza de compresión que aumentará a una velocidad constante hasta alcanzar un valor máximo de tensión de 700 MPa. Tras alcanzar este punto, se mantendrá la fuerza máxima durante un tiempo igual a 15 s. Una vez terminado el ciclo de compactación, se extrae la probeta 'en verde' de la matriz.

De las probetas en verde debemos obtener dos parámetros fundamentales para su caracterización: volumen y densidad en verde. Para ello se medirán sus valores de masa y dimensiones. Una vez calculados el volumen y la densidad en verde, podremos, mediante la ecuación 6, calcular la porosidad en verde del material:

$$\% \text{ porosidad verde} = \left(1 - \frac{\rho_v}{\rho_r}\right) * 100 \quad (6)$$

donde ρ_r es la densidad teórica y ρ_v es la densidad en verde del material.

Mediante estos parámetros se calcularán valores medios de porcentaje de porosidad y densidad en verde para cada aleación.

3.1.3. Sinterización y caracterización de los productos

La sinterización es el proceso final para la conformación de nuestras aleaciones, y hay ciertos parámetros cuya correcta definición son de vital importancia. Estos parámetros son la temperatura, el tipo de tratamiento o ciclo seguido y la atmósfera en la cual éste se lleva a cabo.

La atmósfera que se ha de mantener en el proceso ha de ser lo más inerte posible. El por qué es la elevada reactividad que presenta el Ti, el cual tiene una alta afinidad por el oxígeno y, por tanto, forma óxidos con gran facilidad. Para mantener estas condiciones se utilizará un horno de alto vacío para el tratamiento térmico, manteniendo una presión de $5 \cdot 10^{-4}$ milibares durante la sinterización.

Para la temperatura han de considerarse varios factores. El Ti, como ya se mencionó en la introducción teórica, presenta una transformación alotrópica a los 882°C . Por ello, es conveniente que la temperatura de la muestra sea la misma en todo su volumen para el cambio de fase, con el fin de que este suceda de forma homogénea. Esto nos llevaría a mantener una temperatura por debajo, pero cercana a los 882°C , durante una cierta cantidad de tiempo.

Según la bibliografía [52], la temperatura de sinterización adecuada para aleaciones Ti6Al4V ronda los 1260°C . Si contamos con la alta refractariedad del Nb, se deberían tomar temperaturas máximas de sinterización incluso más elevadas, como los 1300°C que toman algunos autores como A. Amigó [7].

Otra consideración importantísima respecto a la temperatura, que se ha de tenerse en cuenta, es la atmósfera a la cual se lleva a cabo la sinterización. En un estudio similar [53], en el que se trabaja con aleaciones Ti35Nb2Ag, Ti35Nb4Ag y Ti35Nb6Ag, existió una sublimación de gran parte de la cantidad de Ag que debería conformar estas aleaciones. Esta pérdida de Ag se justifica mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron modificada (ecuación 6). La Ag tiene como su punto de ebullición la temperatura de 2435 K, o 2162°C (T_1) a presión atmosférica (101300 Pa, P_1 en la ecuación). Según la ecuación 6, esta temperatura de ebullición, para la presión existente en el horno de alto vacío ($5 \cdot 10^{-4}$ milibares o 0,05 Pa, P_2 en la ecuación), sería igual a 1120 K, o 847°C (T_2).

El estudio reporta que la sublimación de la Ag sucedió debido a elevar la temperatura por encima de T_2 demasiado rápido (hasta alcanzar la temperatura máxima de sinterización, que fue de 1250°C), evitando que la Ag solubilizase por completo en el Ti. El autor también reporta que este fenómeno podría suceder también en aleaciones Ti35Nb que añadan Cu en lugar de Ag. En la ecuación 7, R es la constante de los gases ideales ($8,3149 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$), y ΔH la entalpía de sublimación de la Ag ($250,58 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$).

$$\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)_{sat} \cong \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)_{sat} \quad (7)$$

Según la temperatura de transformación alotrópica, la temperatura máxima necesaria de sinterización, y la necesidad de evitar la sublimación de Ag y Cu, se propone el siguiente ciclo de sinterización para todas las aleaciones de este estudio, el cual consta de las siguientes fases:

- Elevación de la temperatura hasta los 825°C , a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
- Mantenimiento de la temperatura del horno a 825°C durante 3h, para conseguir con cambio de fase homogéneo y conseguir una solubilización completa de Ag y Cu en el Ti.

- Elevación de la temperatura hasta los 1300°C (temperatura máxima de sinterización), a una velocidad de 7°C/min.
- Mantenimiento de los 1300°C de temperatura durante 3h para una correcta sinterización.
- Enfriamiento lento en horno tras su apagado.

En la figura 6 se muestra el ciclo descrito.

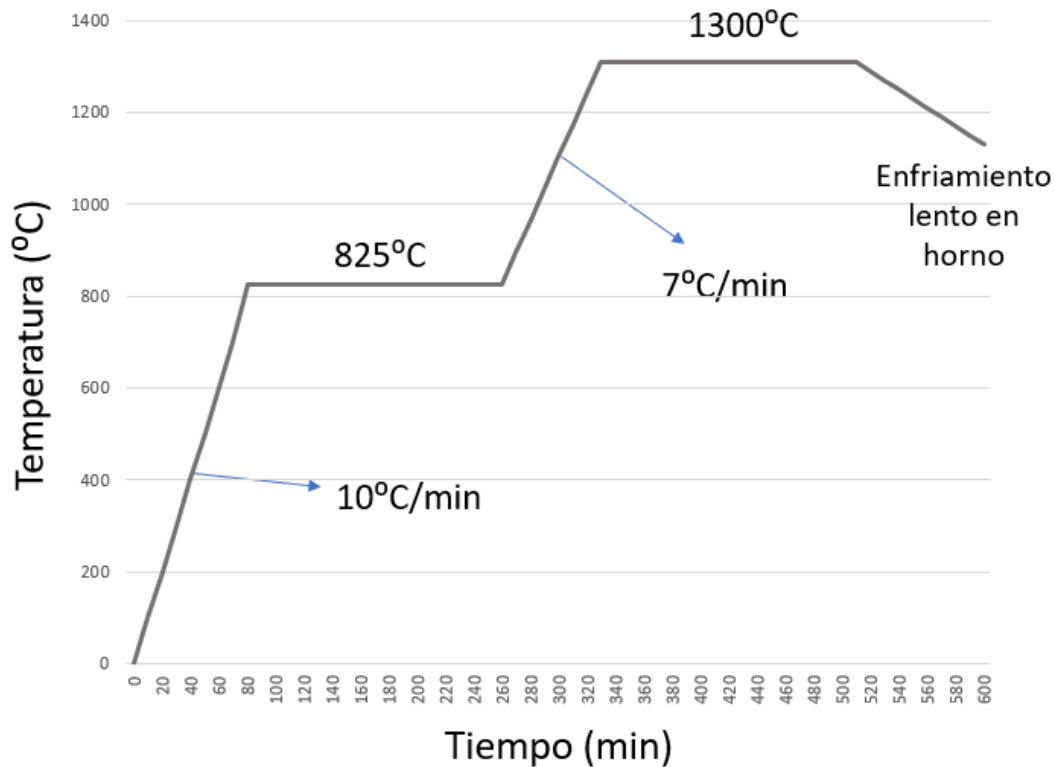


Figura 6. Ciclo de sinterización utilizado para las aleaciones Ti35Nb, Ti35NbXAg, y Ti35NbXCu.

Una vez obtenidos los productos del ciclo de sinterización, se procederá a su caracterización: medida de masa, medida de dimensiones para comprobar los cambios que hayan sucedido en el ciclo (contracción), y empleo del método de Arquímedes para calcular la porosidad y densidad reales.

El método de Arquímedes se lleva a cabo tomando tres medidas de masa diferentes de cada probeta:

- Masa en seco (M_{sec})
- Masa de la muestra saturada de agua sumergida (M_{ss})
- Masa saturada de agua en aire (M_{sa})

Estos tres valores, junto con la densidad relativa teórica para cada aleación, nos permitirán obtener los siguientes parámetros:

- Volumen teórico (V_t)
- Volumen exterior ($V_e = M_{sa} - M_{ss}$)
- Volumen de porosidad abierta ($V_{pa} = M_{sa} - M_{sec}$)
- Volumen de porosidad cerrada ($V_{pc} = V_e - V_t - V_{pa}$)

Estos volúmenes nos permitirán calcular el porcentaje de porosidad abierta, el porcentaje de porosidad cerrada, cuya suma da como resultado la porosidad total. Para ello se utilizarán las ecuaciones 8 y 9, respectivamente:

$$\%pa = \frac{V_{pa}}{V_e} * 100 \quad (8)$$

$$\%pc = \frac{V_{pc}}{V_e} * 100 \quad (9)$$

3.2. Caracterización mecánica de las aleaciones

Tras la sinterización de las muestras se procederá a su caracterización. En la fase 2 se estudiarán las características mecánicas de las aleaciones, y se extraerán las muestras necesarias para caracterizaciones posteriores. Para la caracterización mecánica de las muestras se desarrollarán las siguientes actividades o ensayos:

- Estudio del módulo elástico mediante técnica de excitación por impulso
- Ensayos de flexión a tres puntos
- Ensayos de dureza

3.2.1. Obtención del módulo elástico mediante técnica de excitación por impulso

Esta técnica no destructiva para la obtención del módulo elástico se basa en el tratamiento de una señal acústica que la muestra emite al propinarle un impacto controlado, de baja intensidad. Las frecuencias de resonancia contenidas en la señal acústica están relacionadas con el módulo elástico del material. Por ello, se pueden calcular los módulos elásticos de las aleaciones a partir de su masa y dimensiones, gracias a que el software que se utilizará contiene las frecuencias fundamentales de vibración de cada material.

A este ensayo se someterán todas las muestras, debido a que es un ensayo no destructivo, para obtener un valor medio del módulo elástico lo más preciso posible.

3.2.2. Ensayos de flexión a tres puntos

Este ensayo consiste en la aplicación de una fuerza en la parte central de la muestra hasta su rotura, la cual reposa sobre dos apoyos de la manera que se indica en la figura 7. Se utilizarán para este ensayo cinco de las seis muestras fabricadas de cada aleación, las cuales deberían romper por la mitad. Estas mitades se emplearán para otros ensayos de caracterización.

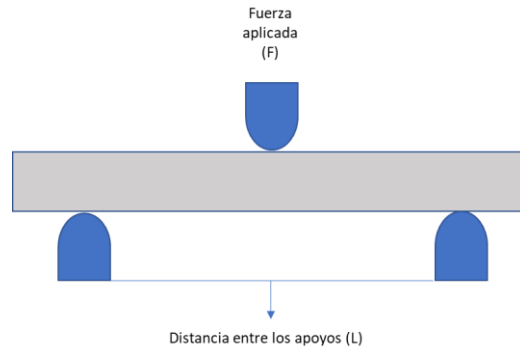


Figura 7. Representación del ensayo de flexión a tres puntos, en el que F es la fuerza aplicada y L la distancia entre los dos apoyos.

Del ensayo obtendremos valores de fuerza y desplazamiento para cada una de las muestras de cada aleación. Mediante la ecuación 10 se calculará la tensión sobre la muestra:

$$\sigma_{flexión} = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (10)$$

en la que F es la fuerza aplicada, b es el ancho de la muestra, h el espesor, y L la distancia entre los apoyos.

La deformación se calculará mediante la ecuación 11:

$$\varepsilon_{flexión} = \frac{6Dh}{L^2} \quad (11)$$

en la que h es el espesor, D el desplazamiento (flecha), y L la distancia entre apoyos.

Se obtendrán en última instancia los valores medios de tensión y deformación máximos promedio para cada aleación, además del desplazamiento máximo, con el fin de poder realizar una comparación de las características mecánicas entre nuestras aleaciones, además de poder comparar también con aleaciones similares de la bibliografía.

3.2.3. Ensayos de dureza

Mediante este ensayo se determinará la resistencia del material a ser penetrado. Se utilizará un penetrador Rockwell Bola 980 N, y se realizarán 5 indentaciones en cada una de las muestras de las diferentes aleaciones.

3.3. Caracterización microestructural de las aleaciones

La fase 3 es aquella en la cual se analizará la microestructura de las diferentes aleaciones mediante un conjunto de ensayos, cada uno con un objetivo concreto. Para que estos estudios se lleven a cabo en las mejores condiciones, las muestras deberán ser sometidas a una preparación metalográfica adecuada para las aleaciones de Ti, con el fin de conseguir una superficie con pulido espejo y con la menor cantidad de impurezas posible. La preparación metalográfica a emplear es explicada con detalle en el capítulo de Materiales y Métodos.

3.3.1. Estudio de la porosidad y la superficie mediante microscopía óptica (MO)

Para este estudio obtendremos un corte transversal de una de las mitades de muestra de cada una de las aleaciones, con el fin de estudiar la microestructura interior de las muestras. Mediante microscopía óptica se obtendrán imágenes a diferentes aumentos con el fin de estudiar la porosidad y la superficie de las aleaciones. Se obtendrá el porcentaje de porosidad de las aleaciones a partir de las micrografías obtenidas mediante tratamiento de imagen.

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

El ensayo de difracción de rayos X tiene como fin la determinación de las fases que se han formado en las aleaciones. Se utilizará para ello un difractómetro de rayos X, el cual realizará un barrido entre diferentes valores angulares (de 20 a 90°), con un paso de 0,02° cada 5s.

Para este ensayo se necesitará simplemente someter una muestra de cada aleación a la preparación metalográfica mencionada previamente.

3.3.3. Análisis microestructural mediante SEM

El uso del microscopio electrónico de barrido es necesario con el fin de determinar la composición química real de las aleaciones, además de la distribución de los elementos en la microestructura. Para obtener esta información se utiliza la técnica de espectroscopía de energías dispersivas de rayos X (EDS, *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*).

Se analizará la microestructura de las aleaciones a diferentes aumentos, utilizando a conveniencia el detector de electrones secundarios (SE, *Secondary Electrons*) o el detector de electrones retrodispersados (BSE, *Back Scattered Electrons*) de los que dispone el microscopio. Ambos detectores tienen sus ventajas para el estudio, ya que, pese que el detector SE ofrece una mejor resolución de imagen, el detector BSE permite distinguir distintas fases en la superficie de estudio de manera más precisa, ya que es sensible a las variaciones del número atómico de los elementos que están presentes en dicha superficie.

Se realizará un estudio detallado de la microestructura mediante análisis de línea y de punto, y se llevarán a cabo mapas de distribución de elementos a los aumentos que resulten convenientes.

Al igual que para el MO, se utilizarán cortes transversales de una muestra de cada aleación para este ensayo.

3.4. Estudio de liberación de iones

La fase 4 nos permitirá caracterizar la resistencia de las aleaciones al ataque químico en una saliva artificial tipo Fusayama, cuya composición se detalla en el apartado 4 del capítulo de Materiales y Métodos.

Se utilizarán para este ensayo 3 mitades de muestra de cada aleación, obtenidas del ensayo de flexión a tres puntos. Estas mitades deberán someterse a la preparación metalográfica que se explica en la fase 3 del capítulo de Materiales y Métodos.

Con el fin de cuantificar la resistencia al ataque químico de las aleaciones, se medirá la cantidad de iones liberados de cada una, y se determinará qué fases microestructurales han sido más atacadas por la saliva artificial.

3.4.1. Análisis de los iones liberados en las aleaciones en saliva artificial

Se introducirán las muestras, las cuales han sido previamente sometidas a preparación metalográfica, en la saliva artificial, y se incubarán a una temperatura de 37°C (simulando la temperatura del cuerpo humano en condiciones normales) durante treinta días.

Pasado el periodo de incubación, se extraerán las muestras de la saliva y serán reservadas para posteriores estudios microestructurales. La saliva, la cual contiene los iones liberados durante el periodo de incubación, será analizada mediante la técnica de ICP-OES (Combinación de plasma de acoplamiento inductivo y un espectrofotómetro de emisión óptico), que nos permitirá obtener la concentración de cada uno de los iones en la saliva.

3.4.2. Análisis microestructural de la superficie atacada mediante MO y SEM

Las muestras que se sometieron al ensayo de liberación de iones en saliva artificial serán estudiadas mediante MO y SEM, para determinar qué fases han sido atacadas en mayor medida por la saliva y han sufrido una mayor liberación de iones.

3.5. Estudio de resistencia a corrosión

En esta fase se determinará la resistencia a corrosión electroquímica de las aleaciones. Se someterán al estudio varias mitades de muestra de cada aleación, hasta que se obtenga cierta reproducibilidad. Para el ensayo se utilizará un montaje de tres electrodos, los cuales estarán sumergidos en un electrolito (composición detallada en fase 5 del capítulo de Materiales y Métodos):

- Electrodo de referencia (Electrodo de Ag/AgCl)
- Contraelectrodo (Electrodo de Pt)
- Electrodo de trabajo (Muestra a estudiar)

Se ha de realizar una preparación metalográfica de las muestras de la manera que se indica en el capítulo de Materiales y Métodos. La rutina utilizada, que se irá explicando a lo largo de este capítulo, permite llevar a cabo las siguientes actividades para determinar la resistencia a corrosión de las aleaciones.

3.5.1. Determinación del potencial a circuito abierto (OCP)

El OCP viene definido como la diferencia de potencial entre dos electrodos cuando no hay presente una corriente externa. Este parámetro nos aporta una idea inicial de la nobleza de las aleaciones, es decir, de su resistencia a la corrosión.

Para la obtención del OCP, se ha de realizar en primera instancia una limpieza catódica previa (consiste en aplicar un potencial de -1V durante 300 s). Tras ello, se registrará el potencial durante 30 minutos (tiempo necesario para que el circuito se estabilice). El valor de OCP que se usará para caracterizar cada aleación será el promedio de los valores obtenidos los últimos 300 s.

3.5.2. Obtención de la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS)

La espectroscopía de impedancias electroquímicas consiste en medir la respuesta de un electrodo a una modulación potencial sinusoidal de baja amplitud, a diferentes frecuencias. La respuesta que se obtiene consiste en un valor de impedancia, con parte real y parte compleja, para cada uno de los valores de frecuencia estudiados. Con estos parámetros se obtendrán los diagramas de Nyquist y Bode para cada aleación. Finalmente, se modelizarán los datos experimentales de EIS mediante un circuito eléctrico equivalente compuesto de elementos pasivos. Tanto los diagramas como los parámetros obtenidos del modelo nos ayudarán a interpretar el comportamiento electroquímico de nuestras aleaciones.

3.5.3. Estudio de las curvas potenciodinámicas

Las curvas de polarización potenciodinámica son gráficas que relacionan el potencial (E , en V), con la densidad de corriente (i , en A/cm^2) sobre el electrodo de trabajo. En la figura 4 se pueden observar las distintas regiones que conforman la curva: zona activa, zona pasiva y zona transpasiva.

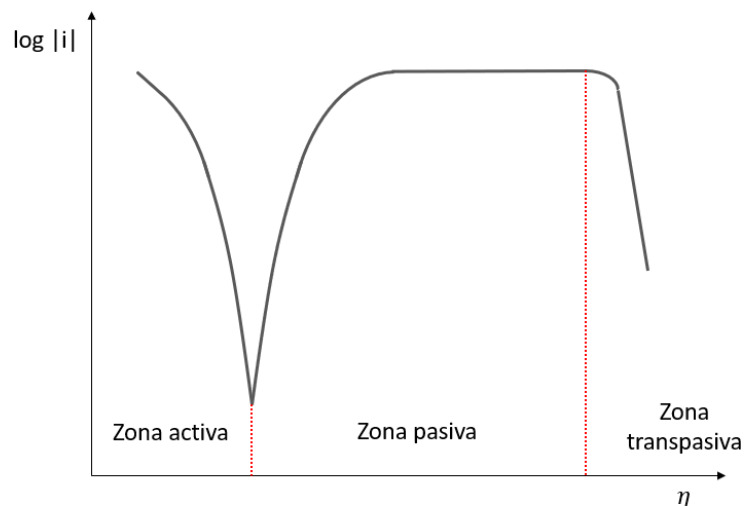


Figura 8. Curva de polarización potenciodinámica, en la que se pueden observar la zona activa, zona pasiva y zona transpasiva.

Para obtener estas curvas se realizará un barrido de potencial desde el valor del OCP hasta -1 V (zona catódica) y, tras ello, de -1V a 2V (zona anódica), a una velocidad de barrido de 0,002 V/s. Es primordial que esta velocidad de barrido sea tan lenta como sea necesario con el fin de permitir las condiciones del estado de transporte de masa en la superficie del electrodo [54].

Los parámetros que obtendremos de estas curvas para caracterizar la resistencia a la corrosión de las aleaciones son los siguientes:

- Potencial de corrosión (E_{corr}): Potencial de equilibrio entre el electrodo de trabajo y el de referencia.
- Densidad de corriente de corrosión (i_{corr}): Valor de densidad de corriente para el valor de potencial igual a E_{corr} .
- Resistencia a la polarización (R_p): Pendiente de la curva potenciodinámica en potenciales cercanos al de equilibrio.

Finalmente, a partir del valor de i_{corr} , obtenido de la curva potenciodinámica, podremos calcular la velocidad de corrosión, la cual nos indica la cantidad de materia perdida por unidad de tiempo ($\mu\text{m/año}$) por causa del ataque electroquímico.

3.6. Estudios biológicos

Estos estudios se llevarán a cabo en colaboración con el departamento de patología de la Universidad de Valencia. El objetivo es determinar el impacto que supone la adición de Ag y Cu en la aleación Ti35Nb en el crecimiento celular normal, y se seguirán los procedimientos que se exponen a continuación.

3.6.1. Preparación de las muestras

Mediante el uso de una máquina cortadora de precisión, se obtendrán diez muestras de cada una de las aleaciones a estudiar. Las dimensiones de estas muestras serán de 5x5x1 mm, de forma rectangular. Una vez obtenidos los cortes, se lijarán las impurezas que presenten las muestras. Finalmente, las muestras serán sometidas a un lavado y esterilizado, con el fin de poder realizar los estudios celulares en unas condiciones con un nivel de contaminación lo más bajo posible.

3.6.2. Cultivo celular

Las células que se utilizarán para el estudio serán las correspondientes a la línea celular del osteosarcoma humano (MG63). Las células se cultivarán en el interior de unos frascos de cultivo (T25) usando un medio de cultivo específico para esta línea celular, cuya composición se detalla en el apartado de Materiales y Métodos. Los frascos que contienen las células y el medio se mantendrán a una temperatura constante de 37°C, con una atmósfera al 5% de CO₂ en el interior de una incubadora hasta que se alcance una densidad de células adecuada, el cual es de un 80-90% de confluencia (porcentaje de la superficie del frasco cubierta por células). Tras ello estas están listas para su extracción.

3.6.3. Condicionamiento de los medios (liberación de iones de las muestras en medio de cultivo)

Para la obtención de los medios condicionados mediante las diferentes aleaciones, 5 muestras de cada aleación serán sumergidas en medio de cultivo (para MG63) sin rojo fenol, durante 24 h, en un baño termodinámico a una temperatura de 37°C. Se procederá de la misma manera para otras 5 muestras de cada aleación, pero estas muestras estarán sumergidas durante un tiempo de una semana.

Para disponer de muestras en iguales condiciones para posteriores ensayos, una vez pasadas las primeras 24h, se retirarán las muestras de los medios, y se conservarán estos últimos congelados para los siguientes ensayos. Se volverán a sumergir las muestras de 24h en medio de cultivo sin rojo fenol, y se mantendrán de esta manera 6 días más, para igualar en tiempo sumergido a las 5 muestras que lo han estado durante 7 días seguidos. Trascurrida la semana, se retirarán las muestras y se conservarán los medios (6 días y 7 días) en el congelador. Las muestras se limpiarán y serán conservadas en refrigerador.

3.6.4. Levantamiento y extracción celular

Una vez estén preparados los cultivos celulares y los medios condicionados, proseguiremos con la tarea de despegar las células de la pared del frasco con el fin de extraer un cierto volumen de disolución de células en medio para comprobar su viabilidad y el número de células por unidad de volumen con el fin de llevar a cabo las actividades posteriores.

El procedimiento seguido para despegar las células se detalla en el apartado de Materiales y Métodos. Una vez obtenidas las células disueltas en el medio, se obtendrá una cierta cantidad de esta disolución y se mezclará con un colorante (el cual no puede penetrar en las células vivas). Tras ello se introduce la mezcla en un contador automático de células, que nos desvelará el número de células vivas por ml.

3.6.5. Ensayos de citotoxicidad

Para los ensayos de citotoxicidad, se sembrarán células tras su extracción en los pocillos de una placa de microtitulación, junto a su medio de cultivo. Las células serán incubadas a 37°C en una atmósfera con un 5% de CO₂ durante 24h.

Una vez pasen las 24h, se retirarán los medios de cultivo y se añadirán los medios condicionados por la liberación de iones de las aleaciones a los pocillos en los que han quedado adheridos las células. El estudio se realizará utilizando dos medios condicionados diferentes por cada aleación, y se realizará por triplicado para obtener un valor medio adecuado en los resultados. Se añadirán al estudio también, por triplicado, ciertos controles:

- Blanco: Solamente medio de cultivo
- Control negativo: Medio de cultivo + Células
- Control positivo: Medio de cultivo + Células + Látex

Estos controles servirán para comparar los resultados obtenidos a partir de ellos con los obtenidos de la mezcla de medios condicionados por aleaciones con las células.

Una vez preparada la placa de microtitulación, se incubará durante 24h a 37°C en una atmósfera con un 5% de CO₂. Finalizado este periodo de tiempo, se realizará un ensayo colorimétrico (ensayo MTS) para determinar la actividad metabólica celular. Para ello, se añadirá un reactivo (cuya composición se detalla en el capítulo de Materiales y Métodos) a cada uno de los pocillos, y se realizarán medidas de la absorbancia mediante un espectrofotómetro a la 1, 2 y 3 h de añadir este reactivo. Una mayor absorbancia nos indica una mayor cantidad de actividad metabólica celular y, por tanto, mayor número de células vivas.

3.6.6. Ensayos de adhesión y proliferación

Para estos ensayos, se utilizarán las muestras conservadas de los ensayos de citotoxicidad.

Tanto para los ensayos de adhesión como para los de proliferación, se colocarán 3 muestras de cada aleación en cada uno de los pocillos de un portaobjetos de cámara. Se extraerán células y serán añadidas a los pocillos junto a las muestras. En los pocillos se añadirá también medio de cultivo. Por cada 3 muestras se preparará un control que constará de células en medio de cultivo.

La placa destinada a ensayos de adhesión será incubada a 37°C en una atmósfera con un 5% de CO₂ durante 5h. La placa para ensayos de proliferación será incubada con las mismas condiciones, pero durante 72h. Una vez acabados los tiempos de incubación, se fijarán las células mediante formol. Tras ello, se teñirán los pocillos con una disolución que contiene un colorante para el núcleo (DAPI) y otro para el citoplasma celular (Eosina). Finalmente, se obtendrán imágenes de cada pocillo mediante un microscopio óptico de fluorescencia, y se contarán las células por unidad de superficie mediante un software de apoyo.

CAPÍTULO 4. MATERIALES Y MÉTODOS

Siguiendo la planificación de la investigación propuesta en el capítulo anterior se expone a continuación la metodología a seguir y los materiales a utilizar para lograr el objetivo principal del trabajo. Este capítulo se divide en cinco fases, al igual que el de Planificación de la Investigación.

4.1. Conformado de las aleaciones mediante técnicas convencionales de pulvimetalurgia.

El primer paso para la fabricación de nuestras aleaciones fue la elección de la materia prima a utilizar. Los polvos elegidos fueron de la casa Atlantic Equipment Engineers para el Ti y Nb, y de Alfa Aesar para Ag y Cu.

Las dimensiones de partícula de los polvos son un parámetro importante para favorecer la difusión a la hora de conformar la aleación. Es por ello que se eligieron polvos de Ti-325 mesh ($44\ \mu\text{m}$) y polvos de Nb de tamaño de partícula menor, de 1 a $5\ \mu\text{m}$. El tamaño de partícula elegido para el Cu es de 0,5 a $1,5\ \mu\text{m}$, y el de Ag entre 0,6 a $2\ \mu\text{m}$, aunque este no debería ser relevante, ya que ninguno de los dos son elementos refractarios y, por tanto, no deberían causar problemas en la difusión.

Para comprobar el tamaño de partícula indicado por el fabricante, se llevó a cabo una granulometría mediante un equipo de difracción láser, Mastersizer 2000 de la casa Malvern Instruments, junto con el accesorio Hydro 2000SM para la dispersión de la muestra en agua.

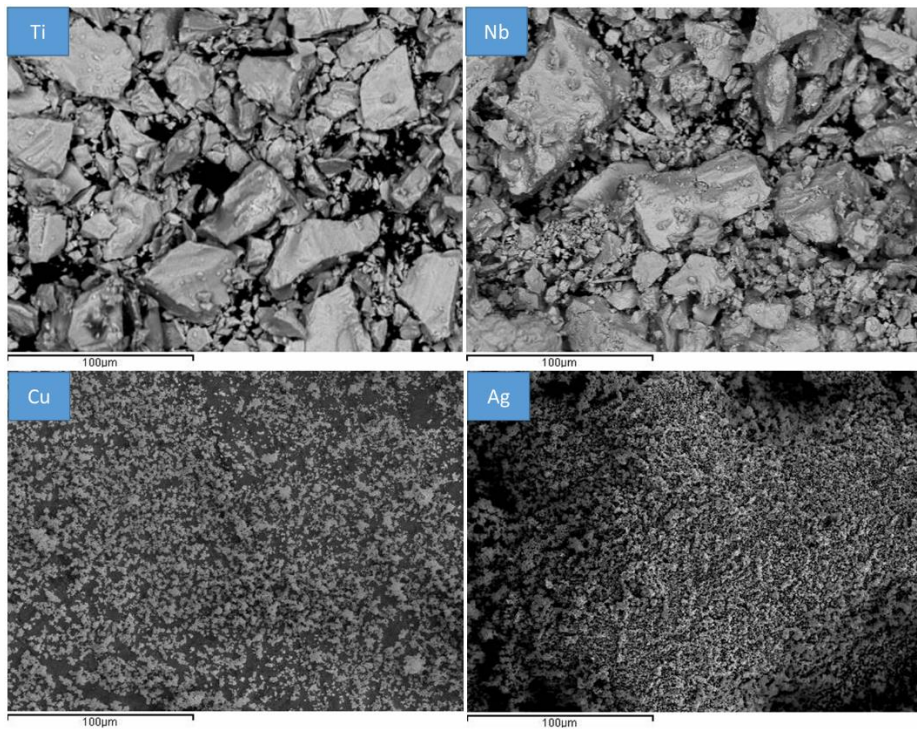


Figura 9. Imágenes de electrones secundarios para los polvos de Ti, Nb, Cu y Ag, obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido.

Para visualizar la morfología de los polvos con los que se trabajaron, se obtuvieron imágenes de electrones secundarios, con el microscopio electrónico de barrido AURIGA Compact de ZEISS. Estas imágenes se muestran en la figura 9. Se puede observar una gran heterogeneidad en la morfología de las partículas tanto para el polvo de Ti como el de Nb, siendo los polvos de Cu y Ag más homogéneos en este aspecto.

Una vez se eligieron y caracterizaron los polvos de los diferentes elementos, se procedió a su mezclado, el cual se llevó a cabo en una cámara de guantes en atmósfera de argón, modelo GP Campus de la casa Jacomex. En su interior se pesaron las diversas masas que eran necesarias de cada elemento para conformar cada una de las aleaciones, las cuales se indican en la tabla X de la planificación de la investigación. Las mezclas de polvos se introdujeron en diferentes recipientes de plástico para cada una de las aleaciones, y en ellos se introdujeron tres bolas metálicas de 10 mm de diámetro, para finalmente sellarlas con Parafilm. Las masas realmente utilizadas para cada uno de los elementos se exponen en la tabla 3. Para la homogenización y evitar aglomeraciones en los polvos, las mezclas fueron sometidas a agitación durante 45 minutos a 45 rpm en una túbula inversina 2L, de la marca BioEngineering. La túbula y la cámara de guantes se muestran en la figura 10.



Figura 10. Túbula para la homogenización de las mezclas de polvos, a la izquierda. A la derecha, cámara de guantes con atmósfera controlada de argón.

Una vez se completó el proceso de homogenización de los polvos, se procedió a su compactación. Para ello se utilizó una prensa hidráulica universal, de la casa Instron, modelo 1343. Para la obtención de los compactos se utilizó una matriz flotante de dimensiones 30x12x5 mm, donde se introducía la cantidad de polvo necesaria para conformar una probeta, obteniendo una de ellas por cada ciclo de compactación. Se añadió estearato de zinc en la matriz como lubricante. La presión de compactación fue de 700 MPa para las probetas de todas las aleaciones. En la figura 10 se muestran imágenes de la prensa y la matriz de compactación.

Tras la compactación, se procedió a caracterizar las muestras en verde obtenidas, midiendo sus dimensiones mediante un calibre RS components, el cual cuenta con sensibilidad de 0,01 mm y recorrido de 150 mm. También se midieron las masas en verde de los compactos, utilizando una balanza Kern PFB 300, con sensibilidad de 0,001 g y peso máximo de 300 g.

Una vez terminada la caracterización de las probetas en verde, se procedió a realizar la sinterización de los compactos, para finalizar la conformación de las muestras. Para ello se siguió el ciclo de

sinterización propuesto en la planificación de la investigación, y se utilizó un horno de alto vacío de la casa Carbolite, modelo HVT 15-75-450, el cual se muestra en la figura 12.

Tabla 3. Masas de elementos realmente utilizadas basándose en el valor teórico calculado en la planificación de la investigación. También se presenta el porcentaje en peso real y la densidad teórica final.

Aleacion	Masa realmente utilizada (g)	% Peso final	Densidad teórica final (g/cm ³)
Ti-35Nb2Cu	33,493	62,982	5,469
	18,608	34,991	
	1,078	2,027	
Ti-35Nb4Cu	32,825	60,997	5,536
	18,830	34,991	
	2,159	4,012	
Ti-35Nb6Cu	32,133	59,000	5,604
	19,062	35,000	
	3,268	6,000	
Ti-35Nb2Ag	33,551	62,997	5,479
	18,639	34,998	
	1,068	2,005	
Ti-35Nb4Ag	32,939	60,989	5,556
	18,904	35,002	
	2,165	4,009	
Ti-35Nb6Ag	32,316	58,984	5,636
	19,181	35,009	
	3,291	6,007	
Ti-35Nb	34,143	65,011	5,403
	18,376	34,989	

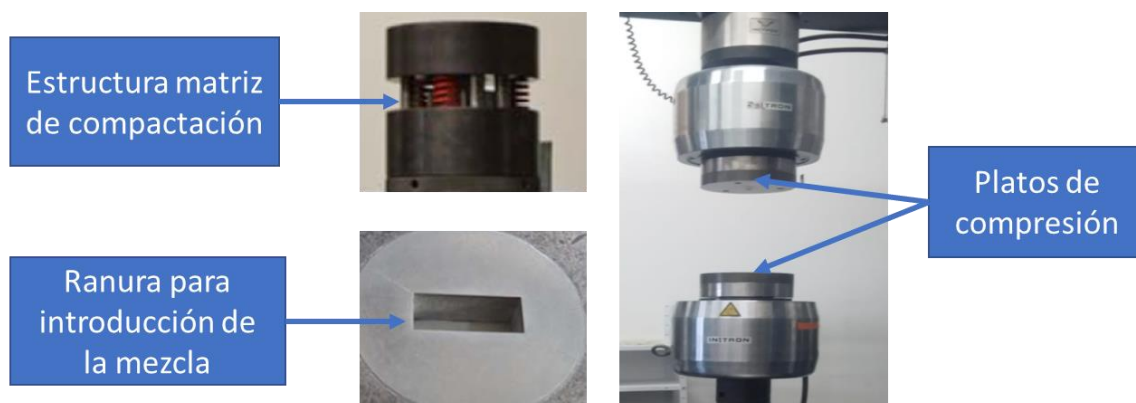


Figura 11. A la izquierda, estructura de la matriz de compactación y su ranura para la introducción de las mezclas de polvos, con dimensiones 30x12x5 mm. A la derecha, prensa de compactación, entre cuyos platos se introduce la matriz de compactación.



Figura 12. Horno de alto vacío de la casa Carbolite, modelo HVT 15-75-450, en el cual se llevó a cabo el proceso de sinterización de las aleaciones.

Finalmente, tras la obtención de las probetas sinterizadas, se procedió a su caracterización, tomando de nuevo sus dimensiones con el fin de calcular la contracción que han sufrido cada una de las aleaciones. También se obtuvieron los diferentes valores de masa que se especifican en la planificación de la investigación con el fin de aplicar el principio de Arquímedes y obtener la porosidad de las aleaciones, siguiendo el montaje que se muestra en la figura 13. Para la obtención de estos valores de masa se utilizó una balanza de precisión KERN 770, con sensibilidad de 0,0001 g y peso máximo de 210 g, la cual también se muestra en la figura 13.

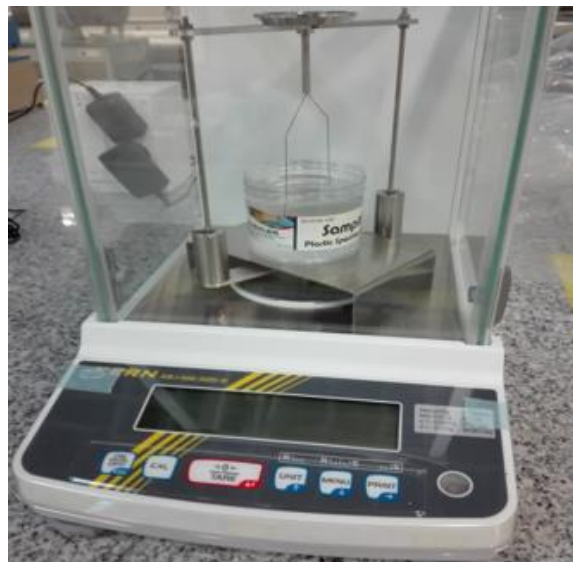


Figura 13. Montaje específico para obtener las diferentes masas necesarias para aplicar el principio de Arquímedes, utilizando una balanza de precisión KERN 770.

4.2. Caracterización mecánica de las aleaciones

Para la caracterización mecánica de las aleaciones se han llevado a cabo tres ensayos, mencionados previamente en la planificación de la investigación.

4.2.1. Obtención del módulo elástico mediante técnica de excitación por impulso.

Como ya se ha explicado previamente, la técnica de excitación por impulso es un ensayo no destructivo con el cual obtuvimos el módulo elástico de todas las probetas de cada una de las aleaciones. El ensayo se realizó mediante el equipo Sonelastic® para muestras pequeñas. Este cuenta con un micrófono, o sensor acústico, para registrar la señal sonora producida al golpear las probetas con fuerza controlada mediante un percutor. Se registraron las señales sonoras correspondientes a cinco golpes en zonas diferentes de cada probeta, con el fin de obtener un valor promedio lo más preciso posible. Estas señales fueron procesadas mediante el software de Sonelastic® con el fin de obtener los valores de módulo elástico correspondientes a cada repetición. En la figura 14 se muestra el equipo Sonelastic® utilizado.



Figura 14. Equipo Sonelastic®, el cual cuenta con un soporte para las muestras, un percutor, un sensor acústico, y un ordenador para el procesamiento de las señales obtenidas.

4.2.2. Ensayos de flexión a tres puntos

Para llevar a cabo los ensayos de flexión a tres puntos, se utilizó una máquina universal de ensayos, modelo Autograph AG-100 kN Xplus, de la casa Shimadzu. El montaje seguido se muestra en la figura 7 de la planificación de la investigación.

En primer lugar, se calibró el equipo, comprobando las referencias y estableciendo en cero el valor de la fuerza inicial. Una vez se ha realizado el calibrado, se inició el ensayo, en el cual el aplicador realiza la fuerza sobre la probeta, y un extensómetro mide el desplazamiento producido por esta fuerza cada 0,1 s, quedando registrado en cada uno de estos instantes un par de valores de fuerza y desplazamiento en el software Trapezium X que incorpora la máquina universal de ensayos. Mediante este software se obtuvieron los parámetros necesarios para la caracterización mecánica de las aleaciones, como las curvas tensión-deformación y la tensión de rotura.

El resultado esperado del ensayo de flexión, debido a la experiencia previa, es que cada una de las probetas rompa por la mitad, obteniendo dos mitades con un largo de entre 13 y 15 mm. La obtención de suficientes mitades aprovechables es vital para el desarrollo de la investigación, ya que estas serán empleadas en los siguientes ensayos. En la práctica, todas las probetas rompieron aproximadamente por la mitad, de manera más o menos uniforme, obteniendo suficientes mitades de probetas para realizar los ensayos posteriores. En la figura 15 se muestran las mitades obtenidas tras someter a flexión las probetas de la aleación Ti35Nb2Ag.



Figura 15. Mitades resultantes de someter al ensayo de flexión las probetas de la aleación Ti35Nb2Ag.

4.2.3. Ensayos de dureza

Para determinar la dureza de cada una de las aleaciones, se realizaron 5 indentaciones en una mitad proveniente del ensayo de flexión de cada una de estas, con un penetrador Rockwell Bola de 980 N. La carga en cada una de las indentaciones fue aplicada durante 15 s. El durómetro utilizado fue de la casa Centaur, modelo HD9-45.

4.3. Caracterización microestructural de las aleaciones

La caracterización microestructural de las aleaciones se divide en diferentes fases, cada una de las cuales requiere preparaciones diferentes de las muestras a estudiar. Para la primera, el estudio de difracción de rayos X, se utilizó una mitad de probeta de flexión de cada una de las aleaciones. Cada una de estas mitades fue desbastada, sin necesidad de embutición, en una lijadora LaboPol25 de la casa Struers, a una velocidad de 150 rpm. Se realizó un primer desbaste de estas mitades con lijas de SiC con finura de grano de 220, y tras ello un segundo desbaste con finura de grano de 500, concluyendo así la preparación de estas muestras.

La preparación de muestras para microscopía óptica y electrónica revistió una complejidad mayor. En primer lugar, se utilizaron cortes transversales obtenidos a partir mitades de probeta provenientes del ensayo de flexión. Para cada aleación se tomó una mitad, y de cada una de ellas se obtuvieron dos muestras para el estudio microestructural a partir de cortes transversales mediante la cortadora de precisión Accutom-5 de Struers, con un disco de corte con filo de óxido de silicio de la casa Struers. Los cortes se realizan a una velocidad de disco de 3500 rpm y una velocidad de avance de 0.030 mm/s. Los

cortes se realizaron de manera que se obtuvieron muestras con un espesor de 1.5 mm. En la figura 16 se expone un esquema que indica, de forma visual, la dirección en la que se realizan los cortes transversales. En total se obtuvieron 14 muestras, dos de cada una de las aleaciones. Uno de ellos estaba destinado a estudios de microscopía óptica y el otro a estudios de microscopía electrónica.

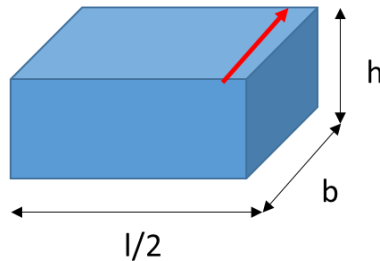


Figura 16. Esquema que representa la dirección del corte para preparar las muestras para microscopía óptica y electrónica.

Una vez realizados los cortes, se procedió a la embutición de las muestras. Las muestras de microscopía óptica fueron embutidas en resina acrílica transparente TransOptic de Buehler, y las muestras de microscopía electrónica, en resina conductora Multifast de Struers. Se utilizó para la embutición la máquina Citopress-1 de la casa Struers.

Tras la embutición de las muestras, se procede a la preparación metalográfica de éstas. Este procedimiento se realizó de la misma manera para las muestras destinadas a los ensayos de liberación de iones y los ensayos de corrosión electroquímica. Las muestras fueron desbastadas con lijadora LaboPol25 de la casa Struers, a una velocidad de 150 rpm. Se utilizaron lijas de SiC de 220, 500 y 1000 de finura de grano. Acabado el proceso de desbaste, las muestras se introdujeron en un equipo de ultrasonidos Elmasonic S30H para su limpieza, en un frasco de vidrio, con agua destilada, durante un tiempo de 5 minutos. Terminada esta limpieza, se procede al pulido de las muestras, mediante la pulidora automática LaboPol 5 de Struers, con la que se pueden pulir tres muestras al mismo tiempo. En primer lugar, se realizó un primer pulido utilizando un paño MD-largo, y usando Diapro como abrasivo. El tiempo de pulido fue de 6 minutos para cada una de las muestras, a 150 rpm y con una fuerza aplicada de 15 N. Al acabar el primer pulido, se realizó otro lavado en ultrasonidos. Se procede tras ello a un segundo pulido, esta vez utilizando un paño MD Chem, utilizando como abrasivo una disolución de OP-S con un 10% de agua oxigenada. El tiempo de pulido fue de nuevo de 6 minutos para cada muestra, con una velocidad de 150 rpm y con una fuerza aplicada de 20 N. Finalmente, se realizó un último lavado en ultrasonidos, con agua destilada y una gota de detergente, durante 15-20 minutos, con el fin de eliminar los restos de OP-S, ya que cristaliza y, al introducirse en los poros de las muestras, podría ensuciar gravemente su superficie. Para terminar, las muestras se sumergen en etanol y son secadas con aire caliente.

4.3.1. Estudio de la porosidad y la superficie mediante microscopía óptica (MO)

Para la obtención de las imágenes de microscopía óptica de las muestras, se utilizó un microscopio óptico LV100 de la casa NIKON. Las imágenes se obtuvieron a 100 aumentos. Se tomaron tres imágenes

de zonas diferentes para cada una de las aleaciones. La obtención del porcentaje de porosidad en las aleaciones se llevó a cabo a partir de un programa de segmentación de imagen en Matlab.

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

Mediante un difractómetro de rayos X, modelo D2 PHASER de la casa Bruker, se obtuvieron para cada aleación los difractogramas que nos permiten determinar las fases presentes en ellas. Se tomaron medidas cada 5 s, con un paso de $0,02^\circ$, a 30 kV y 10 mA. Con el fin de refinar los difractogramas obtenidos y obtener los porcentajes presentes de cada fase en la aleación, se analizaron los datos obtenidos mediante el software libre MAUD (<http://maud.radiographema.eu/>).

4.3.3. Análisis microestructural mediante SEM

Con el fin de obtener las imágenes de microscopía electrónica necesarias para completar la caracterización microestructural de nuestras aleaciones, se utilizó el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de ZEISS, modelo AURIGA compact. Este cuenta con diferentes detectores: un detector de electrones secundarios (SE) y otro de electrones retrodispersados (BS), ambos de la casa Jeol, y un detector de energías dispersivas de rayos X (EDS), de la casa Oxford Instruments Ltda. En la figura 17 se muestra una fotografía de este equipo.



Figura 17. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo modelo AURIGA Compact de ZEISS.

El detector SE nos ofrece imágenes de alta resolución, mientras que, el detector BS, el cual es sensible a las variaciones en el número atómico en los elementos presentes en la aleación, nos aporta una mayor precisión a la hora de determinar la distribución de elementos en una determinada zona. Por otro lado, el detector EDS nos permite determinar el porcentaje que existe de cada elemento en una

zona determinada, debido a que cada elemento produce una energía característica al incidir sobre él un haz de rayos X.

Una vez obtenidas las imágenes y realizados los análisis pertinentes, se procesaron los datos necesarios para la presentación de resultados mediante el software AZtec de la casa Oxford.

4.4. Estudio de liberación de iones

Para el ensayo de liberación de iones se necesitaron en total 21 mitades de muestra, 3 de cada una de las aleaciones. Estas mitades fueron embutidas en resina transparente TransOptic de Buehler, mediante la máquina Citopress-1 de Struers. Una vez embutidas, se procedió a someter a las muestras a la misma preparación metalográfica a la que se sometieron las muestras de microscopía óptica y electrónica, la cual se detalla en la fase 3 de este capítulo.

Los bordes de las muestras se impermeabilizaron utilizando laca de uñas. El motivo de llevar a cabo este procedimiento es tener controlada la superficie de la cual se liberan los iones ya que, al embutir las muestras, estas pueden no quedar íntimamente unidas con la resina, y pueden por tanto liberarse iones de los laterales de la muestra, pudiendo de esa manera afectar a los resultados (masa de iones por unidad de superficie).

Una vez preparadas las muestras, se preparó la saliva artificial estilo Fusayama modificada en las que sumergirlas. Esta disolución está compuesta por:

- NaCl, 0.4 g/L
- KCl, 0.4 g/L
- CaCl₂, 0.8 g/L
- NaH₂PO₄, 0.7 g/L
- NaF, 2.5 g/L
- Na₂S, 0.005 g/L
- Urea, 1 g/L

La modificación más importante en esta fórmula es la adición de NaF, para poder simular el efecto del flúor, el cual está presente en pastas de dientes, enjuagues, etc. Cada muestra se introdujo en un bote de plástico, y en cada uno de los cuales se introdujeron 50 mL de saliva artificial (se preparó 1.5 L para que existiese excedente), quedando la muestra completamente sumergida. Los botes fueron sellados con Parafilm y fueron introducidos en una estufa modelo 2000207 de la casa SELECTA, para su incubación a una temperatura constante de 37°C durante 730 horas. Este tiempo simula dos cepillados diarios, de una duración de dos minutos, durante un tiempo de 20 años. Acabado el proceso de incubación, las muestras fueron extraídas de la saliva, limpiadas con agua y almacenadas. Los botes de plástico, que contenían los iones liberados disueltos en saliva artificial, fueron enviados al Instituto de Tecnología Química de la UPV para el análisis de su concentración de iones de cada elemento, mediante la técnica de ICP-OES, utilizando el equipo Varian-715ES.

De este ensayo obtendremos la concentración de iones liberados de cada elemento en cada aleación en µg/L, por lo que se llevará a cabo un cambio de unidades para la interpretación de los resultados, dividiendo por el nº de horas del ensayo y la superficie expuesta al ataque. Finalmente se obtendrá la concentración normalizada de cada uno de los elementos por su porcentaje en peso en cada una de las aleaciones, con el fin de comparar la magnitud de la liberación de unos elementos con otros.

Finalmente, las superficies de las muestras que habían sido almacenadas fueron estudiadas mediante microscopía electrónica de barrido con el equipo Auriga COMPACT de ZEISS, con el fin de determinar el efecto del ataque químico sobre la microestructura de las aleaciones.

4.5. Estudio de resistencia a corrosión

Para los ensayos de resistencia a corrosión, fueron necesarias, al igual que para el ensayo de liberación de iones, 3 mitades de muestras de cada aleación, provenientes del ensayo de flexión a tres puntos, siendo en total 21 mitades de muestra. Estas fueron embutidas en resina acrílica transparente Buehler mediante la máquina Citopress-1 de Struers. Tras ello se sometieron a la misma preparación metalográfica que se detalla en la fase 3. Finalmente, las muestras deberán ser desembutidas mediante una sierra que pueda cortar la resina y una prensa manual para terminar de desensajar la muestra de esta.

El potenciostato utilizado en estos ensayos fue el modelo AUT1095 de la casa AUTOLAB, y su función es mantener constante el potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. El electrodo de trabajo, como ya se ha mencionado en la planificación de la investigación, es la muestra. El electrodo de referencia utilizado fue el de Ag/AgCl, de la casa Metrohm AUTOLAB, y el contraelectrodo utilizado fue de Pt de la marca Radiometer Analytical. El área de trabajo, o superficie expuesta de la muestra, fue un círculo de 0.5 cm de radio, con un área total de 0.785 cm². El electrolito en el que se llevaron a cabo los ensayos fue saliva artificial estilo Fusayama, una disolución idéntica a la que se utilizó para los ensayos de liberación de iones, pero sin la adición de NaF.

La saliva artificial será mantenida a 37°C durante todo el ensayo mediante una lámpara halógena, para simular las condiciones del cuerpo humano. Para controlar la temperatura se utilizará un termopar. El montaje utilizado se expone en la figura 18.

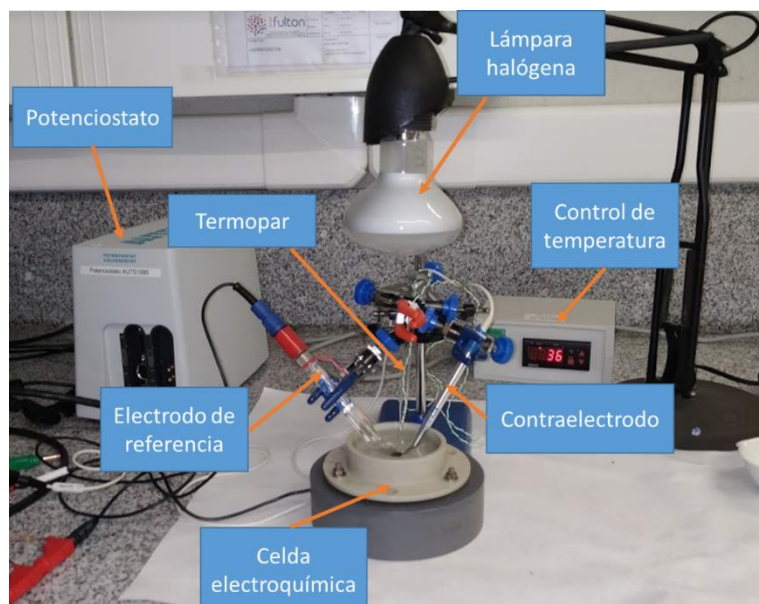


Figura 18. Montaje que se utilizó para llevar a cabo los ensayos de corrosión electroquímica. En el interior de la celda electroquímica se encuentra el electrodo de trabajo (muestra), en contacto con el electrolito, el cual está en contacto a su vez con el electrodo de referencia y el contraelectrodo.

La rutina a realizar consume en total un tiempo de una hora y media, aproximadamente. En ese tiempo, el software NOVA obtiene el potencial a circuito abierto (OCP), la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS), y las curvas potenciodinámicas, tanto catódica como anódica.

En primer lugar, se obtuvo el valor de OCP para cada una de las muestras, promediando los valores de potencial obtenidos en cada muestra para los últimos cinco minutos de los treinta que se dedican a calcular este parámetro.

Con un valor de potencial igual al OCP se procede a obtener la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS). Se utilizó una onda senoidal de 0,01 V de amplitud, para determinar el valor de impedancia para valores de frecuencia entre 0,005 y 100000 Hz. A partir de estos valores de impedancia a diferentes frecuencias se obtendrán los diagramas de Nyquist (impedancia frente a menos impedancia compleja) y Bode (módulo de la impedancia frente a frecuencia, y fase de la impedancia frente a frecuencia).

Para terminar de comprender la variación de la impedancia con la frecuencia, nuestro montaje electroquímico será modelado mediante un circuito equivalente. El caso más simple que podríamos plantear sería un circuito compuesto de un condensador y una resistencia conectados en paralelo, lo cual describiría el comportamiento eléctrico de la interfaz electrodo-electrolito, añadiendo delante de ellos una resistencia que represente la caída óhmica en el electrolito entre el electrodo de referencia y el de trabajo. Este circuito está ideado para muestras que presenten una capa superficial metálica homogénea. Es por ello que no es un modelo que se ajuste correctamente a nuestra situación, ya que nuestras aleaciones presentan una porosidad superficial considerable. Es por ello por lo que se utilizó un circuito equivalente como el de la figura 19, en el cual se añade la influencia de una capa porosa. También se sustituyen los condensadores por elementos constantes de fase, con el fin de modelizar un comportamiento no ideal de los elementos capacitivos por la heterogeneidad de la superficie de las muestras. Los parámetros obtenidos de este modelo de circuito equivalente nos ayudarán a caracterizar la resistencia a corrosión de las aleaciones [55].

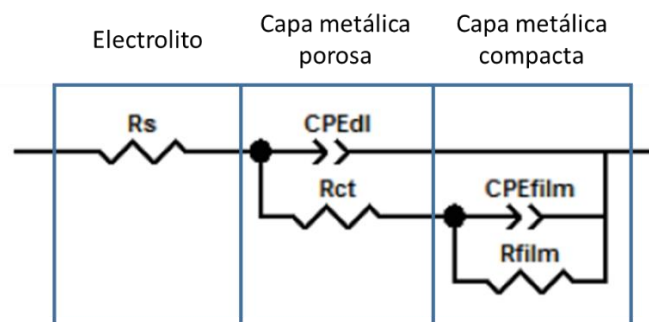


Figura 19. Circuito utilizado para modelizar nuestro montaje electroquímico.

Para la curva potenciodinámica catódica se obtienen los valores de densidad de corriente para valores de potencial desde OCP hasta -1V, con un paso de 0.002 V/s. La curva potenciodinámica anódica se obtuvo registrando los valores de densidad de corriente desde -1V hasta 2V, también con un paso de 0.002 V/s.

De estas curvas obtendremos dos parámetros fundamentales para la caracterización de la resistencia a corrosión de las aleaciones, el potencial de corrosión (E_{corr}) y la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}). Estos parámetros se calcularon utilizando el método de las pendientes de Tafel.

La densidad de corriente total (i) es la suma de la densidad de corriente anódica (i_a) y la densidad de corriente catódica (i_c). La ecuación de Butler-Volmer (ecuación 12) permite representar esta suma de corrientes en función de las pendientes de Tafel catódica β_c (pendiente de la recta tangente de la región catódica) y anódica β_a (pendiente de la recta tangente de la región anódica), y la polarización η (diferencia entre el potencial de corrosión y el potencial a circuito abierto) [59]. Las pendientes de Tafel se determinaron mediante una aproximación lineal a partir de un diagrama de Evans, como se muestra en la figura 20. Así, la i_{corr} es el punto de corte entre las dos pendientes de Tafel. El E_{corr} se obtuvo sustituyendo los valores ya conocidos en una de las ecuaciones de las pendientes de Tafel.

$$i = i_a + i_c = i_o \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_o \exp\left(\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (12)$$

La resistencia a la polarización (R_p) se calculará mediante la ecuación 13

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

donde B se obtiene a partir de una relación entre las pendientes de Tafel, como indica la ecuación 14:

$$B = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.303 \cdot (\beta_a + \beta_c)} \quad (14)$$

Estos parámetros (E_{corr} , i_{corr} , R_p) fueron calculados con la ayuda de un programa realizado en el software Mathematica.

Finalmente, se calculó la velocidad de corrosión, para lo cual fue necesario, en primer lugar, obtener el peso atómico de cada una de las aleaciones, el cual se calcula mediante el porcentaje atómico y el peso atómico de cada elemento. Una vez obtenidos estos valores, se obtuvo la velocidad de corrosión de cada aleación mediante la ecuación 15, en la cual i es la densidad de corriente de corrosión, S es la superficie en cm^2 , ρ es la densidad de la aleación en g/cm^3 , n es el número de oxidación (4, número de oxidación del Ti en la aleación), F es la cte. de Faraday (96500 (A·s)/mol), y M es el peso atómico de la aleación en g/mol.

$$V_c = 4,02 \cdot 10^{11} \cdot \frac{M \cdot i \cdot S}{\rho \cdot n \cdot F} \quad (15)$$

El peso atómico de la aleación en g/mol ha sido obtenido calculando en primer lugar el número de átomos de cada elemento en la aleación, multiplicando el porcentaje en peso de cada elemento en la aleación por el número de Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$) y dividiendo el resultado entre el peso atómico del elemento. Con el número de átomos del elemento en la aleación se procede a calcular el porcentaje

atómico de cada elemento en la aleación. Si multiplicamos el porcentaje atómico del elemento por su peso atómico obtendremos su peso atómico parcial. El peso atómico de la aleación es el resultado de sumar los pesos atómicos parciales de los elementos que la componen. En la tabla 4 se exponen los cálculos mencionados.

Tabla 4. Porcentaje atómico y peso atómico parcial de cada elemento dentro de cada aleación, junto al peso atómico de cada aleación.

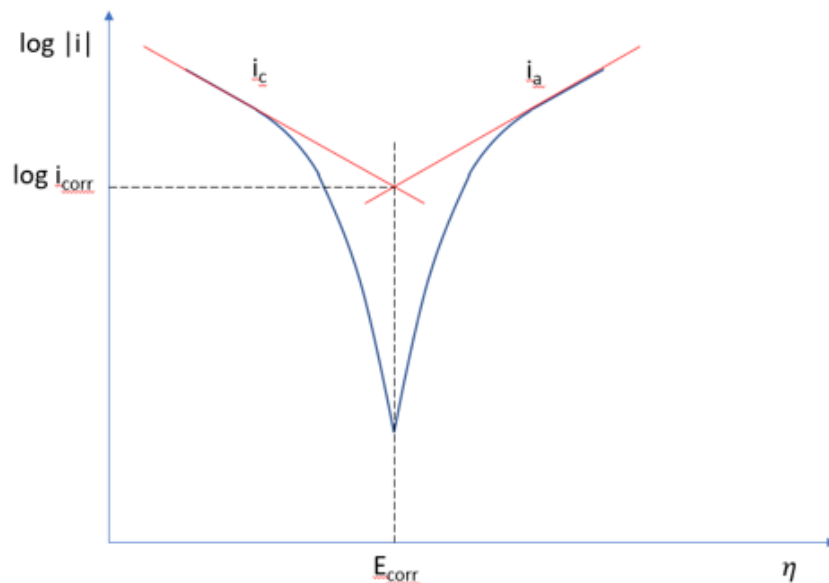


Figura 20. Diagrama de Evans en el que se exponen las densidades de corriente parciales i_a e i_c , además de la representación gráfica de los parámetros E_{corr} y $\log i_{corr}$.

4.6. Estudios biológicos

Para llevar a cabo los estudios de citotoxicidad, adhesión y proliferación, fue necesaria la preparación de muestras de dimensiones 5x5x1 mm, con una superficie lo más libre de impurezas posible. En primer lugar, se realizaron los cortes necesarios mediante la cortadora de precisión Accutom-10 de Struers, con un disco de corte con filo de corindón, con velocidad de avance de 0.015 mm/s (más lenta que para otros cortes debido a las pequeñas dimensiones de las muestras) y una velocidad de disco de 3500 rpm. Se obtuvieron 10 muestras de cada una de las aleaciones. Una vez obtenidas las muestras, se procedió a su acondicionamiento, llevándose a cabo en primer lugar un desbaste manual utilizando lijas de finura de grano de 80, 220 y finalmente 500. Las muestras fueron introducidas en un frasco de agua jabonosa para su limpieza mediante ultrasonidos con el equipo Elmasonic S30H de ELMA, durante 15 minutos. Tras ello, se introdujeron cada una de las muestras en un envoltorio para esterilización 6 BLUE de la casa Sigma Medical Supplies Corp, para finalmente ser sometidas a un ciclo de autoclave para materiales sólidos envueltos mediante el equipo máquina modelo B-D de la casa Iconclave.

Todo el trabajo a partir de la preparación de las muestras se llevó a cabo en una cabina de flujo laminar modelo Mars Safety Class 2 de la casa Scanlaf.

Los cultivos de la línea celular MG63, obtenida de la casa ATCC, se llevaron a cabo en el interior de frascos de cultivo T25 (25cm² de superficie) de SPL Life Sciences, utilizando un medio de cultivo compuesto por:

- MEM (medio mínimo esencial, GIBCO) → 37.7 mL
- 10% FBS (suero fetal bovino, GIBCO) → 4.5 mL
- 1% Antibióticos (Penicilina-Estreptomicina, GIBCO) → 0.45 mL
- 1% L-Glutamina (GIBCO) → 0.45 mL
- 1% NEAA (aminoácidos no esenciales, GIBCO) → 0.45 mL
- 1% Piruvato (Euroclone) → 0.45 mL

Los cultivos fueron incubados a una temperatura constante de 37°C a un 5% de CO₂ en una incubadora CelCulture de la casa ESCO.

Para el condicionamiento de los medios, las muestras fueron introducidas en tubos Eppendorf de la casa Euroclone junto al mismo medio de cultivo que se utilizó para los cultivos celulares, pero usando MEM sin rojo fenol, ya que necesitamos que nuestra disolución sea transparente para los ensayos posteriores. Para mantener las muestras con los medios en constante movimiento durante su condicionamiento y a una temperatura de 37°C, se utilizó un baño termodinámico de vaivén de la casa Lan Technics, modelo Thcenc. Pasados los tiempos especificados en la planificación de la investigación para cada medio condicionado, se procedió a la limpieza de las muestras y a la conservación de estas en refrigerador, mientras que los medios se almacenaron en congelador.

Una vez alcanzado el 80-90% de confluencia en el cultivo, se procede a la extracción de las células, siguiendo el siguiente protocolo:

- Lavado con PBS (tampón fosfato alcalino, de la casa Euroclone) previamente atemperado a 37°C.
- Retirada del tampón.
- Adición de tripsina (enzima digestiva que despega las células de las paredes del frasco, de la casa GIBCO) e incubación a 37°C y 5% de CO₂ por 3 minutos.
- Adición de 4 volúmenes de medio con suero por cada uno de tripsina para detener su efecto (podría digerir las células por completo si no se realiza esta acción).
- Comprobación mediante microscopía óptica que las células se han despegado correctamente del frasco (cuando están pegadas son fusiformes, cuando se han despegado, forma esférica).

Para comprobar la viabilidad celular y el nº células/mL, se utilizó un contador de células Automatic Cell Counter de la casa EVE, en cuyo lector se introduce una mezcla de 10 µL de la disolución de células y 10 µL de colorante Trypan Blue 0.4% (solo puede introducirse en el citoplasma de las células muertas).

Con el fin de llevar a cabo los ensayos de toxicidad, se utilizaron placas de microtitulación de 96 pocillos de la casa Euroclone, una para los medios de 24h y otra para los medios de una semana, en las cuales se designaron de la forma que se muestra en la figura 21 las posiciones del blanco, los controles y cada una de las aleaciones. Se utilizaron en cada placa tres pocillos para el blanco, tres para el control positivo y tres para el negativo. Se utilizaron dos medios condicionados diferentes de cada aleación, y por cada uno de ellos se utilizaron otros tres pocillos. Una vez asignadas las posiciones, se llevó a cabo la siembra celular y la adición de los medios condicionados, como se indica en la planificación de la investigación.

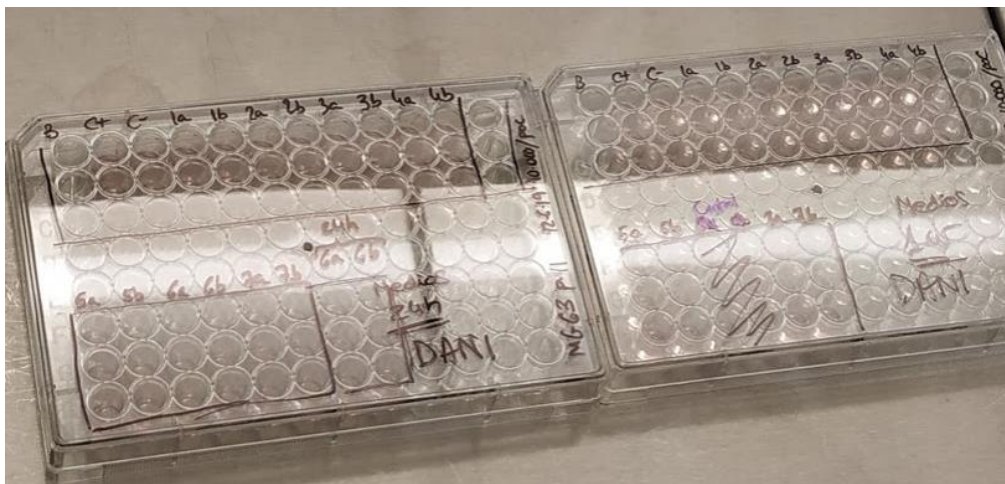


Figura 21. Placas de microtitulación para los ensayos de citotoxicidad de 24h y 1 semana, en las cuales se indican las posiciones de los blancos, los controles y los medios condicionados.

Tras la incubación de los medios condicionados con las células, se procedió a realizar la prueba MTS, en la que se añadió a cada uno de los pocillos el reactivo CellTiter 96 AQ One Solution, que contiene un reactivo de acoplamiento de electrones (PES, fenazina etosulfato) y un compuesto de tetrazolio (3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-5-(3-carboximetoxifenil)-2-(4-sulfopenil)-2H-tetrazolio, sal interna, MTS). El reactivo es reducido mediante las enzimas deshidrogenasas que presentan las células metabólicamente activas, produciendo un derivado de formazán soluble en el medio. La absorbancia del medio se midió mediante un espectrofotómetro VICTOR Nivo.

Para los ensayos de adhesión y proliferación, se utilizaron portaobjetos de cámara *Milicell EZ SLIDE* de 8 pocillos. Una vez terminada la incubación, se fijaron las muestras mediante glutaraldehído al 2.5% de la casa *Merck*, siguiendo el protocolo a continuación:

- Retirada del medio de todos los pocillos.
- Lavado con tampón PBS dos veces.
- Retirada del PBS.
- Adición del fijador y almacenamiento de las muestras 1h en refrigerador.
- Retirada del fijador.
- Lavado con PBS.
- Retirada del PBS.
- Adición de PBS de nuevo, y almacenamiento de las muestras en refrigerador.

Finalizado el proceso de fijación, se procedió a la tinción de las células, para la cual se preparó una disolución de PBS con Eosina (marca *Merck*) al 0.02%, y 300 nM de DAPI (4',6-diamino-2-fenilindol de la marca *Merck*), y se siguió el siguiente protocolo:

- Retirada del PBS de los pocillos.
- Adición de la disolución de Eosina y DAPI, y tapar la placa, ya que el DAPI es fotosensible.
- Almacenamiento 1h en la nevera para dejar actuar a la tinción.
- Retirada de la solución.
- Doble lavado de PBS.
- Adición de PBS y almacenamiento de la placa tapada en la nevera.

Tras este último procedimiento, las células estaban preparadas para ser visualizadas al microscopio. Se usó un microscopio óptico de fluorescencia modelo DFC340 FX de la casa Leica, y se tomaron imágenes a 20 aumentos. Se tomaron cuatro imágenes de cada pocillo, en cuadrantes diferenciados, para obtener un valor promedio de las células presentes en cada uno. Conociendo la resolución de la imagen y la distancia en mm que mide cada píxel, se obtuvo la superficie que abarcaban las fotos, pudiendo así obtener el número de células por mm^2 .

Para poder interpretar los resultados de una manera más precisa, se llevó a cabo un análisis de la varianza (ANOVA) de un factor, para los estudios de citotoxicidad, adhesión y proliferación.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en la investigación, siguiendo las fases que se presentaban en la planificación de la investigación.

5.1. Conformado de las aleaciones mediante técnicas convencionales de pulvimetalurgia.

En primera instancia, se exponen los resultados obtenidos tras la compactación de las mezclas de polvo.

Tabla 5. Valores de masa, dimensiones y volumen en verde de las muestras de cada aleación.

Ident. Muestra	Aleación	Masa después compactación (g)	Dimensiones después compactación			Volumen tras compactación o "en verde" (cm ³)
			Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	
1150	Ti-35Nb-2Cu	8,675	30,23	12,23	5,16	1,908
1151		8,768	30,38	12,42	5,34	2,015
1152		8,754	30,38	12,46	5,36	2,029
1153		8,776	30,39	12,34	5,22	1,958
1154		8,778	30,38	12,44	5,39	2,037
1155		8,771	30,5	12,38	5,35	2,020
1156	Ti-35Nb-4Cu	8,837	30,33	12,36	5,16	1,934
1157		8,868	30,37	12,38	5,21	1,959
1158		8,882	30,42	12,45	5,31	2,011
1159		8,893	30,37	12,4	5,3	1,996
1160		8,886	30,39	12,39	5,29	1,992
1161		9,074	30,4	12,42	5,37	2,028
1162	Ti-35Nb-6Cu	8,926	30,37	12,43	5,16	1,948
1163		8,962	30,43	12,46	5,14	1,949
1164		8,989	30,42	12,41	5,11	1,929
1165		8,985	30,42	12,43	5,22	1,974
1166		8,988	30,41	12,42	5,18	1,956
1167		8,998	30,39	12,5	5,22	1,983
1222	Ti-35Nb-2Ag	8,179	30,37	12,28	5,25	1,956
1223		8,705	30,24	12,25	5,26	1,947
1224		8,738	30,24	12,27	5,29	1,961
1225		8,737	30,3	12,27	5,32	1,979
1226		8,73	30,26	12,28	5,37	1,994
1227		8,738	30,26	12,27	5,35	1,987
1228	Ti-35Nb-4Ag	8,824	30,28	12,34	5,28	1,971
1229		8,845	30,25	12,3	5,28	1,964
1230		8,889	30,27	12,29	5,33	1,982
1231		8,886	30,29	12,29	5,33	1,984
1232		8,854	30,28	12,3	5,37	2,000
1233		8,85	30,24	12,31	5,33	1,986
1234	Ti-35Nb-6Ag	8,926	30,26	12,31	5,24	1,953
1235		9,003	30,35	12,31	5,31	1,985
1236		8,985	30,26	12,27	5,29	1,963
1237		8,998	30,26	12,26	5,31	1,968
1238		9,001	30,28	12,27	5,29	1,965
1239		9,022	30,26	12,31	5,31	1,979
1240	Ti-35Nb	8,567	30,24	12,28	5,29	1,963
1241		8,594	30,29	12,28	5,34	1,987
1242		8,594	30,24	12,29	5,30	1,971
1243		8,613	30,27	12,29	5,40	2,010
1244		8,583	30,26	12,26	5,30	1,967
1245		8,618	30,26	12,27	5,34	1,984

En la tabla 5 se recogen los valores de masa antes y después de compactación de las mezclas, las dimensiones de las muestras en verde, y finalmente su volumen.

Dividiendo el valor de masa después de compactación por el volumen en verde obtendremos la densidad en verde en unidades de g/cm^3 . La densidad en verde en porcentaje se obtendrá del cociente entre la densidad en verde y la densidad teórica de las aleaciones. La porosidad en verde de las aleaciones se obtendrá mediante la ecuación 16. Estos resultados se recogen en la tabla 6, junto a sus desviaciones típicas.

Tabla 6. Valores promedio de porosidad en verde en porcentaje, densidad en verde en g/cm^3 y densidad en verde en porcentaje para cada una de las aleaciones, junto a sus desviaciones típicas.

Aleación	Porosidad en verde (%) promedio	Desv. porosidad	Densidad en verde (g/cm^3) promedio	Desv. densidad en verde (g/cm^3)	Densidad en verde (%) promedio	Desv. Densidad en verde (%)
Ti-35Nb-2Cu	19,195	1,563	4,427	0,086	80,80	1,563
Ti-35Nb-4Cu	18,496	1,161	4,528	0,065	81,50	1,161
Ti-35Nb-6Cu	17,583	0,746	4,643	0,042	82,42	0,746
Ti-35Nb-2Ag	18,862	2,471	4,445	0,135	81,14	2,471
Ti-35Nb-4Ag	18,230	0,530	4,543	0,029	81,77	0,530
Ti-35Nb-6Ag	17,673	0,493	4,638	0,028	82,33	0,493
Ti-35Nb	21,529	0,685	4,421	0,039	78,47	0,685

De los resultados expuestos en la tabla 5 se aprecia una disminución de la porosidad y, por tanto, aumento de la densidad en verde en porcentaje, según se añaden más cantidad de Ag y Cu a las aleaciones, siendo la aleación con mayor porcentaje de porosidad el control, Ti-35Nb.

Tras llevar a cabo la sinterización de las muestras, se obtienen los resultados de sus nuevas dimensiones, los cuales se exponen en la tabla 7. A partir de estas nuevas dimensiones, se obtiene la contracción que han sufrido las muestras en el proceso de sinterización, cuyo valor promedio para cada aleación se presenta en la tabla 8, junto a su desviación típica.

Considerando los resultados de la tabla 8, se puede decir que existe una mayor contracción en las aleaciones en las que se añade Cu que en las que se añade Ag. Parece existir una tendencia al aumento de la contracción según se añade más cantidad de Cu, y una disminución de la contracción según se añade Ag, pero la desviación típica obtenida nos indica que no es significativa.

El método de Arquímedes se utiliza para obtener la porosidad de las muestras de cada aleación tras ser estas sometidas al proceso de sinterización. Los resultados que nos ofrece el ensayo son:

- Masa en seco (M_{sec})
- Masa de la muestra saturada de agua sumergida (M_{ss})
- Masa saturada de agua en aire (M_{sa})

A partir de estos valores y el volumen teórico (V_t) de cada muestra, se podrán obtener los parámetros que se muestran a continuación,

- Volumen exterior (V_e)
- Volumen de porosidad abierta (V_{pa})
- Volumen de porosidad cerrada (V_{pc})

Todos estos parámetros se recogen en la tabla 9.

Tabla 7. Dimensiones y volumen de las muestras de cada aleación tras la sinterización.

Ident. Muestra	Aleación	Dimensiones tras sinterizado			Volumen tras sinterizado (g/cm ³)
		Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	
1150	Ti-35Nb-2Cu	28,62	11,55	4,98	1,646
1151		28,6	11,58	5,11	1,692
1152		28,55	11,53	5,06	1,666
1153		28,52	11,51	5,12	1,681
1154		28,43	11,49	5,09	1,663
1155		28,49	11,47	5,09	1,663
1156	Ti-35Nb-4Cu	28,45	11,51	4,94	1,618
1157		28,46	11,54	4,97	1,632
1158		28,51	11,66	5,03	1,672
1159		28,48	11,57	5,1	1,681
1160		28,45	11,51	5,06	1,657
1161		28,41	11,55	5,22	1,713
1162	Ti-35Nb-6Cu	28,6	11,56	4,87	1,610
1163		28,51	11,64	4,9	1,626
1164		28,5	11,66	4,94	1,642
1165		28,58	11,62	4,97	1,651
1166		28,54	11,55	4,93	1,625
1167		28,59	11,58	4,96	1,642
1222	Ti-35Nb-2Ag	28,57	11,63	5,08	1,688
1223		28,51	11,6	5,16	1,706
1224		28,56	11,55	5,11	1,686
1225		28,41	11,53	5,13	1,680
1226		28,52	11,51	5,18	1,700
1227		28,45	11,49	5,07	1,657
1228	Ti-35Nb-4Ag	28,65	11,65	5,13	1,712
1229		28,64	11,73	5,14	1,727
1230		28,53	11,57	5,19	1,713
1231		28,72	11,58	5,19	1,726
1232		28,65	11,78	5,15	1,738
1233		28,68	11,62	5,11	1,703
1234	Ti-35Nb-6Ag	28,89	11,81	5,12	1,747
1235		28,72	11,74	5,15	1,736
1236		28,9	11,75	5,15	1,749
1237		28,77	11,71	5,17	1,742
1238		28,86	11,74	5,15	1,745
1239		28,82	11,7	5,15	1,737
1240	Ti-35Nb	28,38	11,6	5,09	1,676
1241		28,52	11,7	5,24	1,749
1242		28,51	11,69	5,23	1,743
1243		28,53	11,63	5,21	1,729
1244		28,59	11,6	5,19	1,721
1245		28,64	11,71	5,27	1,767

Tabla 8. Contracción promedio sufrida por las aleaciones en el proceso de sinterización, junto a su desviación típica.

Aleación	Δ volumen (%)	Desviación típica
Ti-35Nb-2Cu	16,30	2,01
Ti-35Nb-4Cu	16,34	0,56
Ti-35Nb-6Cu	16,55	0,89
Ti-35Nb-2Ag	14,42	1,42
Ti-35Nb-4Ag	13,19	0,71
Ti-35Nb-6Ag	11,49	0,77
Ti-35Nb	12,60	1,44

Tabla 9. Masas y volúmenes obtenidos mediante el método de Arquímedes para las muestras de cada una de las aleaciones.

Ident. Muestra	Aleación	M _{sec} (g)	M _{ss} (g)	M _{sa} (g)	V _t (g/cm ³)	V _e (g/cm ³)	V _{pa} (g/cm ³)	V _{pc} (g/cm ³)
1150	Ti-35Nb-2Cu	8,6571	7,0125	8,6606	1,583	1,648	0,004	0,062
1151		8,7473	7,0945	8,7628	1,599	1,668	0,016	0,053
1152		8,7336	7,0774	8,7415	1,597	1,664	0,008	0,059
1153		8,7561	7,0984	8,7672	1,601	1,669	0,011	0,057
1154		8,7596	7,0976	8,7681	1,602	1,671	0,008	0,060
1155		8,7527	7,0940	8,7594	1,600	1,665	0,007	0,058
1156	Ti-35Nb-4Cu	8,783	7,1512	8,7900	1,587	1,639	0,007	0,045
1157		8,8233	7,1798	8,8270	1,594	1,647	0,004	0,050
1158		8,8303	7,1872	8,8348	1,595	1,648	0,005	0,048
1159		8,85	7,2021	8,8549	1,599	1,653	0,005	0,049
1160		8,8343	7,1932	8,8424	1,596	1,649	0,008	0,045
1161		9,0167	7,3413	9,0263	1,629	1,685	0,010	0,047
1162	Ti-35Nb-6Cu	8,8587	7,2378	8,8639	1,581	1,626	0,005	0,040
1163		8,8678	7,2634	8,8910	1,582	1,628	0,023	0,022
1164		8,917	7,2863	8,9205	1,591	1,634	0,004	0,040
1165		8,9171	7,2858	8,9213	1,591	1,636	0,004	0,040
1166		8,9211	7,2891	8,9252	1,592	1,636	0,004	0,040
1167		8,9232	7,2892	8,9248	1,592	1,636	0,002	0,042
1222	Ti-35Nb-2Ag	8,6741	7,0139	8,6906	1,583	1,677	0,017	0,077
1223		8,6749	7,0144	8,6885	1,583	1,674	0,014	0,077
1224		8,7039	7,0373	8,7150	1,589	1,678	0,011	0,078
1225		8,6907	7,0315	8,7127	1,586	1,681	0,022	0,073
1226		8,6903	7,0327	8,7167	1,586	1,684	0,026	0,071
1227		8,7039	7,0400	8,7211	1,589	1,681	0,017	0,075
1228	Ti-35Nb-4Ag	8,7521	7,0886	8,7675	1,575	1,679	0,015	0,088
1229		8,7759	7,1106	8,7949	1,579	1,684	0,019	0,086
1230		8,8231	7,1460	8,8403	1,588	1,694	0,017	0,089
1231		8,7956	7,1262	8,8192	1,583	1,693	0,024	0,086
1232		8,7697	7,1038	8,8033	1,578	1,700	0,034	0,088
1233		8,7798	7,1140	8,8051	1,580	1,691	0,025	0,086
1234	Ti-35Nb-6Ag	8,8345	7,1682	8,8519	1,568	1,684	0,017	0,099
1235		8,9033	7,2247	8,9266	1,580	1,702	0,023	0,099
1236		8,8944	7,2151	8,9151	1,578	1,700	0,021	0,101
1237		8,8961	7,2167	8,9191	1,579	1,702	0,023	0,101
1238		8,9053	7,2248	8,9249	1,580	1,700	0,020	0,100
1239		8,9202	7,2375	8,9431	1,583	1,706	0,023	0,100
1240	Ti-35Nb	8,5543	6,9008	8,5659	1,518	1,665	0,012	0,136
1241		8,585	6,9323	8,6124	1,523	1,680	0,027	0,129
1242		8,5843	6,9217	8,5994	1,523	1,678	0,015	0,139
1243		8,5967	6,9399	8,6189	1,525	1,679	0,022	0,131
1244		8,5745	6,9164	8,5885	1,521	1,672	0,014	0,137
1245		8,6024	6,9370	8,6167	1,526	1,680	0,014	0,139

En la tabla 10 se exponen los porcentajes de porosidad abierta y cerrada promedio de cada una de las aleaciones, calculados mediante las ecuaciones 8 y 9. Finalmente, en la tabla 11 se presentan los valores promedio de porosidad y densidad total de cada una de las aleaciones.

De estas tablas se pueden extraer ciertas conclusiones. En primer lugar, en la tabla 10 podemos observar que la porosidad abierta disminuye con la adición de Cu (aunque no parece relevante si se observa la desviación típica), pero no aumenta o disminuye de manera lineal con la adición de Ag. La porosidad cerrada parece también disminuir según aumenta el porcentaje de Cu en la aleación, y un aumento en su valor según se aumenta el porcentaje de Ag en la aleación. La aleación que presenta una mayor porosidad abierta es Ti-35Nb-4Ag, mientras que la que presenta una mayor porosidad cerrada es Ti-35Nb, con gran diferencia con respecto a las demás.

Finalmente, en la tabla 11 podemos observar una disminución relevante de la porosidad total según aumenta el contenido en Cu de las aleaciones, y a su vez un relevante aumento según aumenta el contenido en Ag, como indican las flechas en la tabla. La aleación que mayor porosidad total presenta es el control Ti-35Nb.

Tabla 10. Valores promedio de porosidad abierta y cerrada para cada una de las aleaciones, junto a sus desviaciones típicas.

Aleación	Porosidad abierta promedio (%)	Desviación típica p.a.	Porosidad cerrada promedio (%)	Desviación típica p.c.
Ti-35Nb-2Cu	0,53	0,24	3,51	0,19
Ti-35Nb-4Cu	0,38	0,14	2,86	0,12
Ti-35Nb-6Cu	0,43	0,49	2,28	0,46
Ti-35Nb-2Ag	1,06	0,33	4,48	0,16
Ti-35Nb-4Ag	1,32	0,39	5,15	0,09
Ti-35Nb-6Ag	1,24	0,13	5,88	0,05
Ti-35Nb	1,04	0,36	8,07	0,25

Tabla 11. Valores promedio de porosidad total y densidad total para cada una de las aleaciones, junto a sus desviaciones típicas.

Aleación	Porosidad total promedio (%)	Densidad promedio (%)	Desviación típica
Ti-35Nb-2Cu	4,04	95,96	0,09
Ti-35Nb-4Cu	3,24	96,76	0,06
Ti-35Nb-6Cu	2,71	97,29	0,06
Ti-35Nb-2Ag	5,54	94,46	0,18
Ti-35Nb-4Ag	6,48	93,52	0,35
Ti-35Nb-6Ag	7,13	92,87	0,13
Ti-35Nb	9,11	90,89	0,17

5.2. Caracterización mecánica de las aleaciones.

Los primeros resultados que se presentan para la caracterización mecánica de las aleaciones son los valores de módulo elástico de las aleaciones, obtenidos del ensayo de técnica de excitación por impulso, mediante el equipo Sonelastic®. Estos resultados se presentan en la tabla 12.

Tabla 12. Valores de módulo elástico de las aleaciones obtenidos a partir de la técnica de excitación por impulso (Sonelastic®), junto a sus desviaciones típicas.

Aleaciones	Módulo elástico E (GPa)	Desviación típica E
Ti-35Nb-2Cu	81,02	1,68
Ti-35Nb-4Cu	84,60	1,70
Ti-35Nb-6Cu	89,54	2,64
Ti-35Nb-2Ag	71,69	2,26
Ti-35Nb-4Ag	68,32	1,24
Ti-35Nb-6Ag	65,89	0,87
Ti-35Nb	71,60	1,95

Como nos indica la tabla, existe un aumento muy significativo del módulo elástico de las aleaciones al añadir Cu, si comparamos con el control Ti35Nb. Al añadir un 2% de Cu el módulo elástico promedio aumenta en 10 GPa. Según sube el porcentaje de Cu añadido, el módulo elástico sigue subiendo, pero de forma más reducida, subiendo en 3,5 GPa de 2Cu a 4Cu, y en 5 GPa de 4Cu a 6Cu, no pudiéndose extraer una relación lineal con la adición de Cu y el aumento del módulo elástico. Si consideramos las aleaciones con Ag, podemos observar que la aleación Ti-35Nb-2Ag presenta un módulo elástico casi idéntico al del control Ti-35Nb. Según aumenta el contenido en Ag de las aleaciones, se observa una disminución del módulo elástico, de manera no lineal.

A continuación, en la tabla 13, se presentan los resultados del ensayo de flexión a tres puntos, siendo de gran relevancia los valores de tensión y deformación máxima para la caracterización mecánica de las aleaciones.

Tabla 13. Valores de tensión, desplazamiento y deformación máximos para cada una de las aleaciones, obtenidos del ensayo de flexión a tres puntos, junto a sus desviaciones típicas.

Aleación	Tensión (MPa)	Desviación típica tens.	Desplazamiento (mm)	Desviación típica despl.	Deformación (%)	Desviación típica def.
Ti35Nb	454,69	42,27	0,406	0,037	3,44	0,16
Ti35Nb2Cu	385,89	36,69	0,353	0,084	2,57	0,28
Ti35Nb4Cu	356,19	35,11	0,304	0,047	2,58	0,28
Ti35Nb6Cu	339,67	27,07	0,239	0,022	2,26	0,12
Ti35Nb2Ag	403,05	14,24	0,374	0,036	3,18	0,16
Ti35Nb4Ag	394,91	36,04	0,367	0,006	3,25	0,15
Ti35Nb6Ag	373,73	19,62	0,339	0,046	3,13	0,18

Los resultados de la tabla 13 nos indican que la aleación con un valor de tensión máxima mayor es el control, Ti35Nb, y a su vez también la que mayor deformación presenta. Se puede apreciar que tanto la adición de Cu como de Ag a la aleación disminuye la tensión máxima a flexión, aunque la adición de Cu la disminuye en mayor medida que la adición de Ag. La deformación máxima disminuye drásticamente con la adición de Cu en las aleaciones. Sin embargo, la adición de Ag hace que la deformación disminuya de forma mucho más leve.

En las figuras 21 y 22 se muestran las curvas de tensión-deformación de las aleaciones de Cu y de Ag, respectivamente.

La forma de la curva de las aleaciones Ti35NbXAg es prácticamente idéntica para las tres, presentando una pendiente menor a partir de valores de deformación del 1% que la de la aleación control Ti35Nb.

Las curvas de las aleaciones Ti35NbXCu presentan una forma más irregular, siendo la aleación Ti35Nb4Cu la que más se acerca a la forma de la aleación control Ti35Nb.

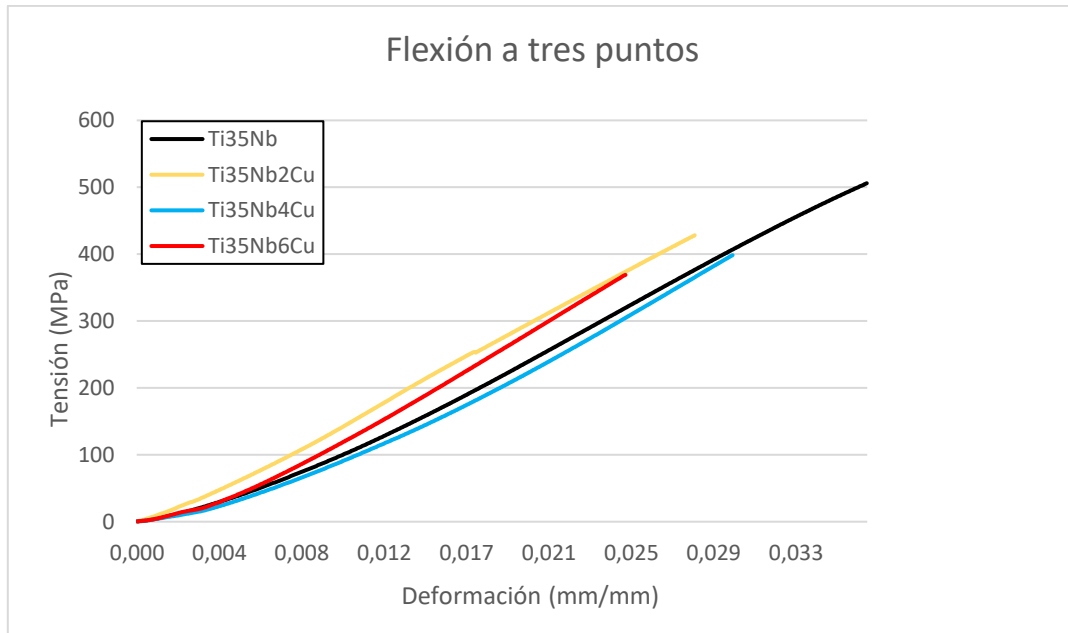


Figura 21. Curvas tensión-deformación para las aleaciones $Ti35NbXCu$ comparadas con la curva de la aleación control $Ti35Nb$.

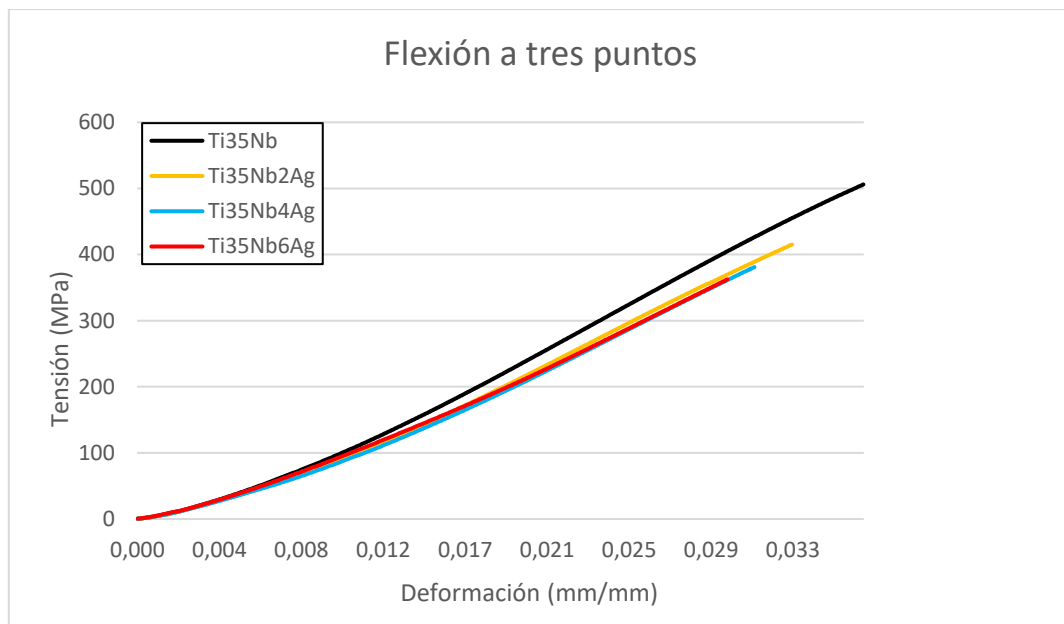


Figura 22. Curvas tensión-deformación para las aleaciones $Ti35NbXAg$ comparadas con la curva de la aleación control $Ti35Nb$.

Finalmente, en la tabla 14 se presentan los resultados obtenidos del ensayo de dureza. Los valores de dureza se han convertido de unidades Rockwell Bola (HRB) a unidades de dureza Vickers (HV), con el fin de facilitar la comparación de estos valores con la bibliografía. Se puede observar que las aleaciones $Ti35NbXCu$ presentan una dureza mayor que las aleaciones $Ti35NbXAg$. La dureza presenta una

tendencia a aumentar con la cantidad de Cu en la aleación, mientras que su valor es más bajo según mayor es el contenido en Ag que se añade.

Tabla 14. Valores promedio de dureza Vickers (HV) para cada una de las aleaciones, junto a sus desviaciones típicas.

Aleación	Dureza Vickers (HV)	Desviación típica dureza
Ti35Nb2Cu	136,08	2,36
Ti35Nb4Cu	138,82	3,67
Ti35Nb6Cu	140,24	1,52
Ti35Nb2Ag	123,14	2,35
Ti35Nb4Ag	122,58	1,71
Ti35Nb6Ag	121,68	1,55
Ti35Nb	126,48	2,72

5.3. Caracterización microestructural de las aleaciones

En primer lugar, se exponen los resultados de microscopía óptica.

Mediante las imágenes obtenidas, como las que se exponen en la figura 23, podemos extraer conclusiones sobre la porosidad que presentan nuestras aleaciones. A partir de las tres imágenes obtenidas de cada aleación y mediante el programa de segmentación de imagen realizado en Matlab, se obtienen los valores de porosidad promedio para cada aleación, los cuales se recogen en la tabla 15.

Tabla 15. Valores de porosidad promedio obtenidos a partir de segmentación de las imágenes de microscopía óptica de las aleaciones, junto a su desviación típica.

Aleación	Porosidad promedio (%)	Desviación típica porosidad
Ti35Nb2Cu	7,36	0,99
Ti35Nb4Cu	5,27	0,44
Ti35Nb6Cu	3,60	0,61
Ti35Nb2Ag	6,97	1,99
Ti35Nb4Ag	8,01	1,52
Ti35Nb6Ag	10,02	1,46
Ti35Nb	7,01	0,61

La porosidad para las aleaciones Ti35Nb, Ti35Nb2Cu y Ti35Nb2Ag es muy similar. Sin embargo, según aumentan los porcentajes de Cu en la aleación la porosidad disminuye, mientras que cuando aumentan los porcentajes de Ag en las aleaciones la porosidad aumenta. Estos resultados se compararán en el siguiente capítulo con los valores de porosidad obtenidos tras el ensayo de Arquímedes.

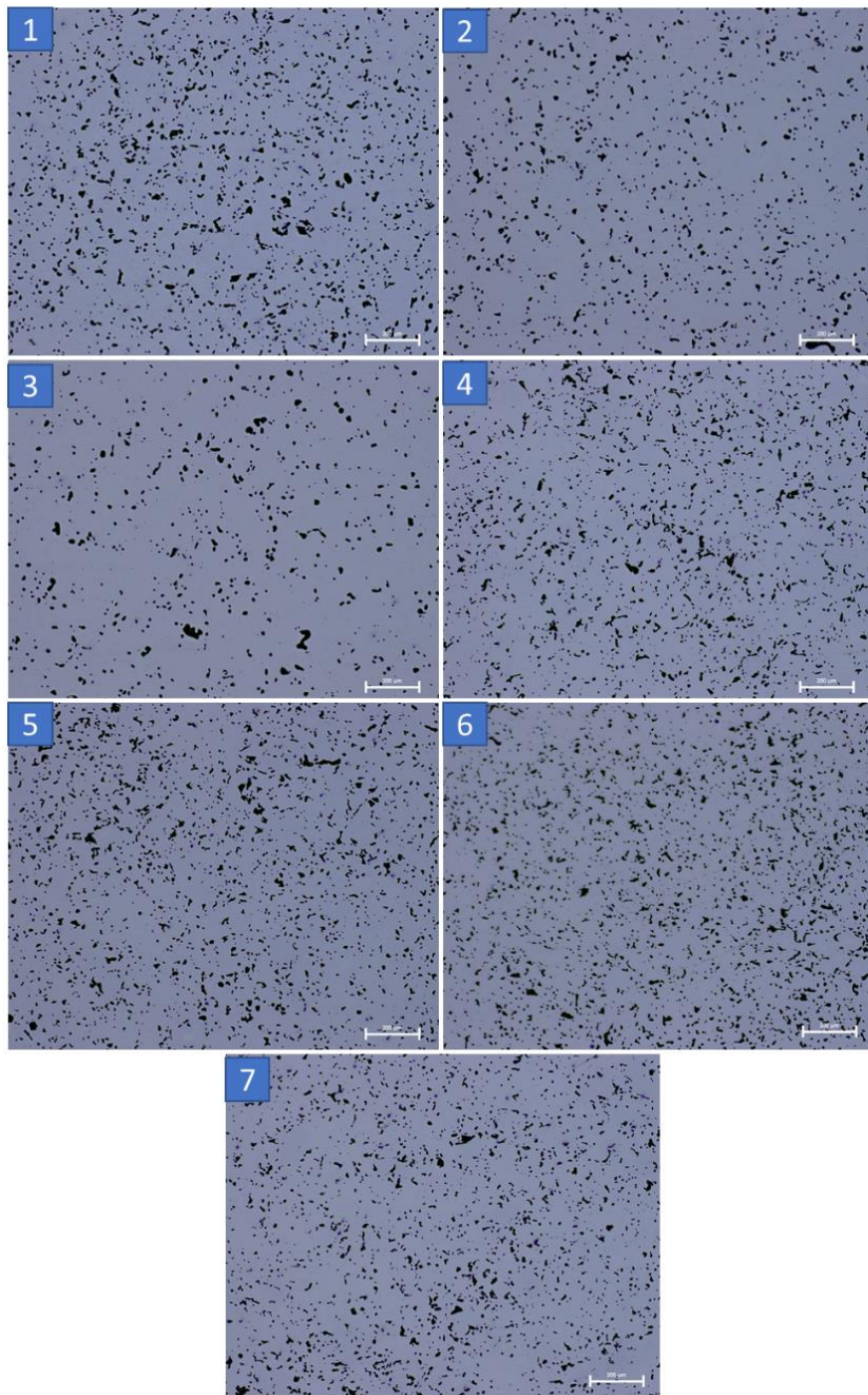


Figura 23. Imágenes a 10 aumentos mediante microscopio óptico de las aleaciones 1) $Ti_{35}Nb_{2}Cu$, 2) $Ti_{35}Nb_{4}Cu$, 3) $Ti_{35}Nb_{6}Cu$, 4) $Ti_{35}Nb_{2}Ag$, 5) $Ti_{35}Nb_{4}Ag$, 6) $Ti_{35}Nb_{6}Ag$ y 7) $Ti_{35}Nb$.

Los difractogramas obtenidos a partir de los ensayos de difracción de rayos X para cada una de las aleaciones se exponen en las figuras 24 y 25. En ellas puede observarse que los difractogramas para las aleaciones $Ti_{35}Nb_{x}Cu$ y $Ti_{35}Nb_{x}Ag$ son muy similares. Para ambos grupos de aleaciones hay una predominancia en la intensidad de los picos de fase β . La diferencia principal se encuentra en el pico de fase α en los 38° , el cual es marcado en las aleaciones $Ti_{35}Nb_{x}Cu$, pero es difícil de apreciar para

las aleaciones Ti35NbXAg. También cabe señalar la ausencia de picos correspondientes a los posibles intermetálicos Ti₂Cu o Ti₂Ag, debido a la cantidad de Cu o Ag añadida a las aleaciones Ti-Nb.

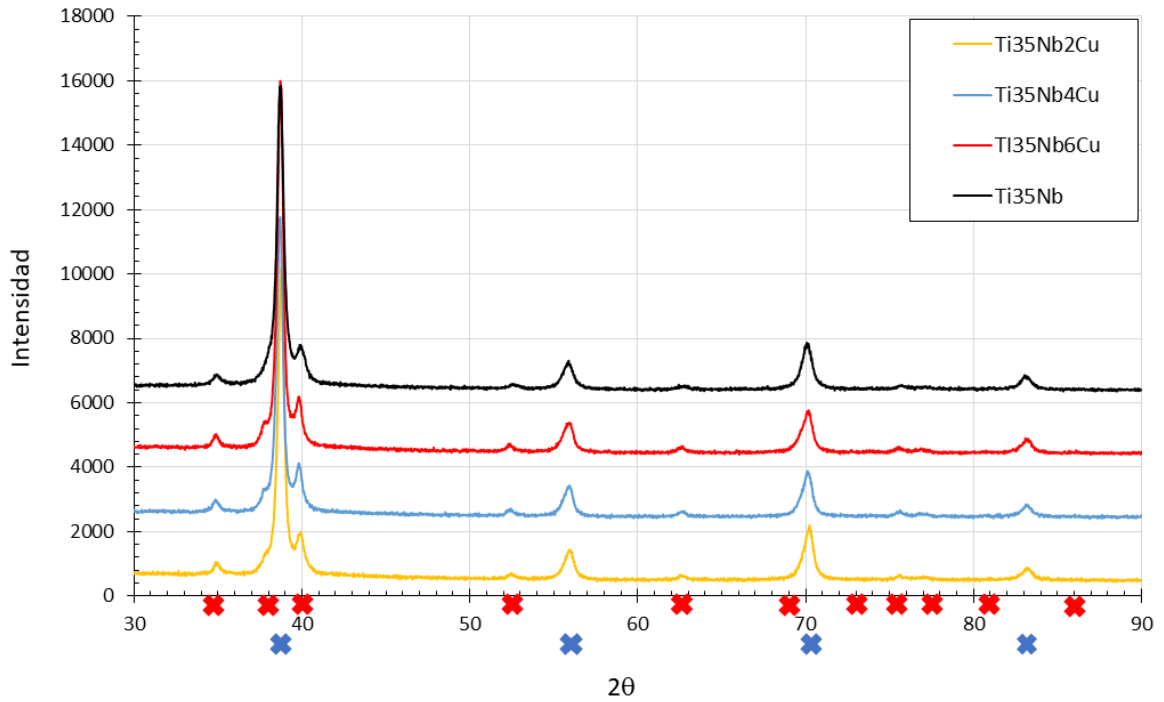


Figura 24. Difractogramas obtenidos para las aleaciones Ti35NbXCu, a partir del ensayo de difracción de rayos X. Las cruces rojas indican la localización de los picos de fase α , mientras que las cruces azules indican la localización de los picos de fase β .

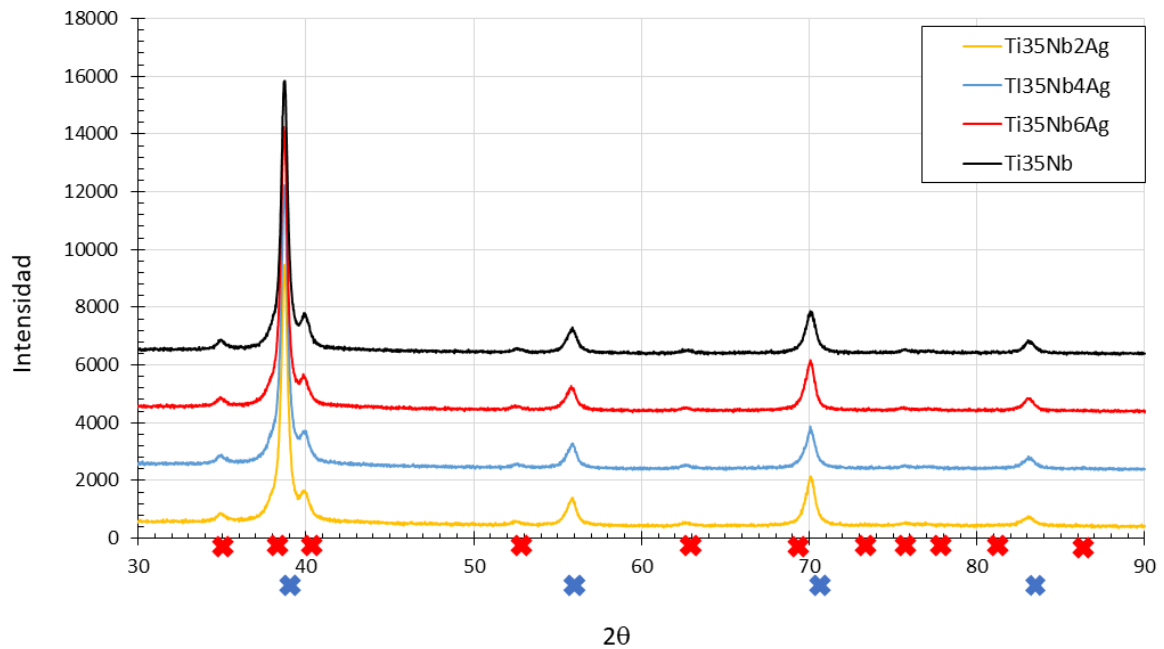


Figura 25. Difractogramas obtenidos para las aleaciones Ti35NbXAg, a partir del ensayo de difracción de rayos X. Las cruces rojas indican la localización de los picos de fase α , mientras que las cruces azules indican la localización de los picos de fase β .

En la tabla 16 se exponen los porcentajes de fase obtenidos a partir del software MAUD, para cada aleación. Puede confirmarse la predominancia de la fase β para todas las aleaciones, como ya nos anticipaban los difractogramas, aunque existe un porcentaje notable de fase α , ligeramente mayor en las aleaciones Ti35NbXCu. No se puede apreciar ninguna tendencia al aumento o disminución de la cantidad de algunas de las fases según varía el contenido de Cu o Ag en las aleaciones.

Tabla 16. Porcentajes de fase obtenidos a partir del análisis de los difractogramas de cada aleación mediante el software MAUD.

Aleación	% fase α	% fase β
Ti35Nb2Cu	18,69	81,31
Ti35Nb4Cu	19,01	80,99
Ti35Nb6Cu	18,61	81,39
Ti35Nb2Ag	18,35	81,65
Ti35Nb4Ag	18,01	81,99
Ti35Nb6Ag	18,17	81,83
Ti35Nb	18,19	81,81

A continuación se presentan los resultados obtenidos de microscopía electrónica. Los primeros resultados que se presentan del análisis EDS son los porcentajes en peso reales que componen cada aleación, extraídos de las zonas que representan las imágenes de microscopio electrónico a 100 aumentos de la figura 26.

Estos valores, que se exponen en la tabla 17, son de vital importancia, ya que nos permite comprobar si nuestro proceso de sinterización ha sido adecuado para fabricar las aleaciones, al permitirnos compararlos con los porcentajes en peso teóricos de cada elemento de la aleación.

En las aleaciones de Ti35NbXCu existe una cierta pérdida de Cu respecto al porcentaje teórico en la aleación Ti35Nb4Cu, más acuciada todavía en la aleación Ti35Nb6Cu. La aleación Ti35Nb2Cu, sin embargo, presenta un porcentaje en peso de Cu mayor que el teórico.

Respecto a las aleaciones Ti35NbXAg, todas presentan un porcentaje en peso de Ag mayor que el teórico, siendo especialmente marcado este aumento en la aleación Ti35Nb2Ag, en la cual también se puede observar un aumento notable en el porcentaje real de Nb (con el consecuente descenso en el porcentaje de Ti que compone la aleación).

La aleación control Ti35Nb presenta una importante disminución en el porcentaje de Nb respecto al porcentaje teórico.

Tabla 17. Porcentajes en peso reales obtenidos mediante análisis EDS para cada aleación.

Aleación	Elemento	% peso normalizado
Ti35Nb2Cu	Ti	63,86
	Nb	33,90
	Cu	2,25
Ti35Nb4Cu	Ti	59,92
	Nb	36,37
	Cu	3,71
Ti35Nb6Cu	Ti	60,80
	Nb	35,51
	Cu	5,37
Ti35Nb2Ag	Ti	58,83
	Nb	38,25
	Ag	2,92
Ti35Nb4Ag	Ti	60,40
	Nb	35,40
	Ag	4,20
Ti35Nb6Ag	Ti	58,70
	Nb	34,80
	Ag	6,50
Ti35Nb	Ti	69,90
	Nb	30,10

Con el fin de conseguir una mejor comprensión de los resultados expuestos a continuación, se da una breve explicación sobre los tonos de grises obtenidos en las imágenes de microscopía electrónica:

- Los tonos de grises más claros se corresponden con elementos de mayor peso atómico (el más pesado en nuestras aleaciones es el Nb)
- Los tonos de grises más oscuros se corresponden con elementos de menor peso atómico (el más ligero en nuestras aleaciones es el Ti).
- Las zonas de color negro se corresponden mayormente con los poros presentes en las aleaciones.

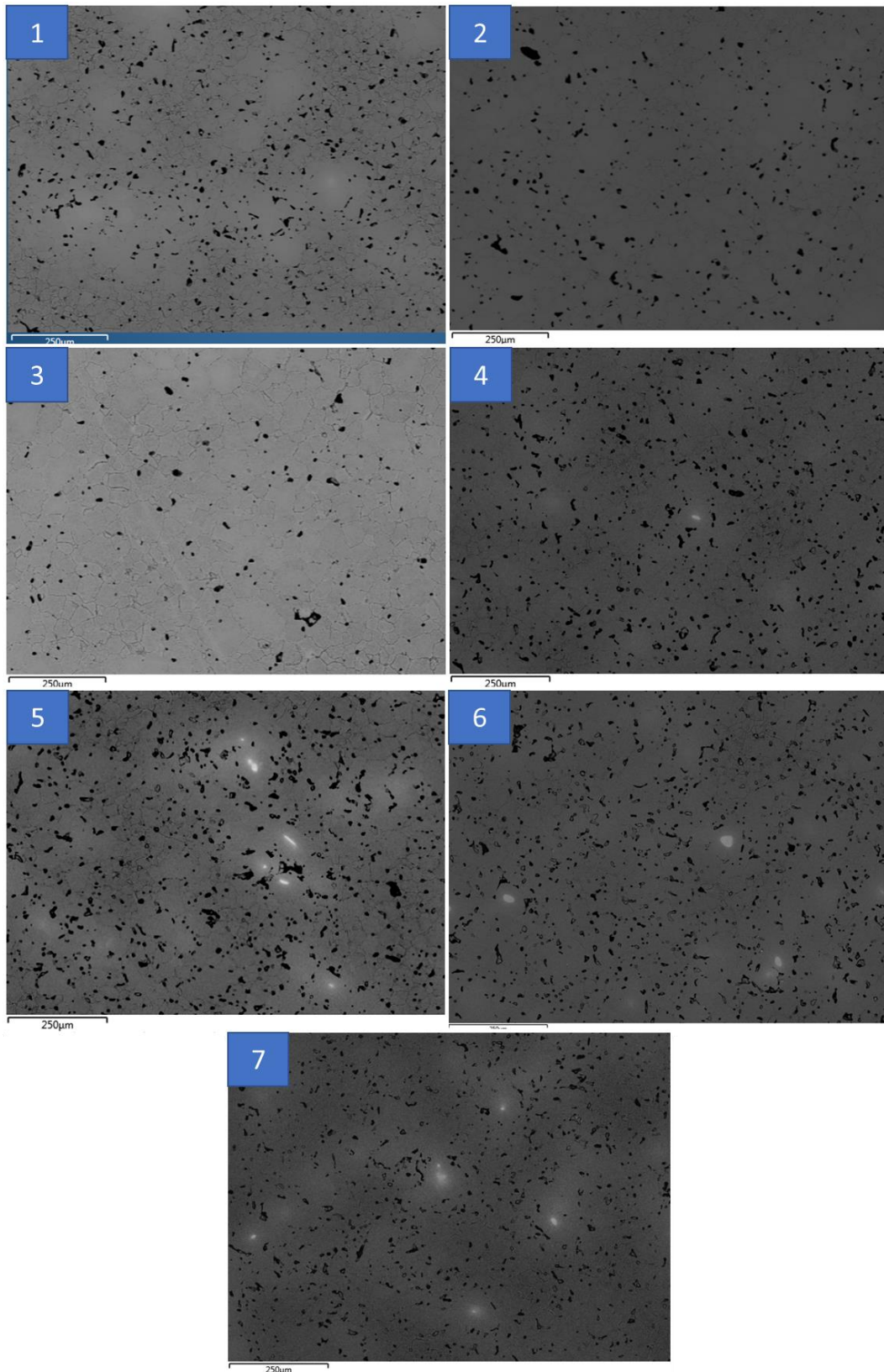


Figura 26. Imágenes de electrones retrodispersados obtenidas a 100 aumentos mediante microscopio electrónico de barrido de las aleaciones 1) Ti35Nb2Cu, 2) Ti35Nb4Cu, 3) Ti35Nb6Cu, 4) Ti35Nb2Ag, 5) Ti35Nb4Ag, 6) Ti35Nb6Ag y 7) Ti35Nb.

En los análisis de mapa realizados se aprecia una buena difusión de Nb en todas las aleaciones, aunque existen zonas con mayor concentración de Ti o Nb. Existen acumulaciones de Ti en borde de grano para todas las aleaciones, lo cual se puede observar en las figuras 27, 28 y 29 (se confirmará esta afirmación con los análisis de línea y punto), presentando estas zonas un tono de gris más oscuro que los granos.

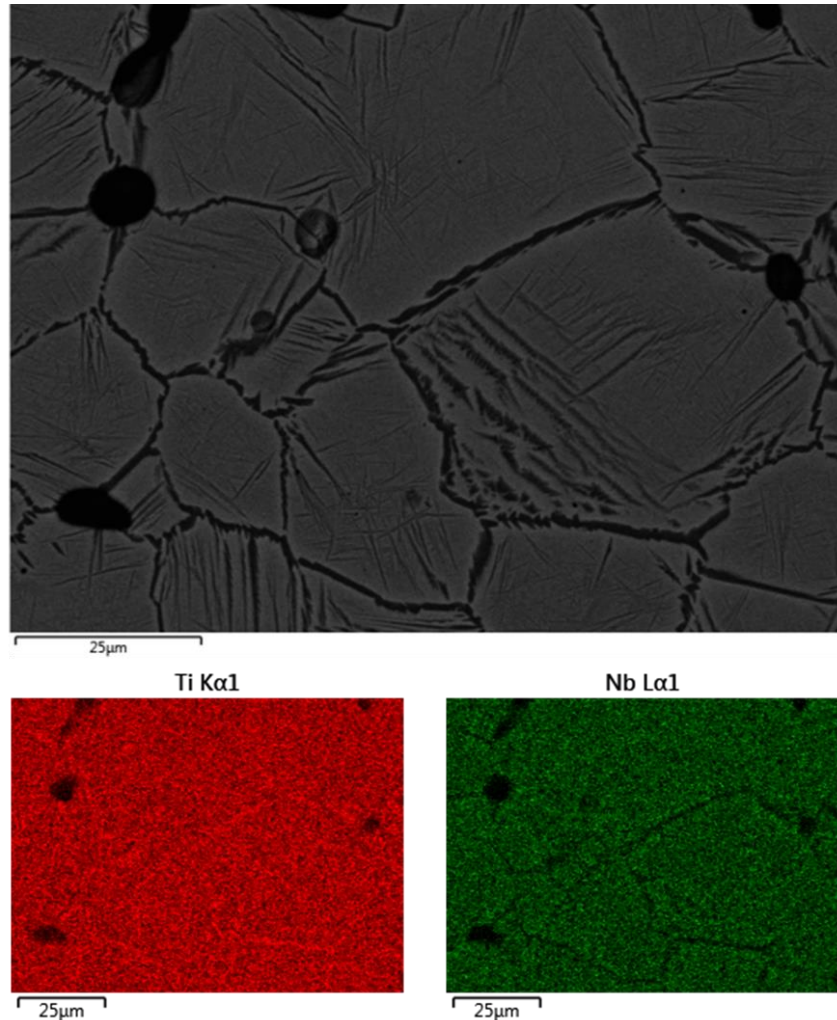


Figura 27. Análisis de mapa de la aleación Ti₃₅Nb, realizado a 1000 aumentos.

En las aleaciones Ti₃₅Nb₂Cu y Ti₃₅Nb₄Cu se observa una menor presencia de Nb y Cu en borde de grano con respecto al Ti. Sin embargo, en la aleación Ti₃₅Nb₆Cu existe acumulación de Cu en borde de grano, además de Ti. Estas diferencias se muestran en la figura 30. Las aleaciones Ti₃₅NbXAg presentan una muy buena difusión de Ag, y una disminución en contenido de Nb en borde de grano, como se puede ver en la figura 29. En la aleación control Ti₃₅Nb, existe también una disminución del contenido de Nb en borde de grano, lo que permite la transformación a fase α .

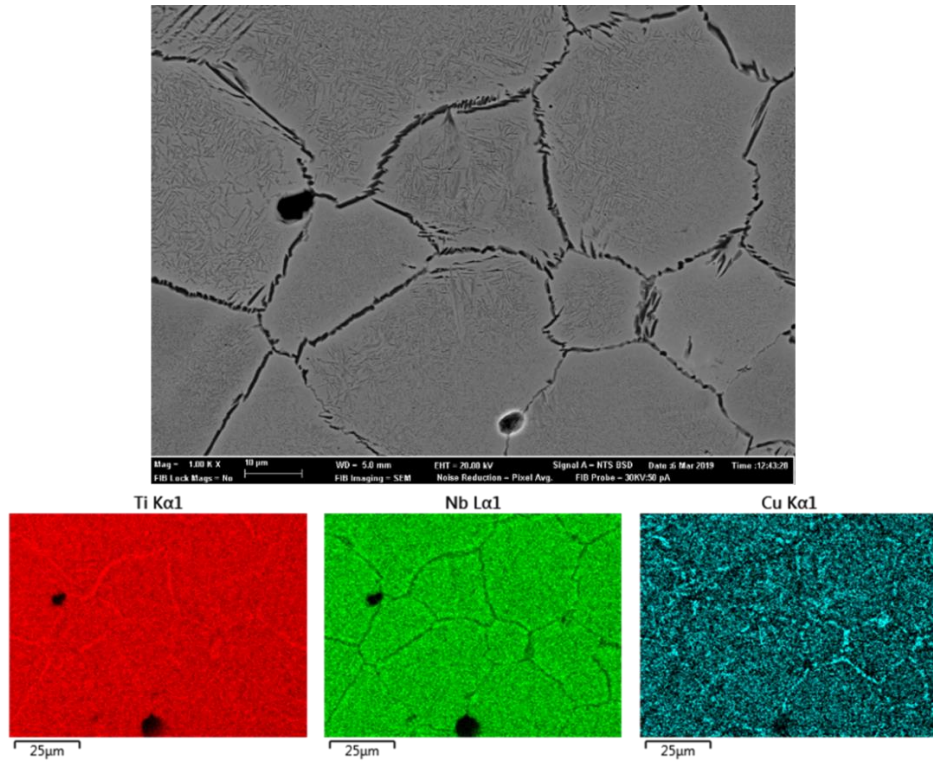


Figura 28. Análisis de mapa de la aleación $Ti_{35}Nb_6Cu$, realizado a 1000 aumentos.

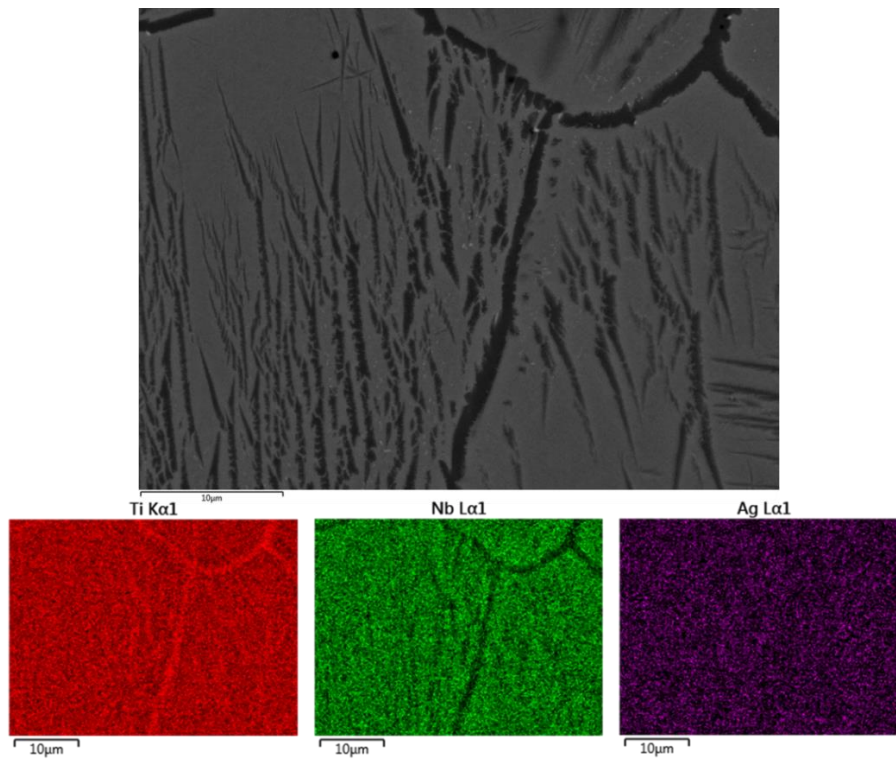


Figura 29. Análisis de mapa de la aleación $Ti_{35}Nb_6Ag$, realizado a 2500 aumentos.

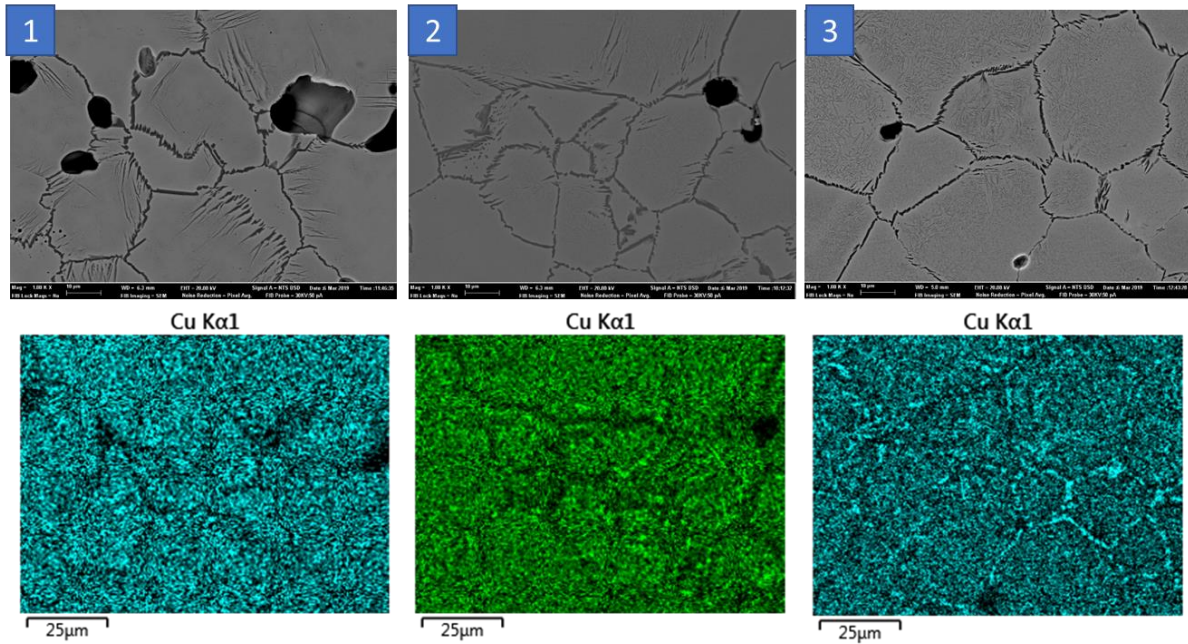


Figura 30. Distribución de Cu en los análisis de mapa de las aleaciones 1) $Ti_{35}Nb_2Cu$, 2) $Ti_{35}Nb_4Cu$ y 3) $Ti_{35}Nb_6Cu$.

A parte de las zonas de borde de grano, si nos fijamos en el interior de éstos en las imágenes de nuestras aleaciones (en la figura 31 se presenta una imagen de cada aleación), se pueden apreciar en todas ellas, en mayor o menor medida, la existencia de zonas de forma acicular con un tono gris oscuro, muy similar al tono de los bordes de grano. Los granos que presentan estas estructuras aciculares se corresponden con zonas de fase $\alpha+\beta$. Estas acículas, junto con las zonas de borde de grano, presentan una acumulación de Ti y un contenido en Nb reducido, para todas las aleaciones. Los granos que no presentan estas estructuras aciculares y tienen un tono de gris claro se corresponden con zonas de fase β , y presentan un porcentaje de Nb cercano al porcentaje obtenido en los análisis a 100 aumentos, o mayor. Estas afirmaciones quedan reflejadas en la figura 32, en la que los puntos 3 y 5, correspondientes a una zona de borde de grano y una zona acicular, respectivamente, presentan un porcentaje de Ti aumentado y un porcentaje de Nb reducido (en concreto un 11 y 19% de Nb, respectivamente), y el punto 4 representa una zona interior de grano de tono gris claro, el cual presenta unos porcentajes de Ti y Nb cercanos a los del análisis general realizado. La acumulación de Ti en las zonas de borde de grano y en las estructuras aciculares se confirma mediante los análisis de línea, los cuales se representan en la figura 33. Las zonas de borde de grano y aciculares cuentan con un mayor número de cps de Ti y un número de cps menor de Nb.

Otra característica microestructural que puede observarse en las aleaciones son las acumulaciones de Nb, las cuales se manifiestan como zonas de forma generalmente ovalada, con un tono de gris más claro que las zonas fase β . Estas acumulaciones de Nb son fácilmente apreciables en la aleación control $Ti_{35}Nb$ y en las aleaciones $Ti_{35}NbXAg$, en la figura 26. En la figura 32 se expone un análisis EDS de una de estas acumulaciones, como comprobación de que, efectivamente, se tratan de zonas compuestas principalmente por Nb (en la figura 34 también se exponen las diferentes zonas que presenta la microestructura de las aleaciones). Estas acumulaciones de Nb no se pueden apreciar con la misma facilidad en las aleaciones $Ti_{35}NbXCu$, ya que son muy leves, y se necesitan una gran cantidad de

aumentos para detectarlas. En la figura 35 se expone una imagen a 5000 aumentos de la aleación Ti35Nb2Cu, que presenta zonas con un tono de gris más claro, con un contenido levemente aumentado en Nb. En la figura 36 se puede observar, en una imagen a 500 aumentos de la aleación Ti35Nb, como el contenido en Nb aumenta de forma progresiva según nos acercamos a la acumulación.

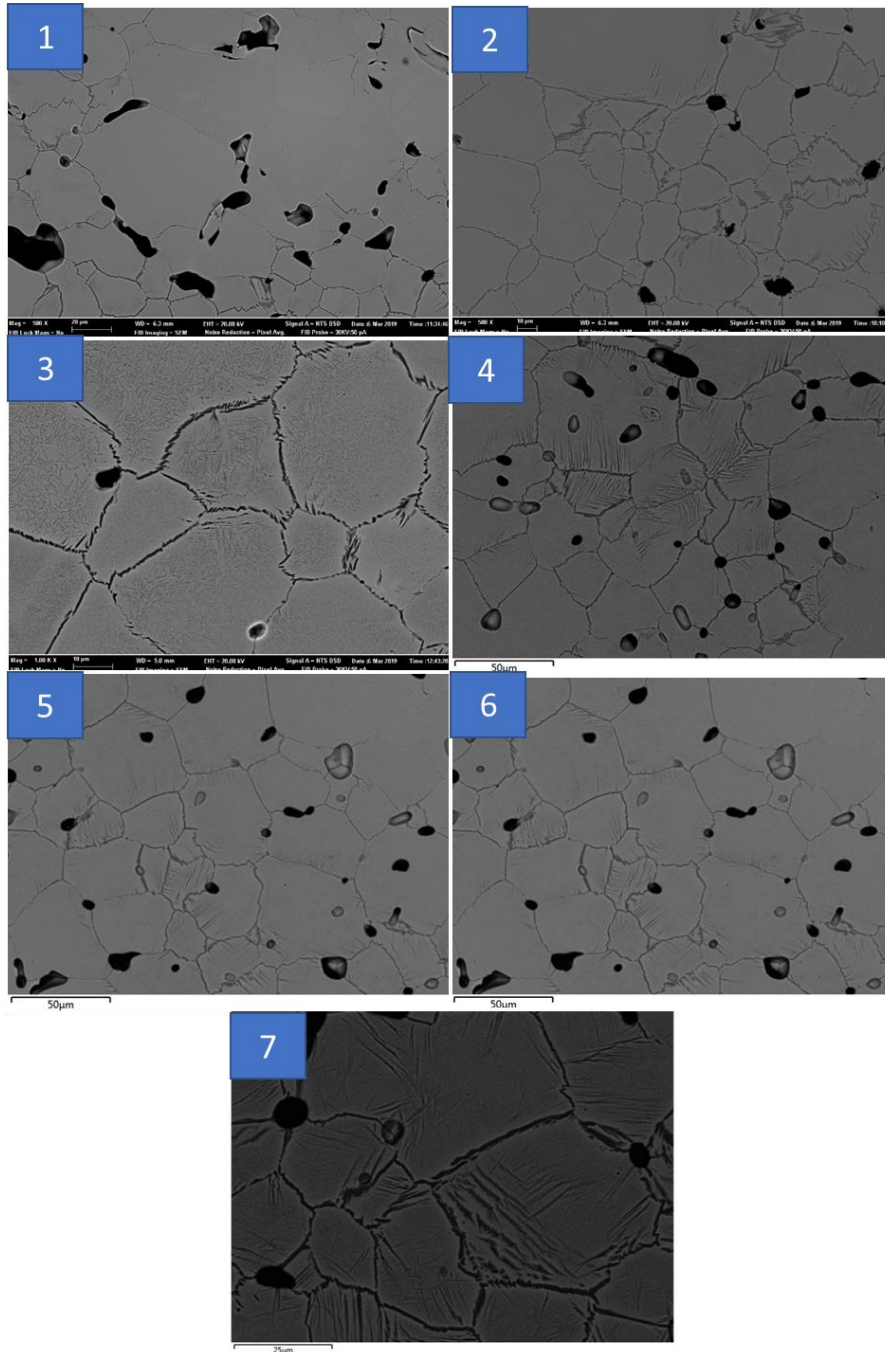


Figura 31. Imágenes de electrones retrodispersados obtenidas mediante microscopio electrónico de barrido de las aleaciones 1) Ti35Nb2Cu, 2) Ti35Nb4Cu, 3) Ti35Nb6Cu, 4) Ti35Nb2Ag, 5) Ti35Nb4Ag, 6) Ti35Nb6Ag y 7) Ti35Nb. Las imágenes 1, 2, 3 y 7 se tomaron a 1000 aumentos, y las imágenes 4, 5 y 6 a 500 aumentos.

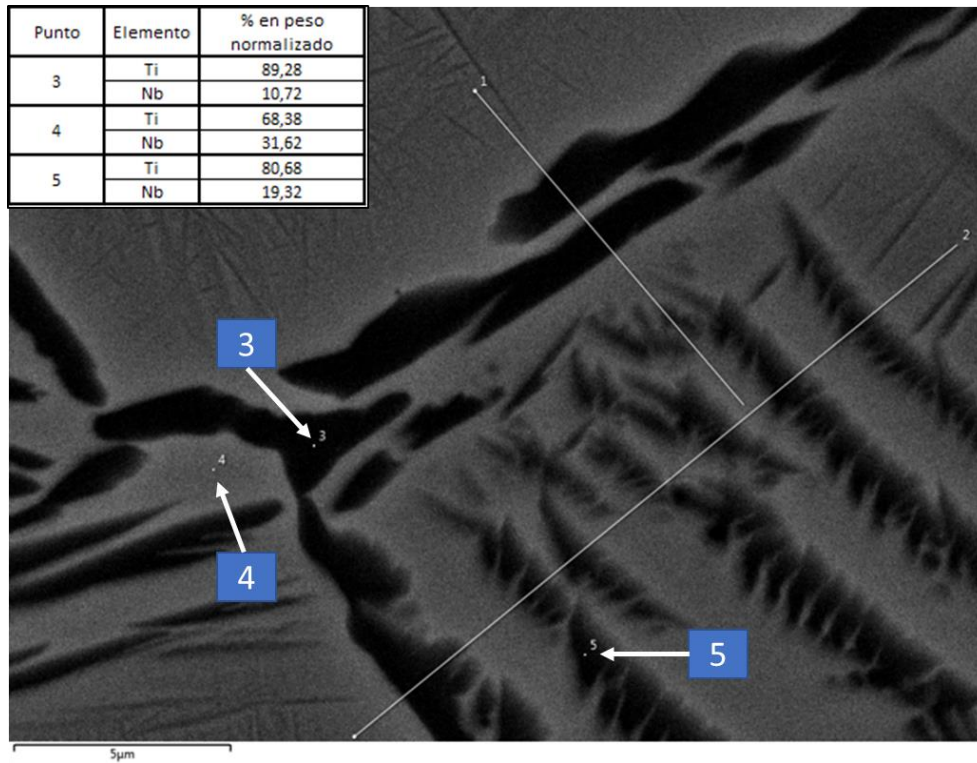


Figura 32. Análisis de distribución de elementos puntual para la aleación Ti35Nb.

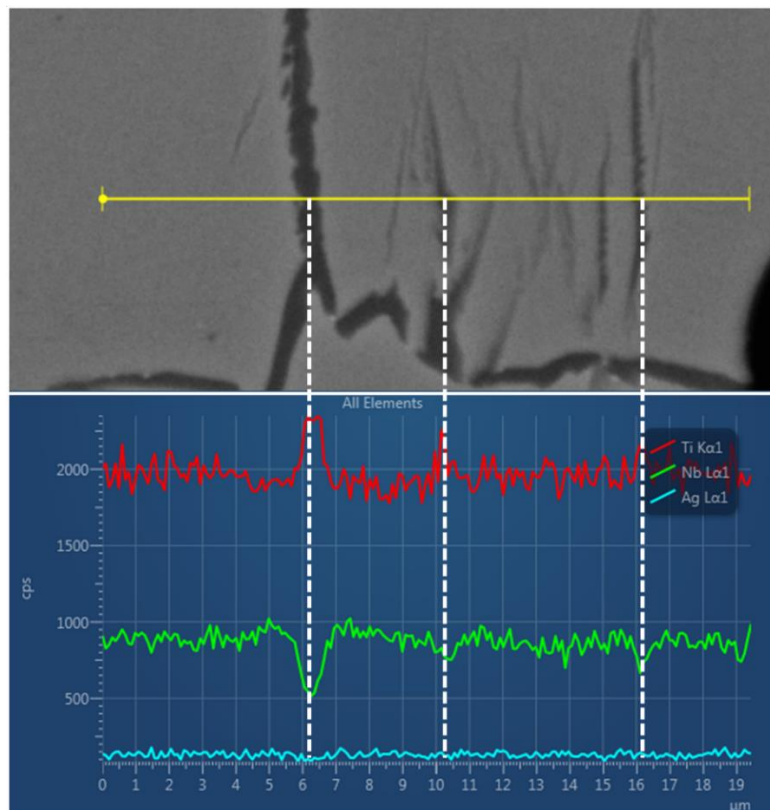


Figura 33. Análisis de línea a 2500 aumentos en una zona de fase $\alpha+\beta$ de la aleación Ti35Nb4Ag.

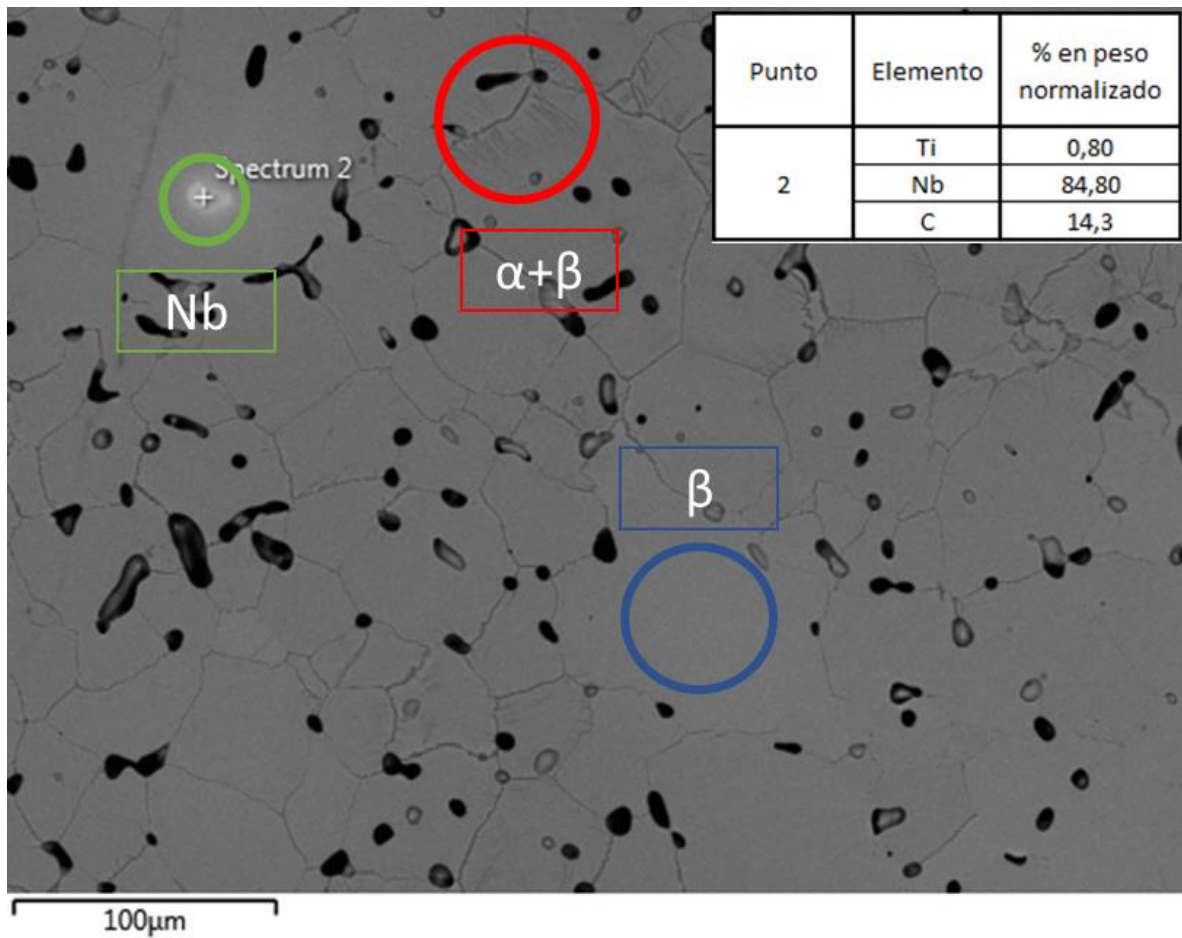


Figura 34. Representación de las diferentes zonas que presenta la microestructura de las aleaciones, junto al análisis de una acumulación de Nb, a 250 aumentos en la aleación Ti35Nb4Ag.

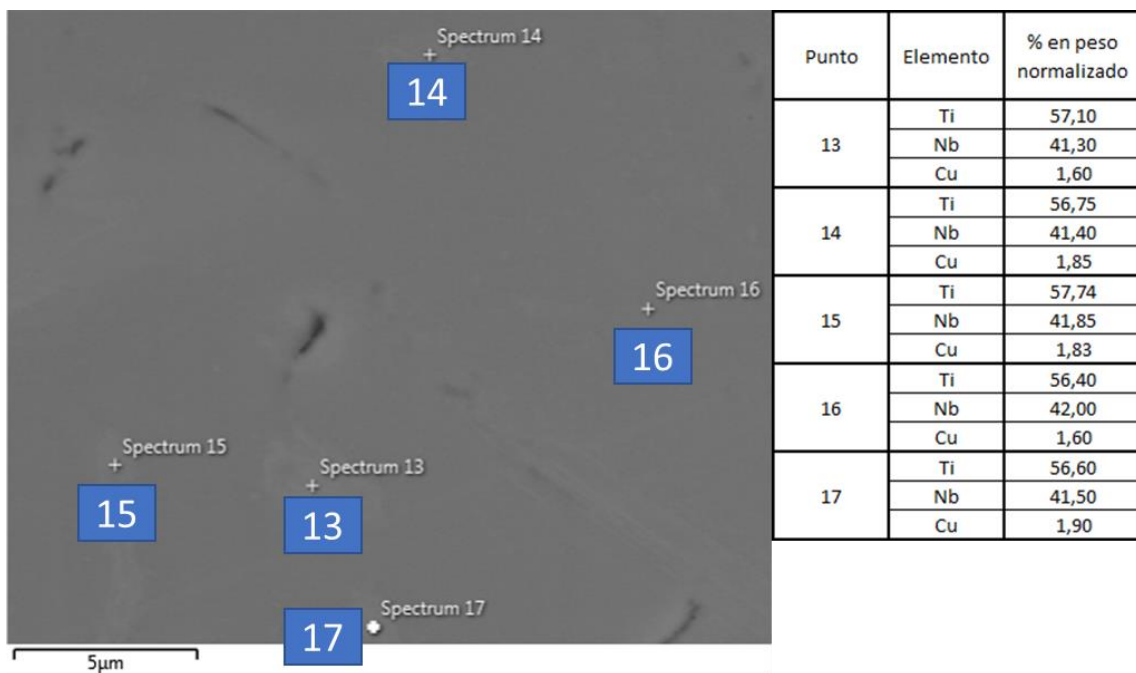


Figura 35. Zonas que presentan leve acumulación de Nb en la aleación Ti35Nb2Cu, a 5000 aumentos.

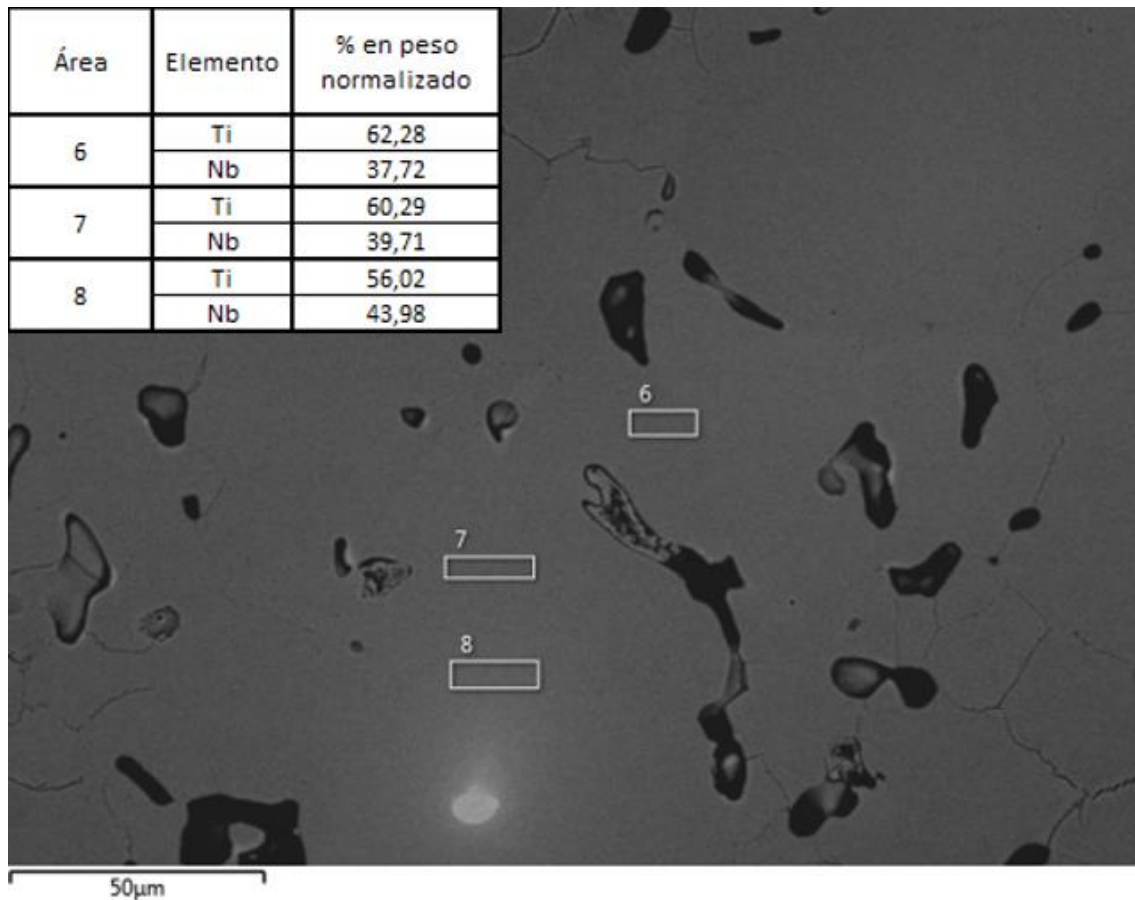


Figura 36. Análisis de diferentes áreas a 500 aumentos, progresivamente más cercanas a una acumulación de Nb, en la aleación Ti35Nb.

Por último, existen ciertas peculiaridades que presentan las aleaciones Ti35Nb6Cu y Ti35Nb6Ag, las cuales pueden observarse en las imágenes obtenidas a 5000 aumentos. En la aleación Ti35Nb6Cu se puede observar, en el interior de los granos, estructuras aciculares de tamaño reducido con respecto a las que se pueden observar a menos aumentos, y presentan un tono de gris más claro. En la aleación Ti35Nb6Ag nos encontramos con acumulaciones de muy pequeño tamaño con un tono de gris similar al de las pequeñas acículas de la aleación Ti35Nb6Cu. Mediante análisis puntuales, que se exponen en las figuras 37 y 38, se comprobó que estas estructuras presentaban un elevado contenido en Cu y Ag, respectivamente. Este fenómeno se discutirá en profundidad en el siguiente capítulo.

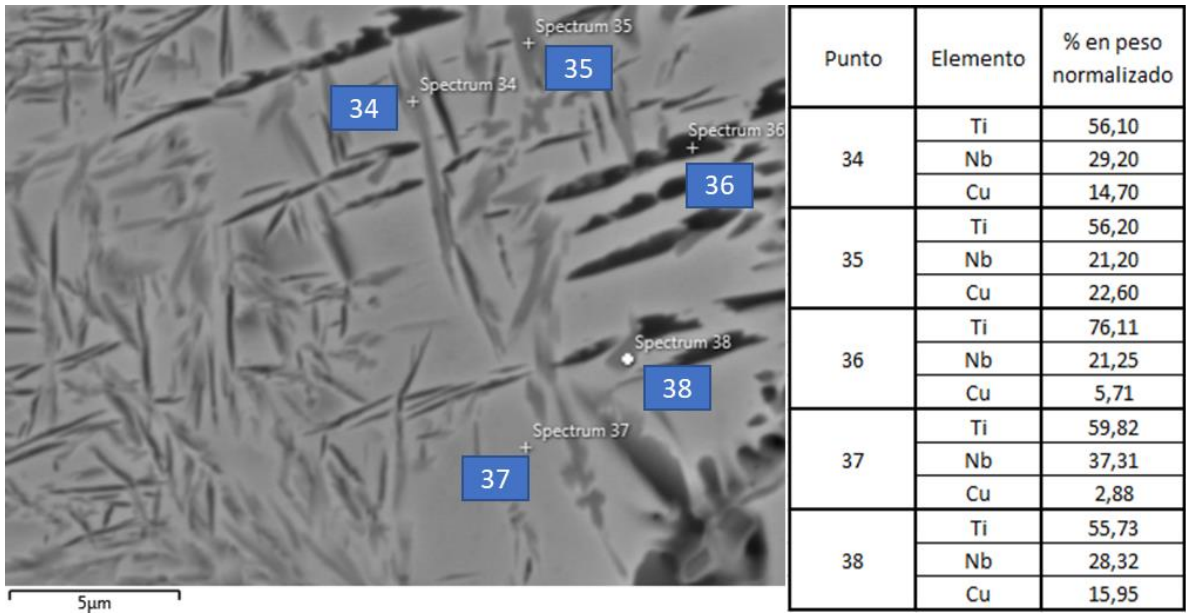


Figura 37. Diferentes análisis de punto en la aleación $Ti_{35}Nb_6Cu$, realizados a 5000 aumentos.

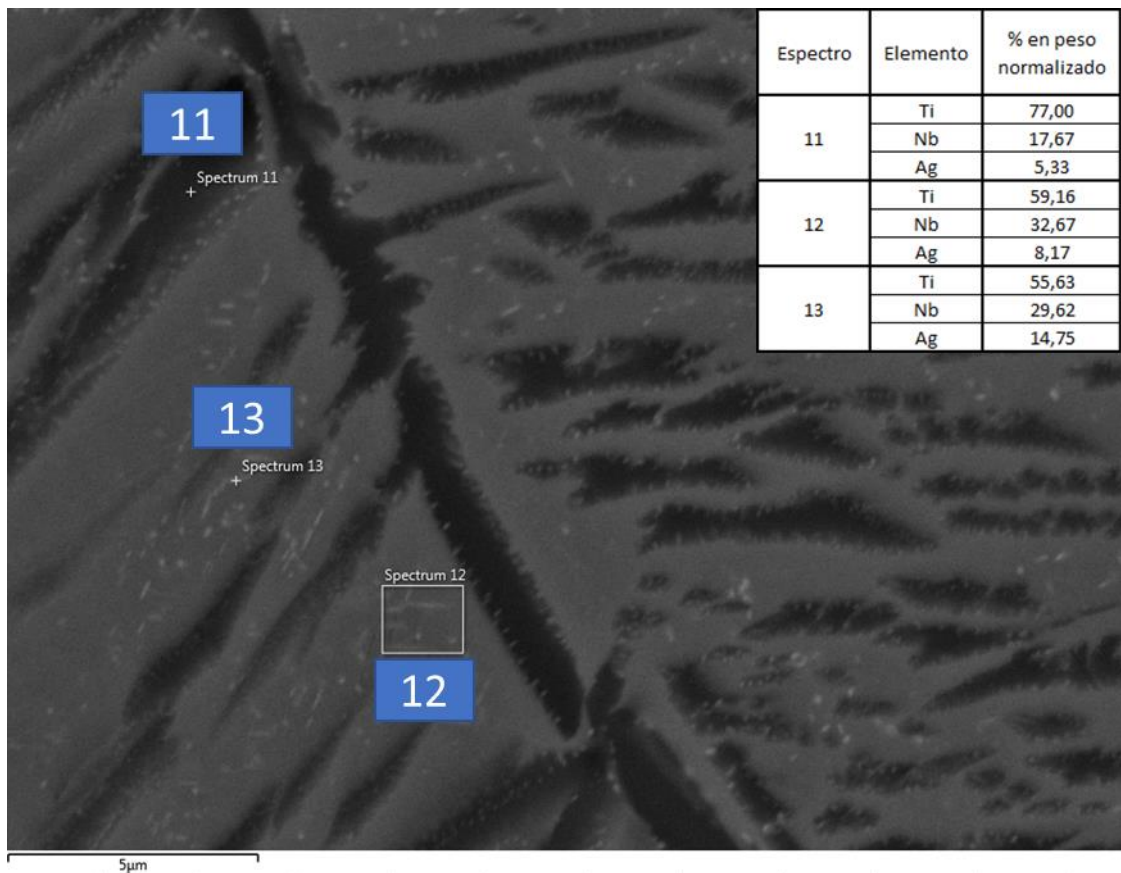


Figura 38. Diferentes análisis de punto y área en la aleación $Ti_{35}Nb_6Ag$, realizados a 5000 aumentos.

5.4. Estudio de liberación de iones

Se presentan los resultados obtenidos del ensayo de liberación de iones. En primer lugar, se recogen en las tablas 18 y 19, las concentraciones de cada elemento (en unidades de $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{L} \cdot \text{h})$) en cada aleación tras 730 horas de incubación en la saliva artificial, junto a sus desviaciones típicas. En estas tablas se exponen también los valores de concentración normalizada de cada elemento por su porcentaje real en peso dentro de la aleación, con el fin de poder designar que elemento se libera en más cuantía frente al ataque químico.

Tabla 18. Concentración de cada uno de los elementos de las aleaciones Ti35NbXCu tras 730 h de incubación en saliva artificial, junto a sus desviaciones típicas y la concentración normalizada por el % real en peso de cada elemento en la aleación.

Elemento	Aleación	% real en peso	Concentración ($\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{L} \cdot \text{h})$)	Desviación típica concentración	Concentración normalizada
Ti	Ti35Nb2Cu	63,86	0,5907	0,174	0,9250
	Ti35Nb4Cu	59,92	0,3342	0,251	0,5577
	Ti35Nb6Cu	60,80	0,7564	0,406	1,2441
	Ti35Nb	69,90	0,6077	0,226	0,8694
Nb	Ti35Nb2Cu	33,90	0,3796	0,141	1,1199
	Ti35Nb4Cu	36,37	0,2214	0,172	0,6087
	Ti35Nb6Cu	35,51	0,5472	0,294	1,5410
	Ti35Nb	30,10	0,3919	0,151	1,3018
Cu	Ti35Nb2Cu	2,25	0,0020	0,001	0,0910
	Ti35Nb4Cu	3,71	0,0027	0,001	0,0722
	Ti35Nb6Cu	5,37	0,0042	0,001	0,0790

Tabla 19. Concentración de cada uno de los elementos de las aleaciones Ti35NbXAg tras 730 h de incubación en saliva artificial, junto a sus desviaciones típicas y la concentración normalizada por el % real en peso de cada elemento en la aleación.

Elemento	Aleación	% real en peso	Concentración ($\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{L} \cdot \text{h})$)	Desviación típica concentración	Concentración normalizada
Ti	Ti35Nb2Ag	58,83	0,2258	0,060	0,3839
	Ti35Nb4Ag	60,40	0,2615	0,075	0,4330
	Ti35Nb6Ag	34,80	0,4572	0,259	1,3139
	Ti35Nb	69,90	0,6077	0,226	0,8694
Nb	Ti35Nb2Ag	38,25	0,1554	0,046	0,4063
	Ti35Nb4Ag	35,40	0,1890	0,049	0,5340
	Ti35Nb6Ag	34,80	0,3522	0,192	1,0120
	Ti35Nb	30,10	0,3919	0,151	1,3018
Ag	Ti35Nb2Ag	2,92	0,0000	0,000	0,0000
	Ti35Nb4Ag	4,20	0,0000	0,000	0,0000
	Ti35Nb6Ag	6,50	0,0000	0,000	0,0000

Para las aleaciones Ti35NbxCu podemos observar una mayor liberación de iones de Nb que de Ti. La liberación de iones de Cu es considerablemente menor que la de estos dos elementos. La aleación Ti35Nb4Cu es la que presenta una liberación de iones inferior, para los tres elementos.

En las aleaciones Ti35NbXAg destaca la nula liberación de iones de Ag. Las aleaciones Ti35Nb2Ag y Ti35Nb4Ag presentan una liberación de iones de Ti y Nb considerablemente menor (menos de la mitad) que las aleaciones Ti35Nb y Ti35Nb6Ag.

La aleación Ti35Nb6Cu es la que mayor liberación de iones de Nb presenta, mientras que, para el Ti, es la aleación Ti35Nb6Ag la que presenta una mayor liberación de estos iones frente al ataque químico.

Tras el ensayo de liberación de iones, se tomaron imágenes de diferentes tipologías y a distintos aumentos de cada una de las aleaciones con el fin de caracterizar la microestructura de estas tras el ataque químico.

En primer lugar, se exponen en la figura 39 las imágenes de electrones retrodispersados a 500 aumentos para cada una de las aleaciones. Se puede observar para todas ellas una característica común, y es que existe un ataque químico significativamente mayor sobre las zonas $\alpha+\beta$. En estas zonas $\alpha+\beta$ se libera mayoritariamente la fase β , quedando un relieve de fase α acicular, tanto en los bordes de grano como en el interior de estos.

Para la aleación Ti35Nb, se pueden observar zonas de forma circular, las cuales presentan una acumulación de elementos provenientes de la saliva artificial. En la figura 40 se presenta el análisis EDS de una de estas formaciones, confirmando la presencia de elementos como el Ca, S y Na.

Para las aleaciones Ti35NbxCu, se puede apreciar ya a 500 aumentos en la aleación Ti35Nb6Cu que esta presenta micropicaduras por el ataque químico. En la figura 41 se muestran imágenes a 2500 aumentos de las aleaciones Ti35NbxCu, demostrando que estas micropicaduras existen en las tres aleaciones, aunque aumentan en cantidad drásticamente según aumenta el contenido en Cu de estas. Estas aleaciones presentan también manchas de forma irregular en superficie, sobre todo la aleación Ti35Nb4Cu. Se aprovecha la figura 41 para exponer la composición de estas formaciones, realizando un análisis EDS sobre una zona en la que se observa una mancha en la aleación Ti35Nb2Cu, en la que hay presencia de Ca, F, S y Na.

En las aleaciones Ti35Nb4Ag y Ti35Nb6Ag, sobre todo en esta última, se observan manchas de forma circular, más pequeñas que en la aleación Ti35Nb, cuya composición se muestra en la figura 42. En esta figura se exponen una imagen de electrones retrodispersados en las que las manchas se observan como zonas negras, semejantes a los poros, y una imagen de electrones secundarios, en la que las manchas se muestran como acúmulos con relieve. En estas manchas encontramos elementos como el Ca, K, Mg y Na, presentes en la saliva artificial.

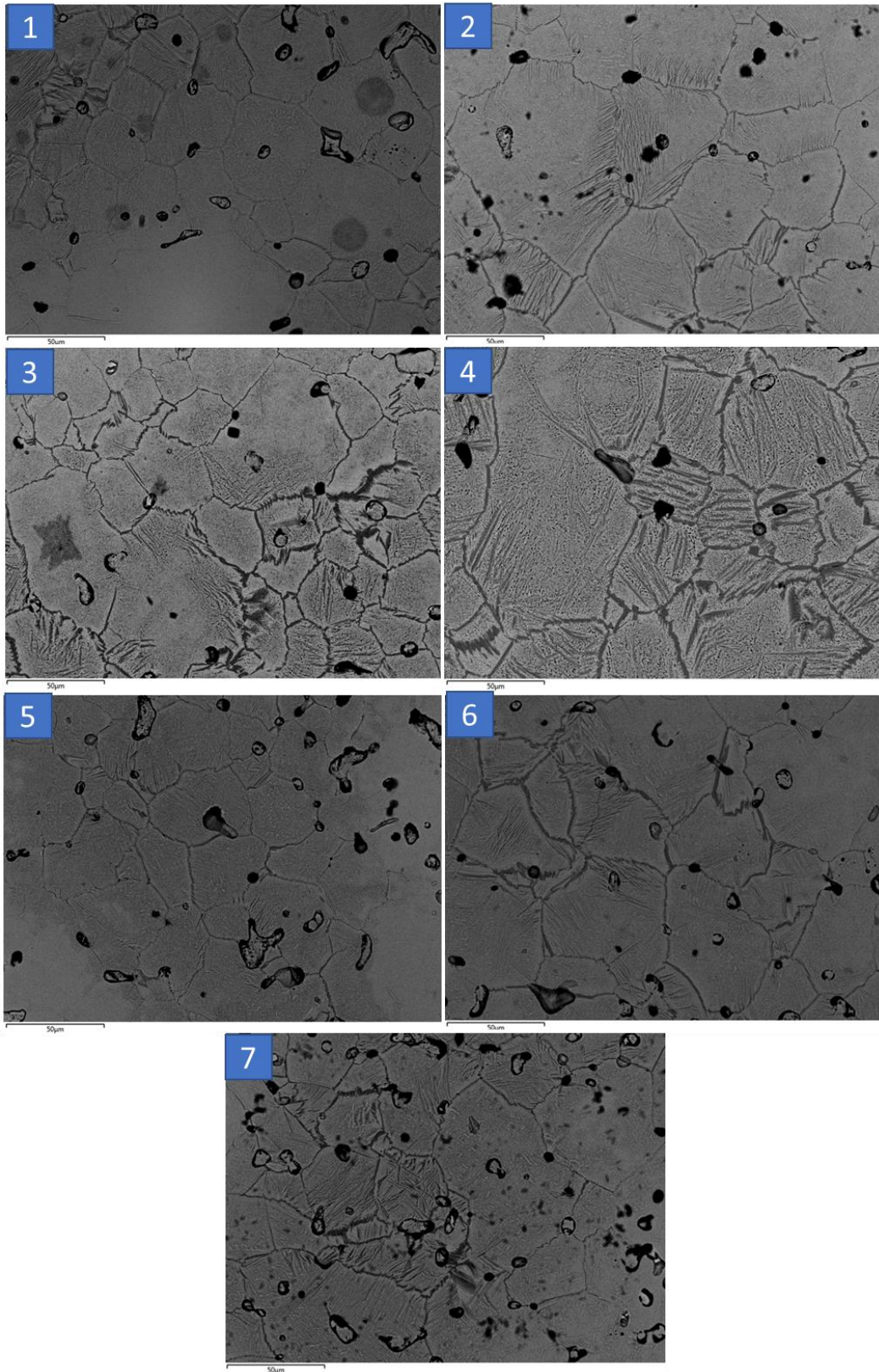


Figura 39. Imágenes de electrones retrodispersados obtenidas a 500 aumentos mediante microscopio electrónico de barrido de las aleaciones 1) Ti35Nb2Cu, 2) Ti35Nb4Cu, 3) Ti35Nb6Cu, 4) Ti35Nb2Ag, 5) Ti35Nb4Ag, 6) Ti35Nb6Ag y 7) Ti35Nb tras la liberación de iones.

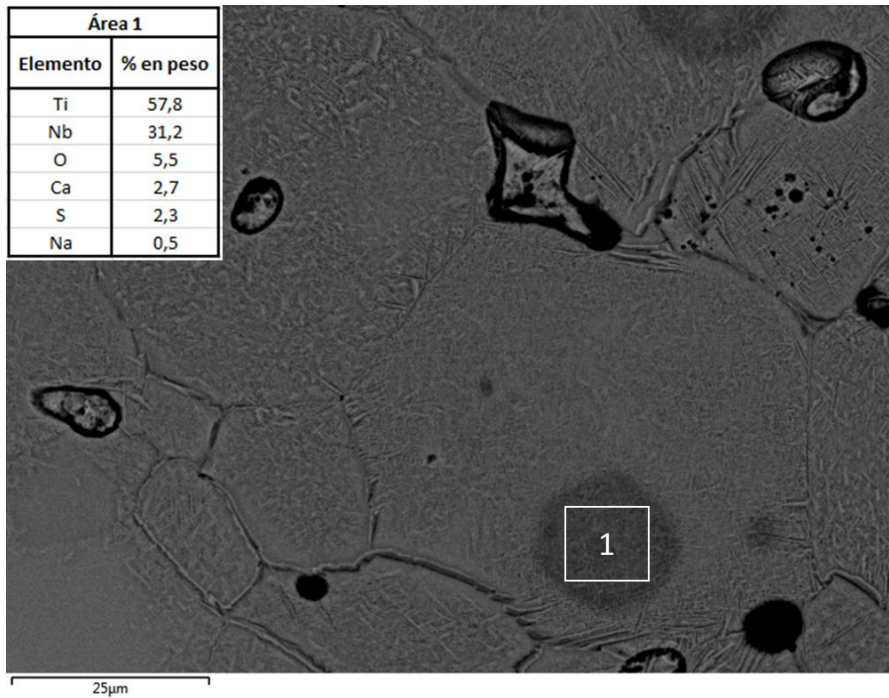


Figura 40. Imagen de electrones retrodispersados obtenida a 500 aumentos mediante microscopio electrónico de barrido de la aleación $Ti_{35}Nb$ tras la liberación de iones, junto al análisis EDS de un área que contiene una mancha.

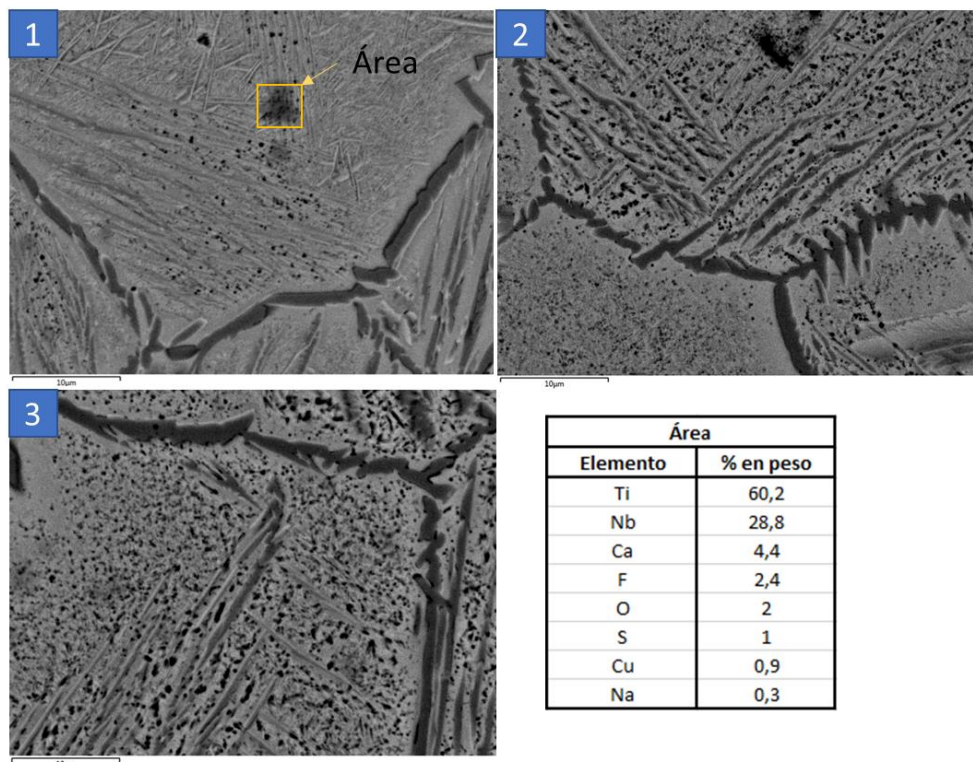


Figura 41. Imágenes de electrones retrodispersados obtenidas a 2500 aumentos mediante microscopio electrónico de barrido de las aleaciones 1) $Ti_{35}Nb_2Cu$, 2) $Ti_{35}Nb_4Cu$, y 3) $Ti_{35}Nb_6Cu$ tras la liberación de iones, junto al análisis EDS de un área que contiene una mancha en la aleación 1).

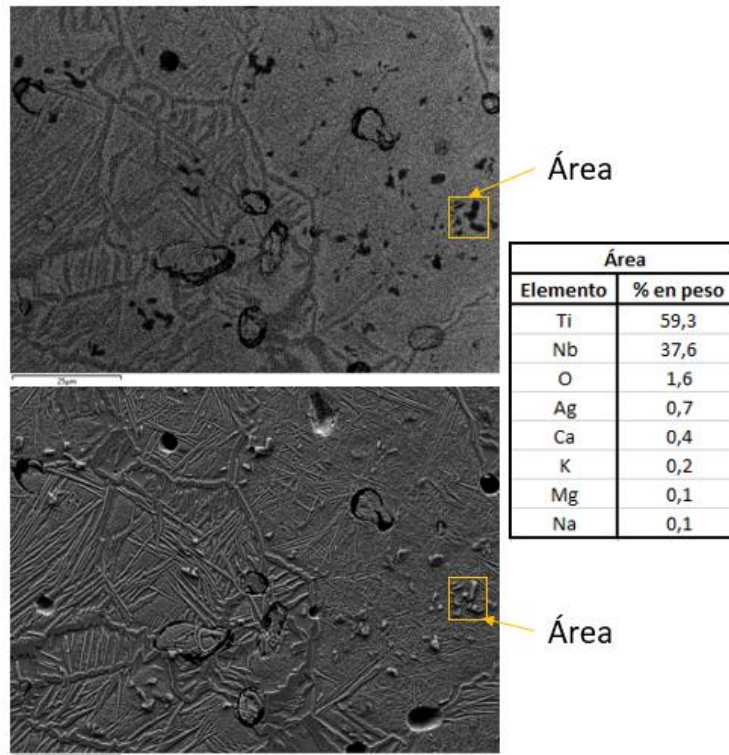


Figura 42. Arriba, imagen de electrones retrodispersados, abajo, imagen de electrones secundarios de la aleación $Ti_{35}Nb_6Ag$ tras la liberación de iones, ambas obtenidas a 1000 aumentos mediante microscopio electrónico de barrido, junto al análisis EDS de un área que contiene varias manchas.

Finalmente, se presentan en la figura 43 unas imágenes de electrones secundarios obtenidas a 2500 aumentos de las aleaciones que muestran unas estructuras entre las acículas de fase α , también en forma de aguja, pero con un tamaño mucho menor. Estas estructuras se corresponden con fase α'' ortorrómbica, fase que es paso intermedio en la transformación de fase β a fase α . Estas formaciones, según se puede apreciar en las imágenes, son más abundantes en las aleaciones $Ti_{35}NbXAg$ que en las $Ti_{35}NbXCu$. En la figura 44 se muestran estas estructuras aciculares de pequeño tamaño en unas imágenes obtenidas mediante el detector de electrones secundarios *inlens*, en las que se aprecian de manera más clara.

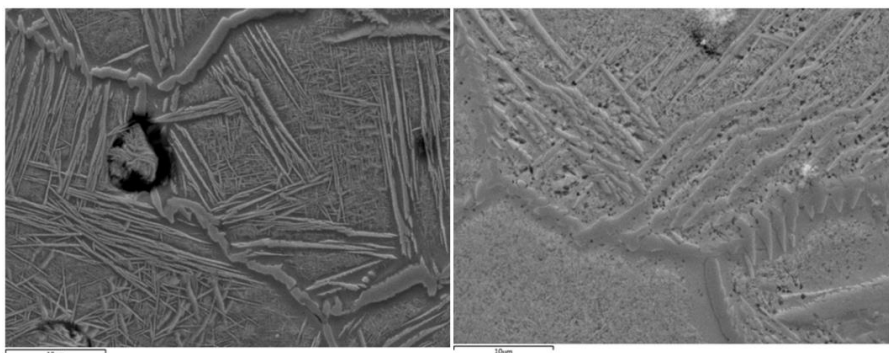


Figura 43. A la izquierda, imagen de electrones secundarios a 2500 aumentos de la aleación $Ti_{35}Nb_4Ag$, y a la derecha, imagen de electrones secundarios a 2500 aumentos de la aleación $Ti_{35}Nb_4Cu$, ambas tomadas tras la liberación de iones.

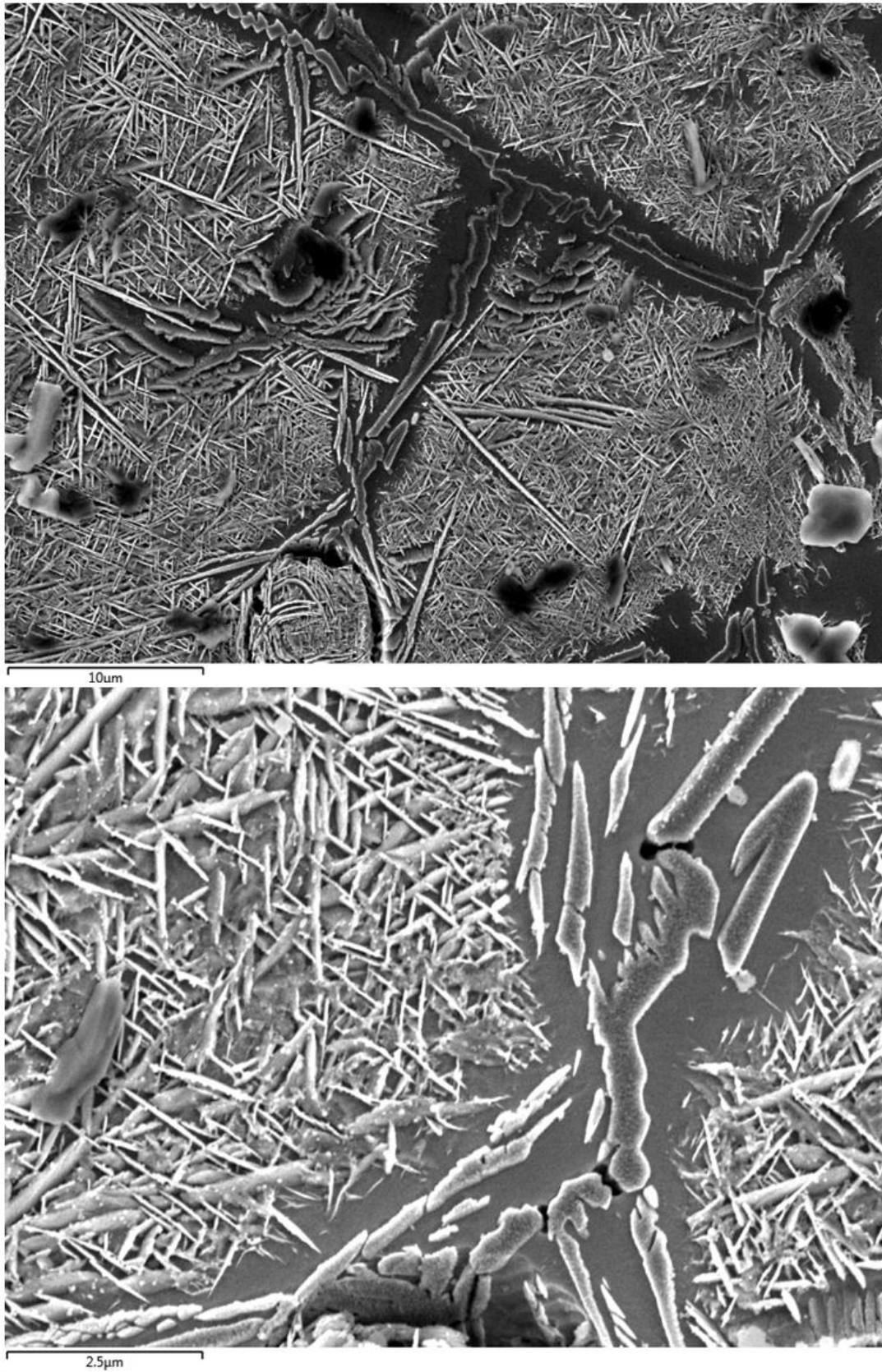


Figura 44. Imágenes de electrones secundarios inlens de la aleación Ti35Nb6Ag, arriba a 2500 aumentos, y abajo a 10000 aumentos, ambas tomadas tras la liberación de iones.

5.5. Estudio de resistencia a corrosión.

En primer lugar, se presentan los valores de OCP obtenidos, como se ha explicado anteriormente, realizando el promedio del potencial durante los últimos cinco minutos de ensayo. En la tabla 20 se recogen los valores promedios de OCP para cada una de las aleaciones, además de sus desviaciones típicas. Además, en la figura 45 y 46 se representa la evolución temporal del potencial durante esta parte de la rutina para las aleaciones Ti35NbXCu y Ti35NbXAg, respectivamente.

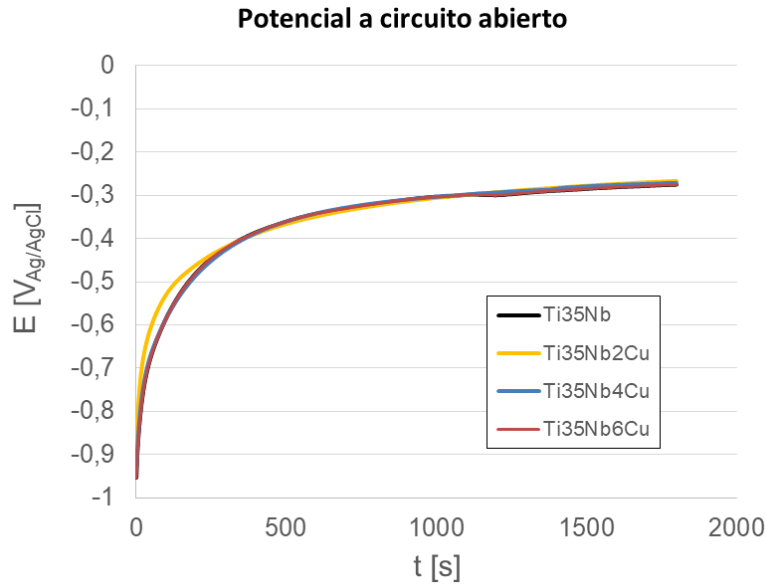


Figura 45. Curvas que representan la evolución del potencial a circuito abierto a lo largo de los 30 minutos de ensayo para las aleaciones Ti35NbXCu.

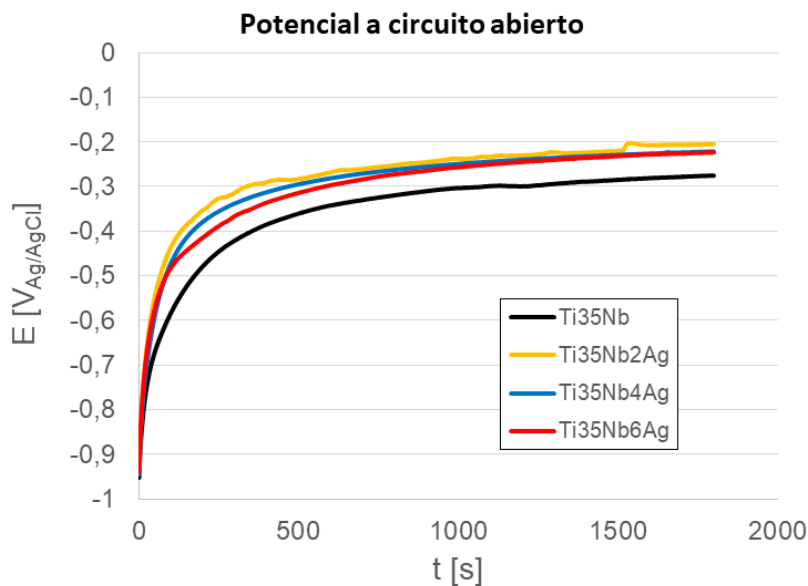


Figura 46. Curvas que representan la evolución del potencial a circuito abierto a lo largo de los 30 minutos de ensayo para las aleaciones Ti35NbXAg.

Las curvas de OCP son prácticamente idénticas para las aleaciones Ti35NbxCu. Sin embargo, las curvas de las aleaciones Ti35NbXAg muestran una pendiente más pronunciada que la aleación control Ti35Nb en los primeros instantes del ensayo, estabilizándose en un valor más cerca del 0 que esta, y por tanto que las aleaciones Ti35NbxCu.

Tabla 20. Valor promedio del potencial a circuito abierto para cada una de las aleaciones, junto a sus desviaciones típicas.

Aleación	Potencial a circuito abierto promedio (V)	Desv. Potencial a circuito abierto
Ti35Nb	-0,276	0,062
Ti35Nb2Cu	-0,268	0,043
Ti35Nb4Cu	-0,272	0,064
Ti35Nb6Cu	-0,276	0,033
Ti35Nb2Ag	-0,206	0,017
Ti35Nb4Ag	-0,222	0,007
Ti35Nb6Ag	-0,225	0,013

Si observamos los valores que se exponen en la tabla 20, se confirma que las aleaciones Ti35NbXAg presentan un valor de OCP menor que las aleaciones Ti35NbxCu.

De la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS) se obtuvieron, en primer lugar, los diagramas de Nyquist de las aleaciones, los cuales se exponen en las figuras 47 y 48, para las aleaciones Ti35NbxCu y Ti35NbXAg, respectivamente.

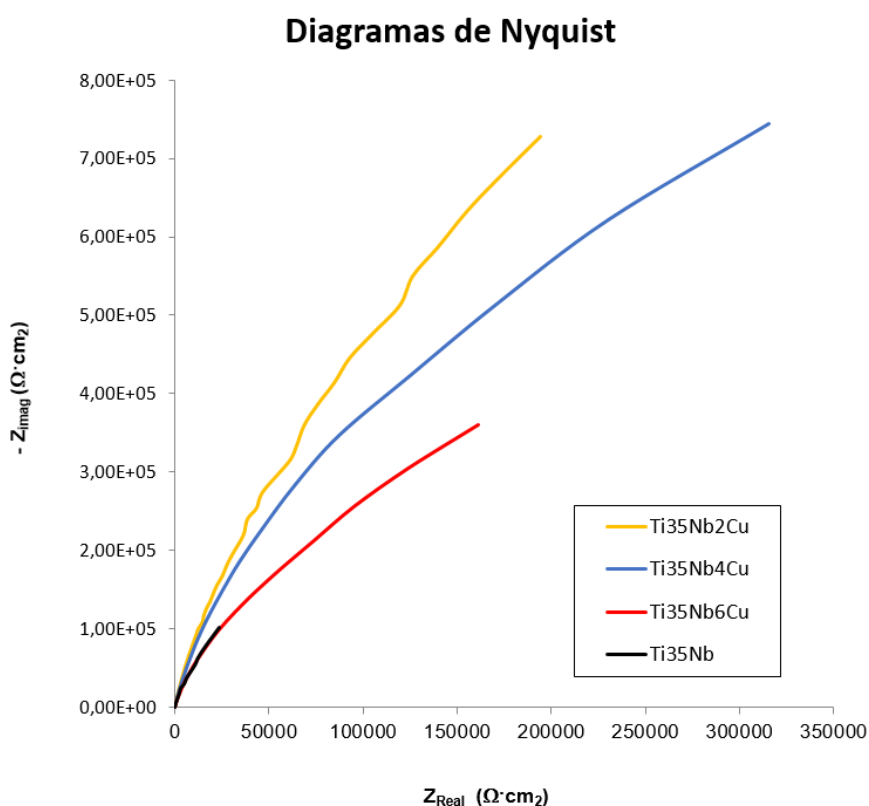


Figura 47. Diagramas de Nyquist para las aleaciones Ti35NbxCu, en los que se representa la impedancia real frente al negativo de la impedancia compleja.

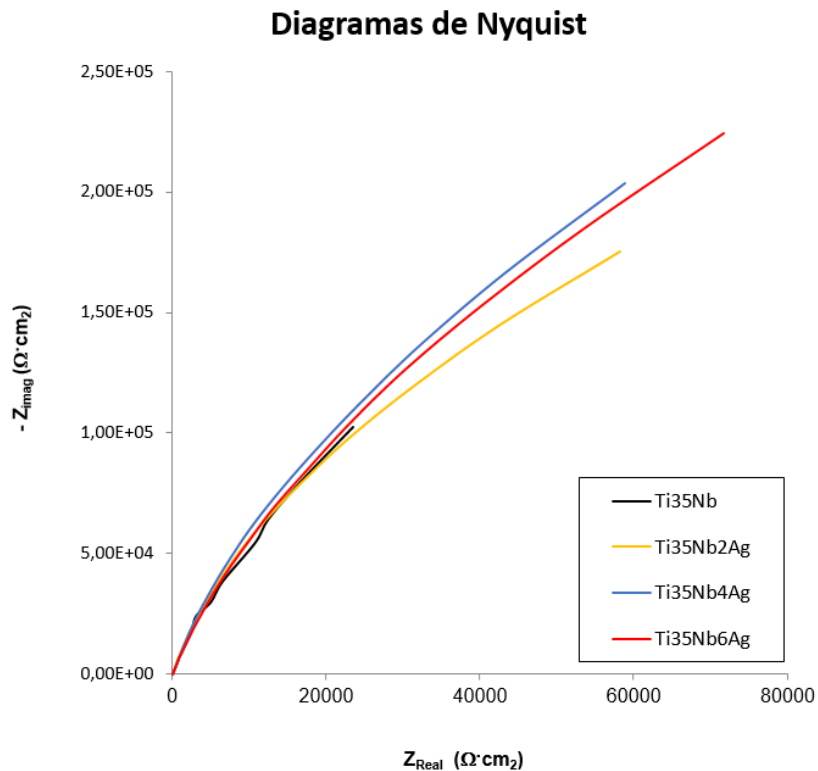


Figura 48. Diagramas de Nyquist para las aleaciones $Ti35NbXAg$, en los que se representa la impedancia real frente al negativo de la impedancia compleja.

Para las aleaciones $Ti35NbXCu$ podemos observar que la aleación $Ti35Nb2Cu$ presenta una mayor pendiente, seguido por $Ti35Nb4Cu$ y finalmente por $Ti35Nb6Cu$, la cual presenta una pendiente similar al control $Ti35Nb$. Para las aleaciones $Ti35NbXAg$ se pueden observar pendientes mucho más parecidas para las aleaciones, siendo la mayor la de la aleación $Ti35Nb4Ag$ y la menor para $Ti35Nb2Ag$.

En las figuras 49 y 50 se presentan los diagramas de Bode para las aleaciones $Ti35NbXCu$ y $Ti35NbXAg$, respectivamente. En estos se representan el módulo y la fase de la impedancia para diferentes valores de frecuencia.

Para ambos grupos de aleaciones se puede observar que la impedancia presenta un alto módulo para valores de frecuencia pequeños, y esta disminuye gradualmente hasta estabilizarse en $100 \Omega \cdot cm^2$, cerca de los 30 Hz. Respecto a las curvas de fase, podemos observar la misma tendencia para ambos grupos de aleaciones, presentando éstas un ángulo cercano a 85° para valores de frecuencia bajos, y quedando cerca de los 0° para valores elevados de frecuencia. La aleación control y la aleación $Ti35Nb2Ag$ presentan una subida desde los 0 a los 20° para los valores más altos de frecuencia.

Diagramas de Bode

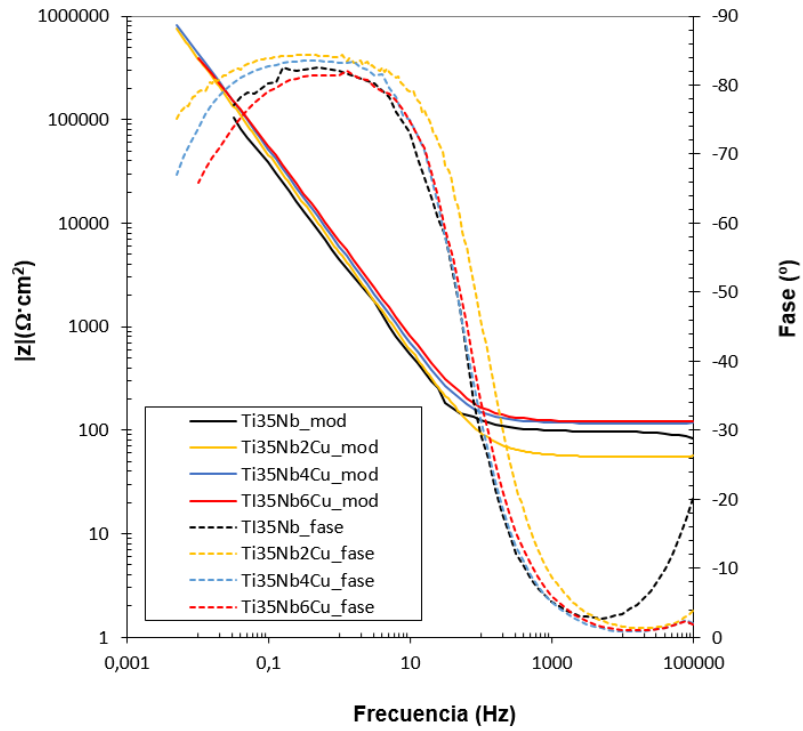


Figura 49. Diagramas de Bode para las aleaciones Ti35NbXCu , representando módulo y fase por separado frente a la frecuencia.

Diagramas de Bode

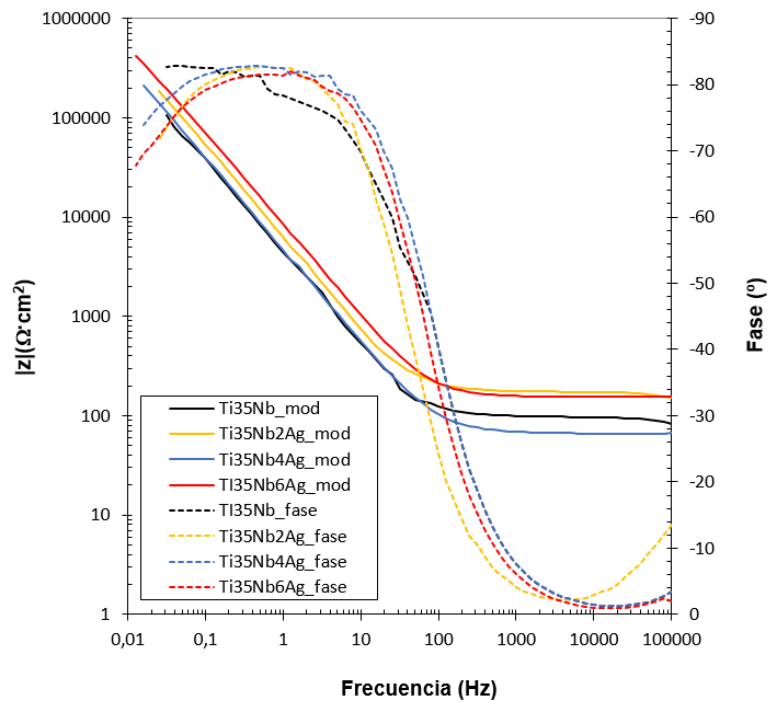


Figura 50. Diagramas de Bode para las aleaciones Ti35NbXAg , representando módulo y fase por separado frente a la frecuencia.

En la tabla 21 se exponen los resultados obtenidos de la modelización de nuestro montaje electroquímico mediante el circuito que incluye la influencia de una capa metálica porosa y una capa metálica compacta. Los parámetros que se exponen en la tabla son:

- χ^2 : Valor de chi-cuadrado obtenido para el ajuste del modelo.
- R_{ct} : Resistencia asociada a la capa metálica porosa.
- R_{film} : Resistencia asociada a la capa metálica compacta.
- R_p : Resistencia a la polarización, suma de las dos anteriores.

Tabla 21. Parámetros obtenidos de la modelización del montaje electroquímico mediante un circuito de doble capa para cada una de las aleaciones (porosa+compacta).

Aleación	χ^2	R_{ct} (Ω)	R_{film} (Ω)	R_p (Ω)
Ti35Nb	4,31E-03	99	8,4E+05	843949
Ti35Nb2Cu	9,76E-04	57	3,9E+06	3911557
Ti35Nb4Cu	8,73E-04	67	2,6E+06	2577367
Ti35Nb6Cu	8,07E-04	65	1,4E+06	1420865
Ti35Nb2Ag	8,67E-04	178	8,2E+05	822988
Ti35Nb4Ag	1,05E-03	56	1,2E+06	1210256
Ti35Nb6Ag	6,73E-04	158	2,1E+06	2132558

Como se puede observar en la tabla, casi todas las aleaciones obtienen un valor de chi-cuadrado por encima de 10^{-3} , lo cual indica un buen nivel de precisión de ajuste del modelo al montaje. Los valores de la resistencia asociada a la capa porosa son, para todas las aleaciones, mucho menores que los valores de resistencias asociados a la capa compacta.

Finalmente, se presentan las curvas potenciodinámicas. Los parámetros que se obtienen a partir de ellas nos aportan una gran cantidad de información para conocer el comportamiento frente a corrosión de nuestras aleaciones. En las figuras 51 y 52 se exponen las curvas potenciodinámicas para las aleaciones Ti35NbXCu y Ti35NbXAg, respectivamente. Para las aleaciones Ti35NbXCu podemos observar una forma de la curva muy similar a la del control Ti35Nb, pero las curvas se encuentran desplazadas cada vez más a la izquierda según aumenta el porcentaje de Cu en la aleación. Para las aleaciones Ti35NbXAg se observa una tendencia similar. Para la aleación Ti35Nb6Ag se observa un peculiar cambio de pendiente en valores de potencial de 0,2 V.

De estas curvas potenciodinámicas se obtuvieron el potencial de corrosión (E_{corr}), la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y la resistencia a la polarización (R_p), parámetros que se presentan en la tabla 22 y que son de vital importancia para determinar la resistencia a corrosión de las aleaciones. En la tabla 23 se recogen los valores de velocidad de corrosión de cada una de las aleaciones, obtenidos a partir de la densidad de corriente de corrosión mediante la ecuación 15.

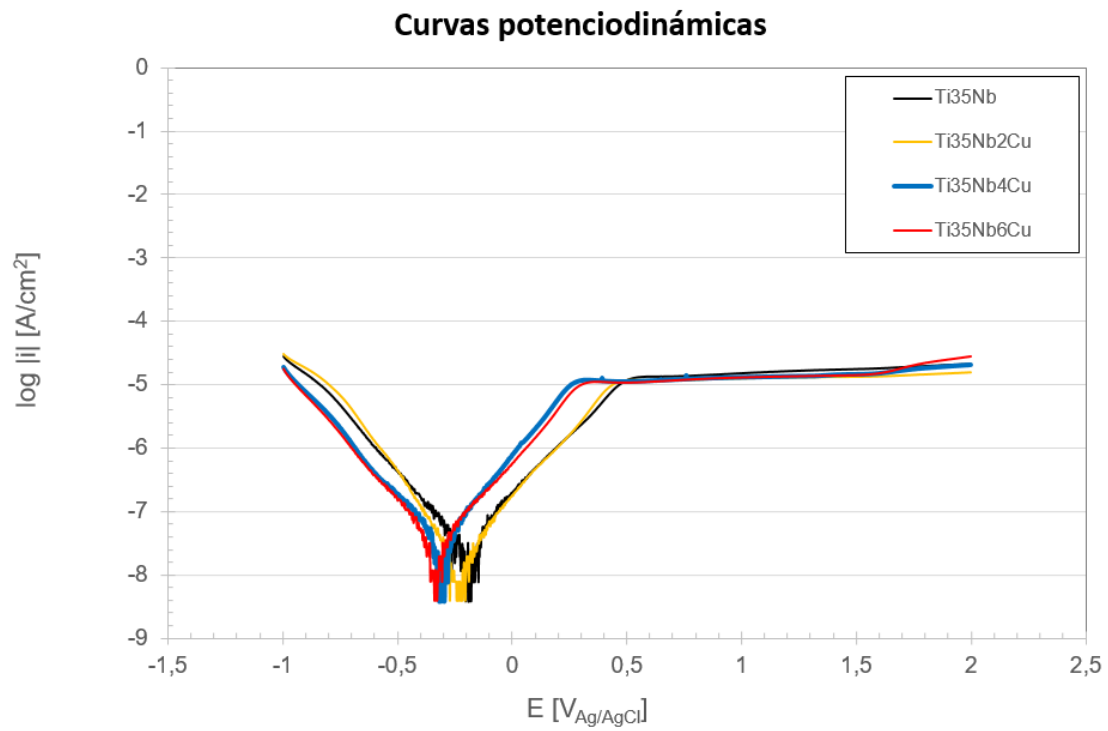


Figura 51. Curvas potenciodinámicas para las aleaciones Ti35NbXCu.

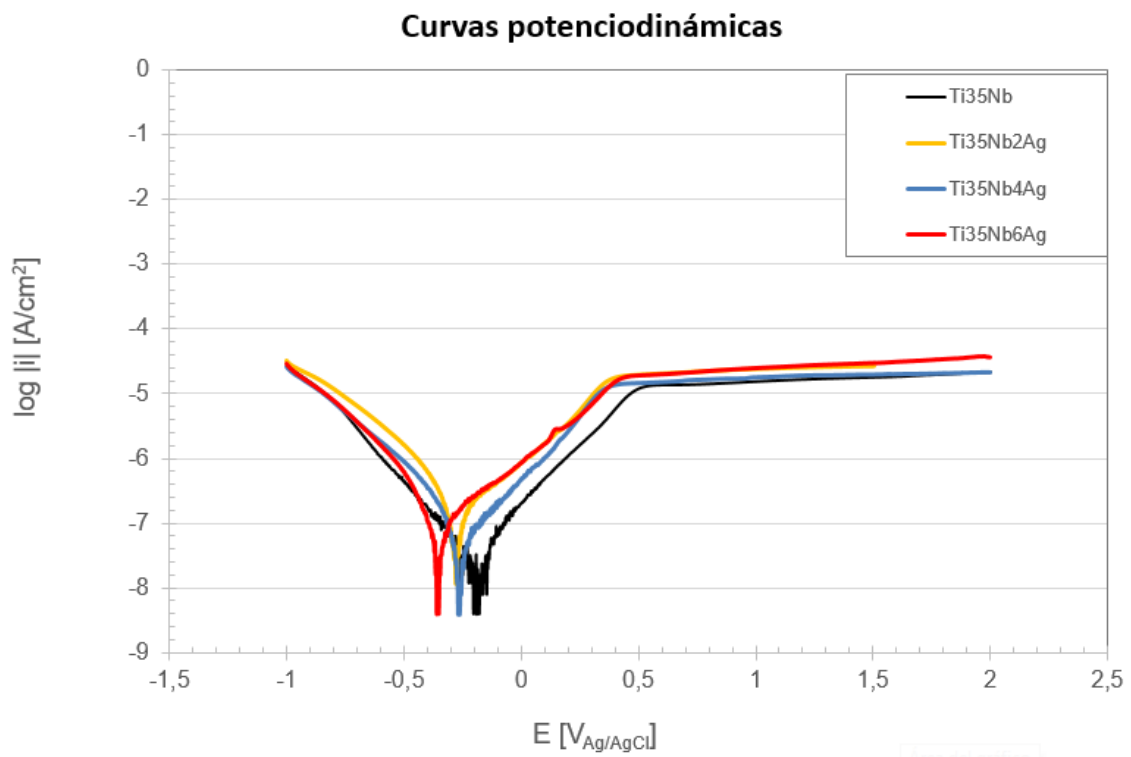


Figura 52. Curvas potenciodinámicas para las aleaciones Ti35NbXAg.

Tabla 22. Valor promedio del potencial de corrosión, densidad de corriente de corrosión y resistencia a la polarización para cada una de las aleaciones, junto a sus desviaciones típicas.

Aleación	E_{corr} promedio (V)	Desv. E_{corr}	I_{corr} promedio (A/cm ²)	Desv. I_{corr}	R_p (Ω)	Desv. R_p
Ti35Nb	-0,195	0,021	1,16E-08	4,84E-10	2175146	90593
Ti35Nb2Cu	-0,244	0,015	7,56E-09	1,16E-09	3383270	518420
Ti35Nb4Cu	-0,290	0,028	1,38E-08	1,51E-09	1837876	200250
Ti35Nb6Cu	-0,319	0,027	2,97E-08	2,38E-08	1252292	1002279
Ti35Nb2Ag	-0,294	0,023	5,88E-08	5,59E-09	431473	41008
Ti35Nb4Ag	-0,275	0,021	2,44E-08	5,87E-09	1065260	255957
Ti35Nb6Ag	-0,376	0,035	1,60E-07	1,70E-07	363876	387143

Se puede observar que las aleaciones presentan valores de E_{corr} cada vez más negativo según se aumenta tanto el porcentaje de Cu como el de Ag en la aleación, siendo la aleación control Ti35Nb la que presenta el valor menos negativo para este parámetro. Respecto a i_{corr} , se muestra la misma tendencia que para E_{corr} , siendo mayor el valor de este parámetro según aumenta el contenido de Cu y Ag en las aleaciones. El menor valor de i_{corr} lo presenta la aleación Ti35Nb2Cu. La R_p no presenta una tendencia clara según el contenido de Cu o Ag. Las aleaciones que menor R_p presentan son Ti35Nb2Ag y Ti35Nb6Ag, mientras que la que posee una mayor R_p es la aleación Ti35Nb2Cu. Este parámetro resulta difícil de interpretar debido a la elevadísima variabilidad entre muestras de la misma aleación que presenta, por lo que se discutirá su relevancia posteriormente.

Para el parámetro V_{corr} podemos observar que las aleaciones Ti35NbXAg presentan unos valores mucho más elevados que las aleaciones Ti35NbXCu. En las aleaciones Ti35NbXCu, el valor de V_{corr} es mayor según aumenta el contenido en Cu, pero esta tendencia no se reproduce de la misma manera para las aleaciones Ti35NbXAg. La aleación Ti35Nb2Cu presenta la V_{corr} más baja, menor incluso que la del control Ti35Nb.

Tabla 23. Valor promedio de la velocidad de corrosión para cada una de las aleaciones, junto a sus desviaciones típicas.

Aleación	Velocidad de corrosión promedio ($\mu\text{m/año}$)	Desviación típica V_{corr}
Ti35Nb	0,102	0,003
Ti35Nb2Cu	0,066	0,008
Ti35Nb4Cu	0,119	0,010
Ti35Nb6Cu	0,255	0,159
Ti35Nb2Ag	0,514	0,038
Ti35Nb4Ag	0,213	0,040
Ti35Nb6Ag	1,398	1,162

5.6. Estudios biológicos.

Los primeros resultados obtenidos de los ensayos biológicos son los procedentes de los ensayos de citotoxicidad. Se presentan a continuación las absorbancias obtenidas en los medios condicionados tras la prueba MTS por cada aleación, para 24h y 1 semana de condicionamiento. En la tabla 24 se exponen los resultados de la prueba MTS de los medios condicionados durante 24h, y en la tabla 25 los resultados de la prueba MTS de los medios condicionados por 1 semana.

Tabla 24. Valores de absorbancia para los medios condicionados de cada aleación durante 24h obtenidos mediante la prueba MTS.

Cultivo	Absorbancia promedio	Desviación típica absorbancia
Control	0,821	0,049
Latex	0,160	0,023
Ti35Nb	0,575	0,034
Ti35Nb2Ag	0,595	0,029
Ti35Nb4Ag	0,561	0,026
Ti35Nb6Ag	0,569	0,036
Ti35Nb2Cu	0,528	0,011
Ti35Nb4Cu	0,572	0,021
Ti35Nb6Cu	0,621	0,037

Tabla 25. Valores de absorbancia para los medios condicionados de cada aleación durante 1 obtenidos mediante la prueba MTS.

Cultivo	Absorbancia promedio	Desviación típica absorbancia
Control	0,857	0,040
Latex	0,150	0,009
Ti35Nb	0,592	0,064
Ti35Nb2Ag	0,659	0,066
Ti35Nb4Ag	0,634	0,022
Ti35Nb6Ag	0,624	0,007
Ti35Nb2Cu	0,438	0,029
Ti35Nb4Cu	0,511	0,024
Ti35Nb6Cu	0,607	0,039

Si nos fijamos en los valores expuestos en ambas tablas, se observa una tendencia similar para los medios condicionados 24h y los medios condicionados durante 1 semana. El control presenta, lógicamente, el mayor valor de absorbancia, y el medio con látex el menor (presenta una alta

citotoxicidad), y para los medios condicionados por las aleaciones se observa un valor de absorbancia menor que para el control, pero marcadamente superior al del medio con látex.

Tras llevar a cabo las tinciones necesarias que se explican en capítulos anteriores, se obtuvieron los resultados de los ensayos de adhesión (5h) y proliferación (72h). En primer lugar, se muestra el número de células obtenidas por mm² para cada una de las aleaciones, en las tablas 26 y 27.

Tabla 26. Número de células por mm² promedio para cada una de las aleaciones y el control obtenidos en el ensayo de adhesión (5h), junto a sus desviaciones típicas.

Aleación	Número de células/mm ² promedio	Desviación típica num.cell.
Control	4,86	1,99
Ti35Nb	8,55	2,74
Ti35Nb2Ag	10,00	4,14
Ti35Nb4Ag	8,22	3,05
Ti35Nb6Ag	12,89	4,77
Ti35Nb2Cu	11,33	3,69
Ti35Nb4Cu	20,56	7,02
Ti35Nb6Cu	9,22	3,94

Tabla 27. Número de células por mm² promedio para cada una de las aleaciones y el control obtenidos en el ensayo de proliferación (72h), junto a sus desviaciones típicas.

Aleación	Número de células/mm ² promedio	Desviación típica num.cell.
Control	32,86	8,73
Ti35Nb	42,89	12,24
Ti35Nb2Ag	31,11	12,05
Ti35Nb4Ag	39,11	17,73
Ti35Nb6Ag	46,11	16,62
Ti35Nb2Cu	44,00	19,23
Ti35Nb4Cu	38,33	10,56
Ti35Nb6Cu	36,56	13,77

El dato más relevante que podemos extraer de estas tablas es que los controles presentan un valor promedio de células por mm² menor que todas las aleaciones en el caso del ensayo de adhesión, y en el caso del ensayo de proliferación, el control solo supera en este valor a la aleación Ti35Nb2Ag.

Finalmente, se presentan las imágenes obtenidas del ensayo de adhesión y proliferación en las figuras 53 y 54. Las zonas de color rojo se corresponden con el citoplasma celular (Eosina), y las zonas azules con el núcleo celular (DAPI).

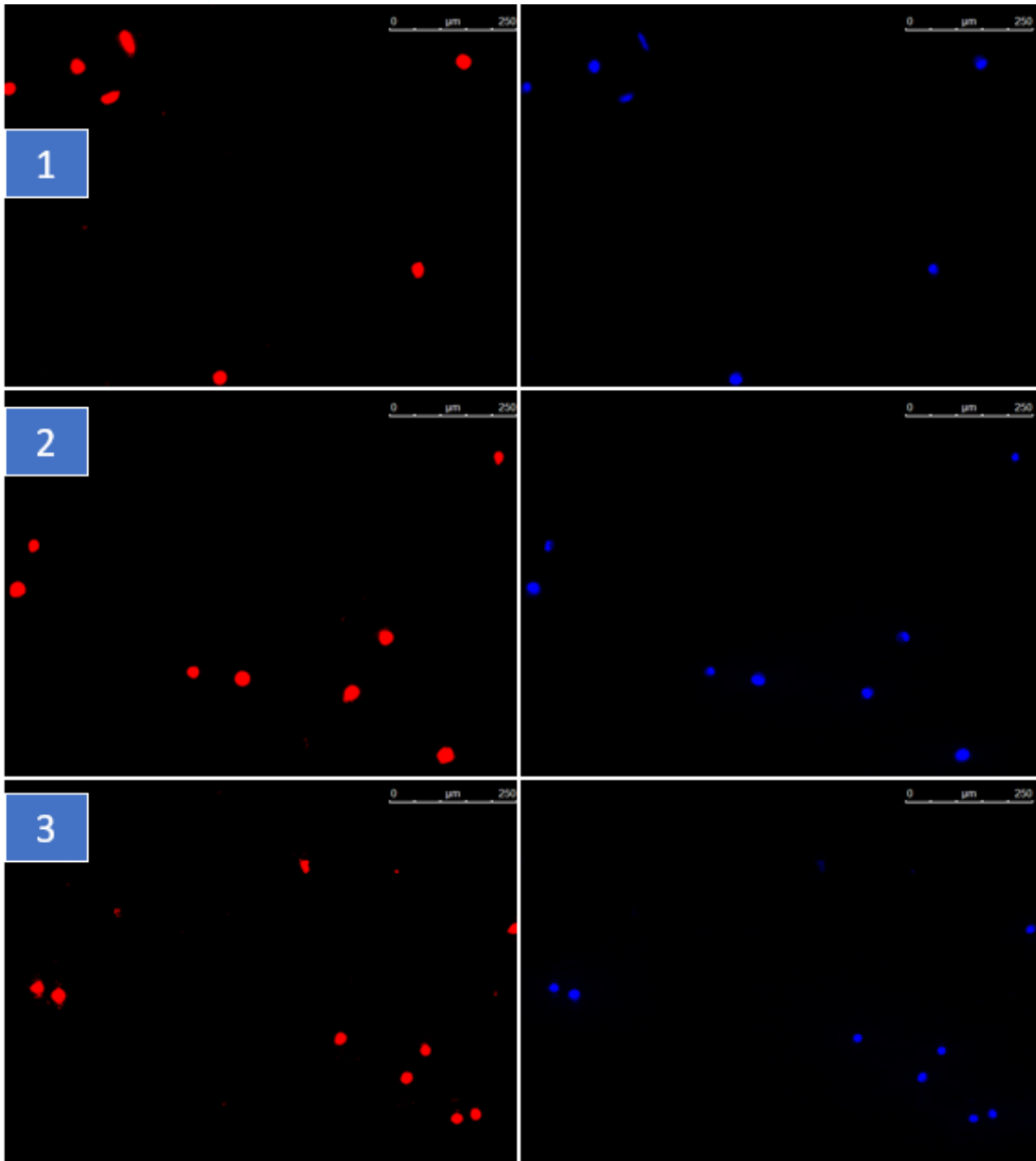


Figura 53. A la izquierda, imágenes del citoplasma celular, y a la derecha, del núcleo de las células fijadas en el ensayo de adhesión (5h) para las aleaciones 1) Ti35Nb, 2) Ti35Nb6Cu y 3) Ti35Nb6Ag.

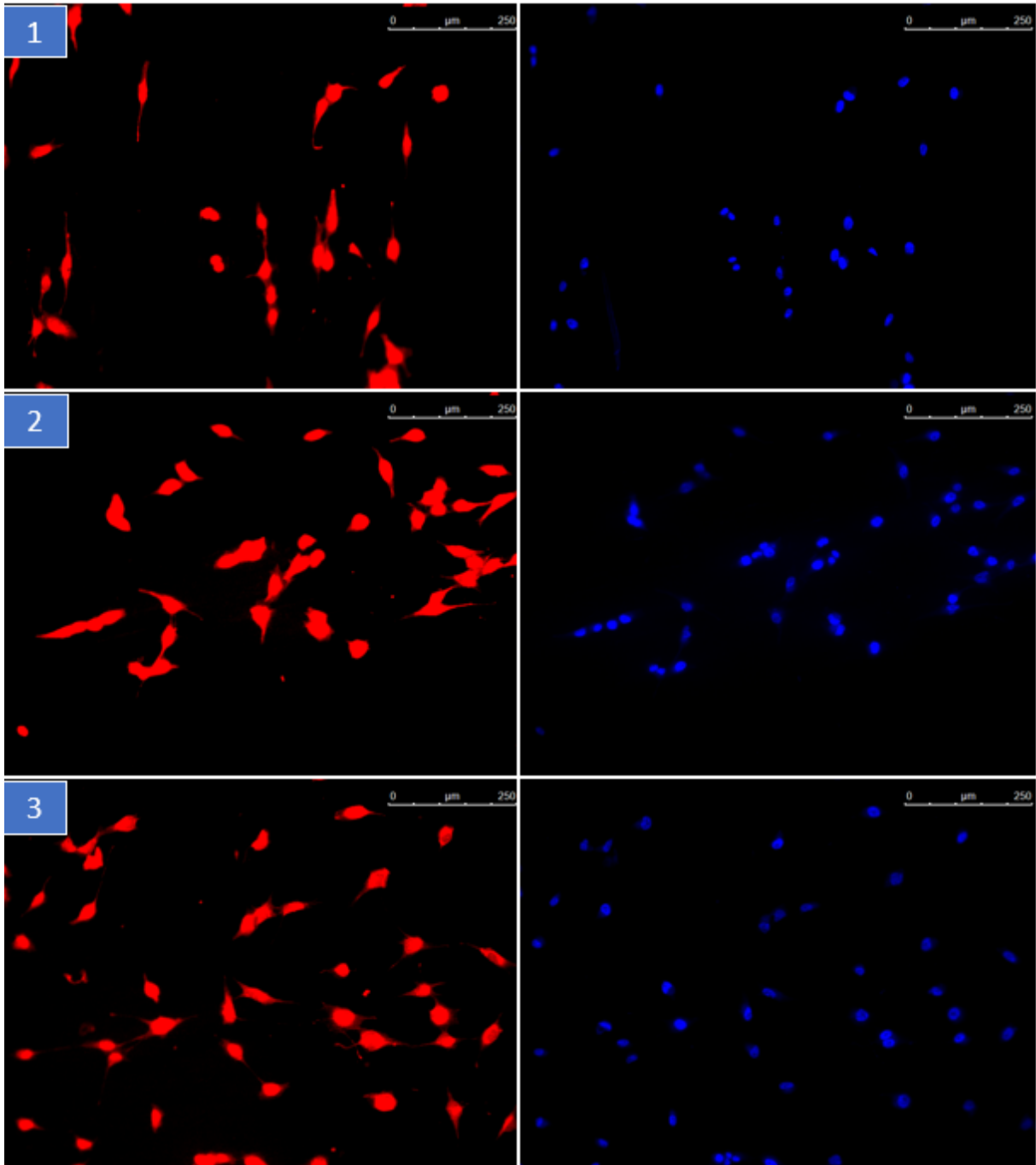


Figura 54. A la izquierda, imágenes del citoplasma celular, y a la derecha, del núcleo de las células fijadas en el ensayo de proliferación (72h) para las aleaciones 1) Ti35Nb, 2) Ti35Nb6Cu y 3) Ti35Nb6Ag.

CAPÍTULO 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La pulvimetalurgia no es una técnica ampliamente utilizada para la fabricación de aleaciones de Ti en investigación. Los métodos de fabricación más comunes son la colada y tratamiento térmico posterior, la soldadura y la deformación plástica [4]. Las ventajas principales de la pulvimetalurgia para el desarrollo de aleaciones destinadas a investigación son su bajo coste económico, por requerir poco mecanizado y post procesado, la capacidad de obtener muestras con una morfología deseada de forma sencilla, y la facilidad para determinar la composición de la aleación a partir de los polvos metálicos. El principal problema que presenta es el alto nivel de porosidad que presentan las muestras tras el proceso, lo cual puede tener una importante influencia sobre las características mecánicas de la aleación. Sin embargo, esta porosidad puede resultar útil en el campo de los implantes quirúrgicos, ya que permite una mejor fijación biológica al facilitar el crecimiento celular en estos poros, dando lugar a una buena osteointegración [1,7].

Respecto a la porosidad obtenida en nuestras aleaciones, nos fijaremos en primer lugar en los valores de porosidad en verde obtenidos. Se han obtenido porcentajes de porosidad en verde promedio ligeramente mayor del 18% tanto para las aleaciones Ti35NbXCu como para las Ti35NbXAg, y un valor más elevado para la aleación control Ti35Nb, con un 21,5%. Tras el proceso de sinterización, se obtuvieron mediante el método de Arquímedes los niveles de porosidad para las aleaciones, obteniendo un 3,3% para las aleaciones Ti35NbXCu, un 6,4% para las aleaciones Ti35NbXAg, y un 9,1% para la aleación control Ti35Nb. Estos valores nos indican una reducción de porosidad tras sinterización del 550% en Ti35NbXCu, un 281% en Ti35NbXAg y un 236% en Ti35Nb. Se puede observar también, en la tabla 10, que la porosidad cerrada es mucho más elevada que la porosidad abierta.

Si comparamos estos resultados (tabla 11) con las porosidades obtenidas mediante el algoritmo de Matlab a partir de las micrografías ópticas (tabla 16), podemos observar las mismas tendencias (la porosidad es mayor según aumenta el contenido en Ag en la aleación, y es menor si aumenta el contenido en Cu), pero se obtienen valores distintos de porosidad para las dos técnicas. Esto es debido a que el algoritmo de Matlab que usa las micrografías solo obtiene información de la porosidad en dos dimensiones, mientras que el método de Arquímedes nos ofrece valores de porosidad del volumen total de la muestra (tres dimensiones). Pese a ello, obtener los valores de porosidad mediante ambos métodos nos ha permitido comprobar la tendencia que presentan nuestras aleaciones según el contenido de Cu o Ag que presenten.

Los valores de porosidad en verde obtenidos son menores que los reportados en trabajos con aleaciones similares, como los de Amigó para aleaciones Ti35Nb10TaXFe, del 23%, o los de Padilla para aleaciones Ti35NbXAg, del 29% [7,54]. Esto puede deberse al cambio en el ciclo de compactación, llegando a presiones de compactación máxima de 700 MPa, mientras que los autores mencionados utilizaron una presión máxima de compactación de 600 MPa.

Los valores de porosidad tras sinterizado que presenta Padilla son del 12%, presentando nuestras aleaciones Ti35NbXAg la mitad de esta porosidad, las aleaciones Ti35NbXCu un cuarto, y el control Ti35Nb un 3% menos. El motivo de esta disminución en el porcentaje de porosidad es el ciclo de

sinterización utilizado para desarrollar nuestras aleaciones, el cual es más largo, y debería permitir una mejor difusión de los elementos de aleación en la estructura del Ti, además de evitar la sublimación de los elementos más volátiles (Ag y Cu) con la meseta intermedia a 825°C, como se explica en la figura 6 de la planificación de la investigación. Las aleaciones Ti35NbXAg y Ti35Nb presentan una porosidad demasiado elevada, ya que, si el porcentaje de porosidad de la aleación supera el 5%, afecta negativamente a sus propiedades mecánicas y también a las propiedades químicas y biológicas.

Los problemas de sublimación mencionados por Padilla a la hora de desarrollar aleaciones Ti35NbXAg nos llevaron a comprobar rápidamente la composición de nuestras aleaciones, con el fin de corroborar que la innovación en el ciclo de sinterización ha sido un éxito. Los resultados del análisis EDS de las aleaciones muestran porcentajes tanto de Cu como de Ag dentro de los límites normales, como se puede observar en la tabla 17. Las aleaciones que más variación presentan con respecto a los porcentajes teóricos son Ti35Nb2Ag, la cual presenta casi un 3% de Ag, y la aleación control Ti35Nb, la cual solamente llega al 30% en Nb. Pese a ello, se ha conseguido llegar al objetivo de evitar la sublimación de Cu y Ag en las aleaciones, pudiendo considerarse adecuado el ciclo de sinterización utilizado para fabricar las aleaciones.

Respecto a las características mecánicas de las aleaciones, se discutirán en primer lugar los resultados obtenidos para el módulo elástico de las aleaciones. Las aleaciones Ti35NbXCu presentan un módulo elástico promedio de 85 GPa, mientras que las aleaciones Ti35NbXAg tienen un módulo elástico promedio de 69 GPa, mucho más próximo al de la aleación control Ti35Nb, con 72 GPa.

Todas las aleaciones presentan módulos elásticos por debajo de Ti CP (102-104 GPa) y las aleaciones Ti6Al4V y Ti6Al7Nb (110-114 GPa) [56]. Las aleaciones Ti35NbXCu presentan valores de módulo elástico similares a aleaciones β de Ti desarrolladas recientemente como Ti50Ta (88 GPa) [56] y Ti29Nb13Ta4Mo (80 GPa) [57], y a aleaciones comerciales como Ti15Mo (78 GPa) [58]. Por otro lado, las aleaciones Ti35NbXAg y la aleación control Ti35Nb presentan valores de módulo elástico similares a aleaciones como Ti30Nb10Ta5Zr (67 GPa) y Ti12Mo5Ta (74 GPa) [59,60]. Sin embargo, para ninguna de las aleaciones se llegan a obtener módulos elásticos del orden de los 55 GPa como el de la aleación comercial Ti35Nb7Zr5Ta [56]. Pese a ello, los módulos elásticos obtenidos son prometedores, ya que, llevando a cabo ciertos tratamientos térmicos, como por ejemplo el enfriamiento rápido (nuestras muestras fueron enfriadas en horno tras aplicar el ciclo de sinterización), podría dar lugar a una mayor estabilización de la fase β y, por tanto, reducir el módulo elástico de nuestras aleaciones hasta valores más bajos [61].

Como se indicaba en el apartado de resultados en la tabla 12, la adición de Cu a la aleación hace aumentar el módulo elástico, mientras que la adición de Ag hace que disminuya. Esta tendencia se repite para la densidad de las aleaciones, o lo que es lo mismo, es inversa para la porosidad de las aleaciones. Es por ello que se presentan, en la figura 55, estos valores de módulo elástico normalizados por el porcentaje de porosidad de la aleación. El cálculo realizado ha consistido en multiplicar el módulo elástico de cada aleación por 100, y dividirlo por su densidad, para obtener una idea del módulo elástico que tendría la aleación si fuese completamente compacta.

El gráfico de la figura 55 nos indica claramente que las aleaciones Ti35NbXAg presentan una mejor relación módulo elástico – porosidad, es decir, un módulo elástico normalizado de la aleación más bajo, que las aleaciones Ti35NbXCu.

Con respecto a la tensión máxima obtenida en los ensayos de flexión a tres puntos, donde las tensiones influyentes son de tracción, si observamos los valores que se presentan en la tabla 13, podemos concluir que la adición tanto de Cu como de Ag influye negativamente en la resistencia de la aleación. Sin embargo, la adición de Cu en la aleación afecta de forma más negativa tanto a la tensión como a la deformación máxima de la aleación que la adición de Ag. En la figura 56 podemos observar los valores de tensión máxima frente a los de deformación máxima, para los grupos Ti35NbXCu, Ti35NbXAg y para el control Ti35Nb.

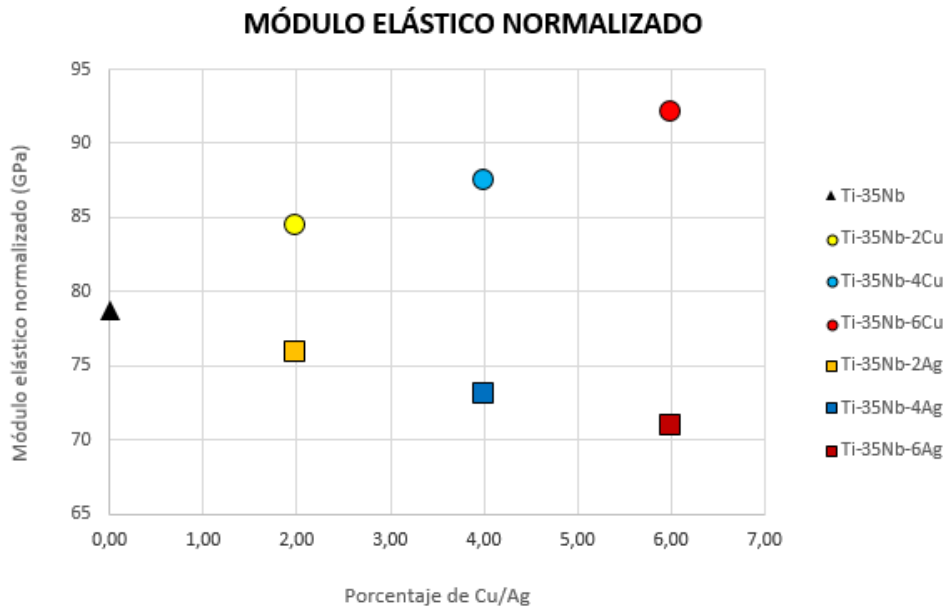


Figura 55. Comparación de los módulos elásticos normalizados por el porcentaje de porosidad de cada aleación.

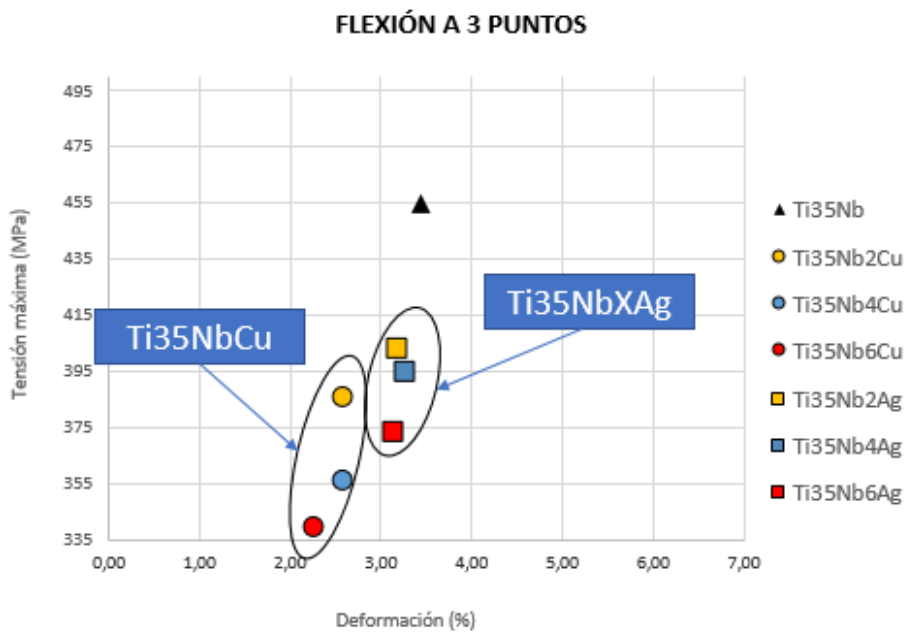


Figura 56. Representación de la tensión máxima promedio frente a la deformación máxima promedio para cada aleación.

Gracias al gráfico podemos confirmar visualmente el mejor comportamiento a flexión de las aleaciones Ti35NbXAg respecto a las aleaciones Ti35NbXCu. Pese a haber obtenido unos peores resultados para las aleaciones de Cu en este ensayo, todas ellas superan la tensión máxima de flexión del hueso cortical que oscila entre los 110 y los 184 MPa, por lo que todas las aleaciones serían aptas para su uso como implantes biomédicos en este aspecto [62]. Sin embargo, todas nuestras aleaciones presentan valores muy por debajo de los 1500 MPa de tensión máxima de flexión que presenta la aleación Ti6Al4V sinterizada a 1200°C [63].

En la figura 57 se exponen los valores promedios de dureza para cada aleación según el contenido en Cu y Ag. Debe considerarse que la dureza suele presentar una evolución semejante a la resistencia a la compresión, e inversa con las tensiones de tracción (solicitud fundamental en el ensayo de flexión a tres puntos). Se puede observar una dureza superior para las aleaciones Ti35NbXCu, quedando en el punto medio la aleación control Ti35Nb. Como para los valores de tensión máxima, la dureza de las aleaciones es mucho menor que la reportada para la aleación Ti6Al4V, siendo esta cercana a los 300 HV [63].

Por ello es fundamental tener en cuenta tener en cuenta estos dos últimos ensayos, ya que nuestras aleaciones, aparte de mostrar una mayor fragilidad, presentan una menor dureza que la aleación Ti6Al4V, en contra de la tendencia general.

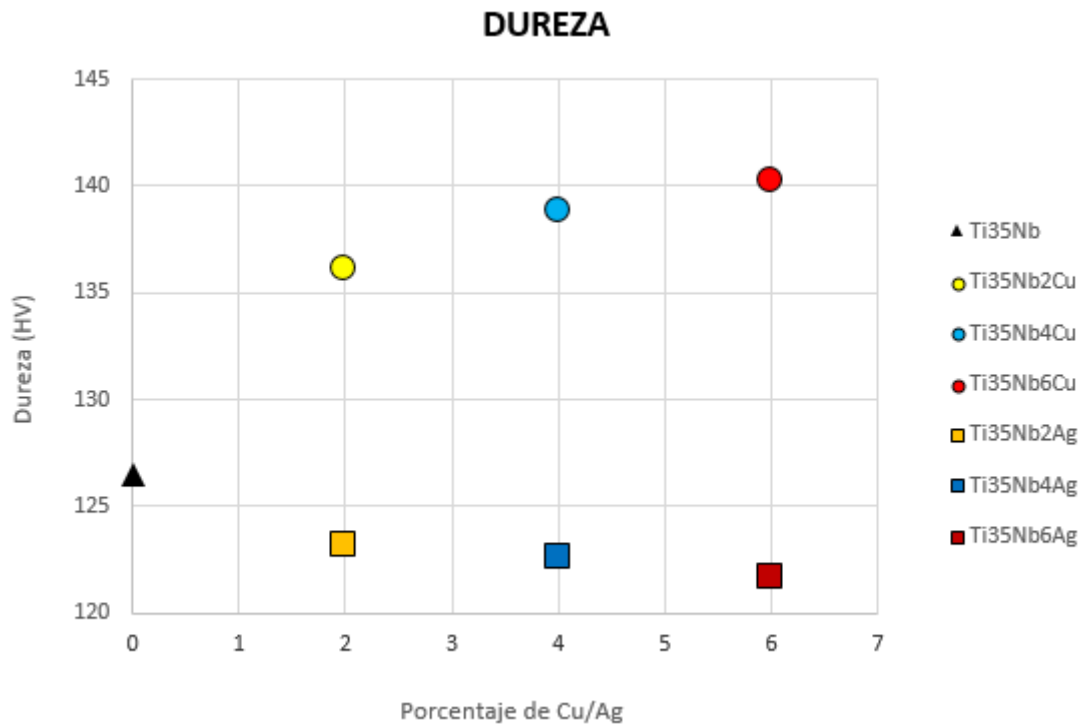


Figura 57. Comparación de los valores promedio de dureza para cada aleación.

Respecto a la caracterización microestructural de las aleaciones, comenzaremos con la composición de las aleaciones, obtenida mediante análisis EDS. Como ya se ha comentado anteriormente en este capítulo, se han obtenido porcentajes de cada elemento coherentes con los porcentajes teóricos. Lo que más llama la atención de la tabla 16 es la pérdida del 5% de Nb, la cual deberá ser investigada, al

no presentar ninguna pérdida relevante las aleaciones Ti35NbXAg, las cuales fueron conformadas en el mismo ciclo térmico que las muestras de la aleación Ti35Nb.

La difusión de Nb ha sido bastante buena para todas las aleaciones, en especial para las Ti35NbXCu, para las que no se observa ninguna mancha propia de la acumulación de este elemento. Para las aleaciones Ti35Nb y Ti35NbXAg sí que pueden distinguirse algunas de estas acumulaciones, pero, si nos fijamos, por ejemplo, en la aleación Ti35Nb6Ag desarrollada por Padilla [54], la cual se expone en la figura 58, podemos observar que esta última presenta una cantidad mucho mayor de Nb no difundido. Esta mejora en la difusión de Nb se debe fundamentalmente al uso de un ciclo de sinterización más largo, y con una temperatura máxima 50°C mayor que el ciclo utilizado por Padilla, con una temperatura máxima de 1250°C, al ser el Nb, como ya se ha comentado, un elemento altamente refractario.

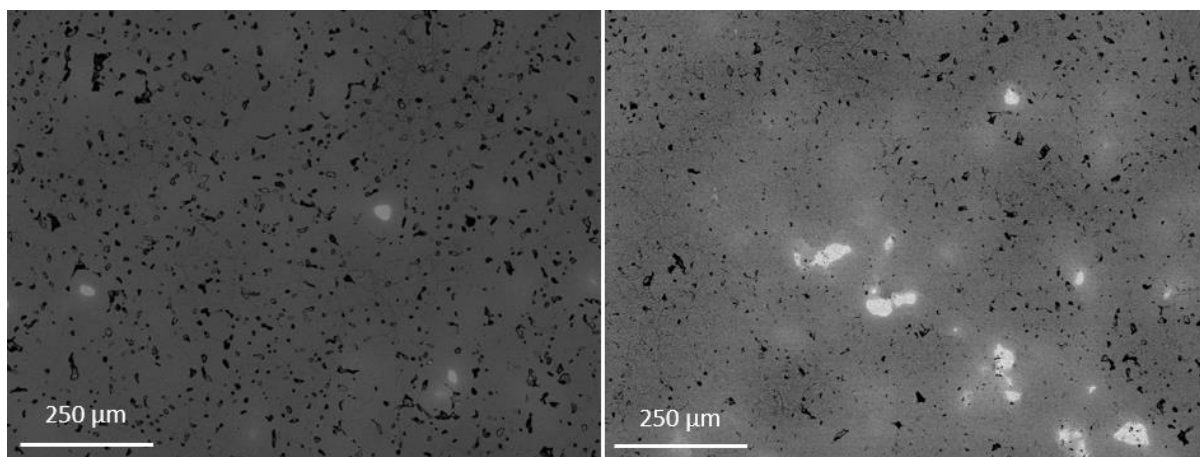


Figura 58. Comparación entre las imágenes de microscopía electrónica a 100 aumentos de la aleación Ti35Nb6Ag (a la izquierda) frente a la aleación Ti35Nb6Ag desarrollada por Padilla (a la derecha) [54].

Otra consideración respecto a la microestructura es el tamaño de grano. Tanto para las aleaciones Ti35NbXCu como Ti35NbXAg se pueden observar distintos tamaños de grano en función de las características que éste presenta. Los granos de menor tamaño son aquellos que presentan estructuras aciculares en su interior, los cuales se corresponderían con granos bifásicos $\alpha+\beta$. Sin embargo, los granos que no presentan acículas en su interior son de mayor tamaño, y se corresponden con granos monofásicos β .

Esto se debe a que la acumulación de fase α en borde de grano limita el crecimiento del grano β . Por ello los bordes de los granos de mayor tamaño de fase β son menos distinguibles que los bordes de los granos bifásicos $\alpha+\beta$ [64]. En la figura 59 se pueden observar imágenes a 250 aumentos de las aleaciones Ti35Nb2Cu y Ti35Nb6Ag en las que se pueden apreciar ambos tipos de granos, además de las características mencionadas de los bordes. Es importante denotar que las zonas donde se acumula más cantidad de Nb (más claras) se corresponden con los granos equiaxiales de fase β , demostrándose así el gran poder β estabilizante de este elemento. Esta afirmación puede comprobarse en las figuras 35 y 36. Por otro lado, en las figuras 32 y 33 se demuestra una acumulación de Ti tanto en borde de grano como en las zonas de morfología acicular, comprobando que éstos se componen de fase α .

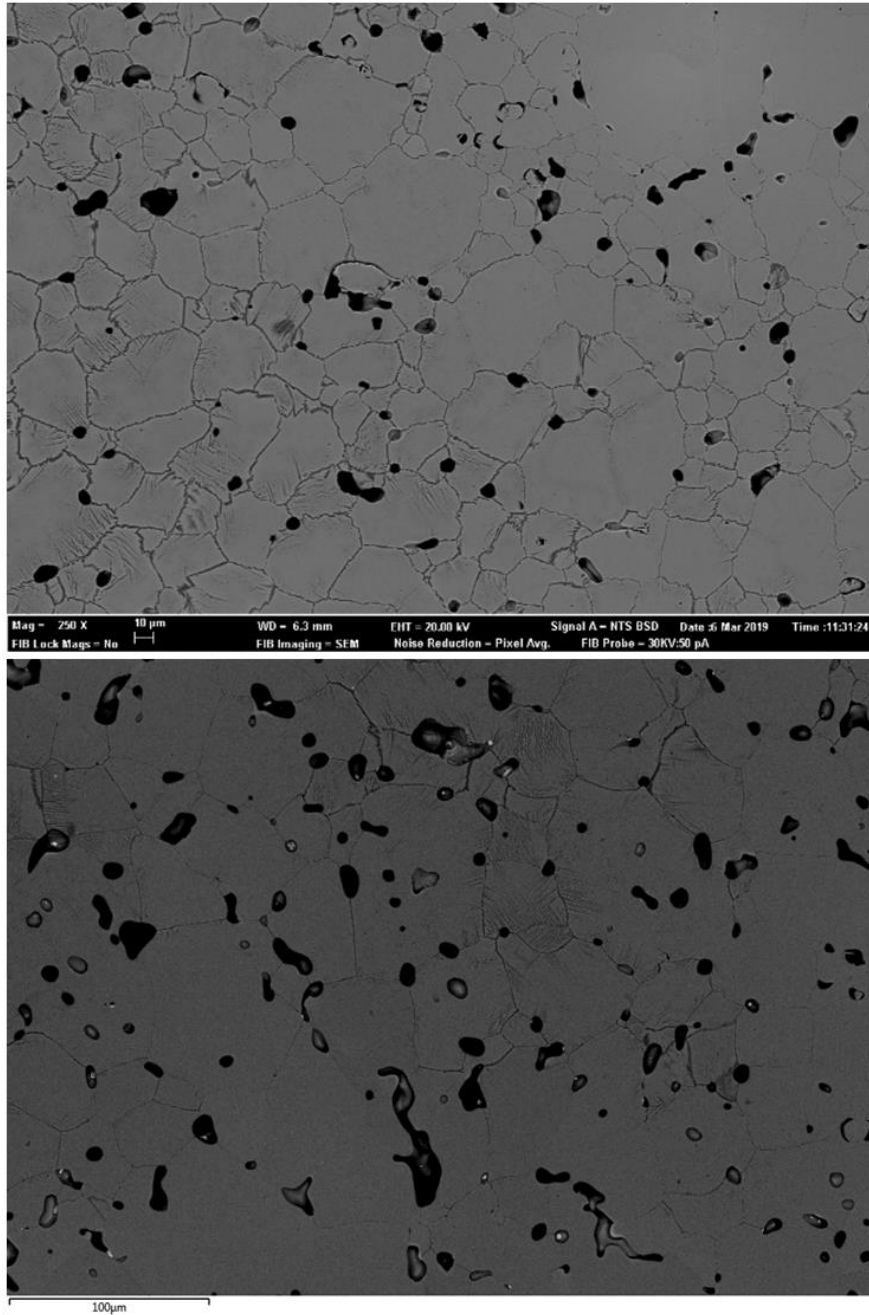


Figura 59. Imágenes de microscopía electrónica a 250 aumentos para las aleaciones $Ti_{35}Nb_{2}Cu$ (arriba) y $Ti_{35}Nb_{6}Ag$ (abajo).

El objetivo a la hora de desarrollar estas aleaciones era conseguir una microestructura con la mayor cantidad de granos monofásicos equiaxiales de tipo β como fuese posible. Pese a que se ha obtenido una mayor cantidad de fase β que fase α en las aleaciones, si se hubiese realizado un enfriamiento rápido en vez de un enfriamiento natural en horno se pudiese haber evitado la formación de fase α acicular prácticamente en su totalidad [65].

Las acumulaciones de Cu en borde de grano como indica la figura 30, y la aparición de precipitados submicrométricos que se pueden observar en la figura 37, para la aleación $Ti_{35}Nb_{6}Cu$, indican que un 6% en peso en la aleación podría sobrepasar la solubilidad máxima del Cu en el Ti. Estos precipitados

submicrométricos también aparecen para la aleación Ti35Nb6Ag (figura 38), por lo que se puede atisbar que la solubilidad máxima tanto del Cu como de Ag en la aleación Ti35Nb se encuentra entre el 4 y el 6%, pudiendo ser estos precipitados compuestos intermetálicos.

La existencia de un porcentaje de fase α de un 18-19% condiciona varias de las propiedades de las aleaciones. En primer lugar, la ubicación principal de esta fase α en el borde de grano puede explicar la alta fragilidad obtenida para las aleaciones en el ensayo de flexión a tres puntos. Por otro lado, la formación de esta fase α empeora las propiedades químicas de la aleación, ya que aumenta la velocidad de corrosión, y favorece una liberación de iones de la fase β en zonas bifásicas $\alpha + \beta$, como se puede comprobar en la figura 60. Es por ello que sería de gran interés el desarrollo de estas aleaciones de esta manera para comprobar si se obtiene la microestructura deseada.

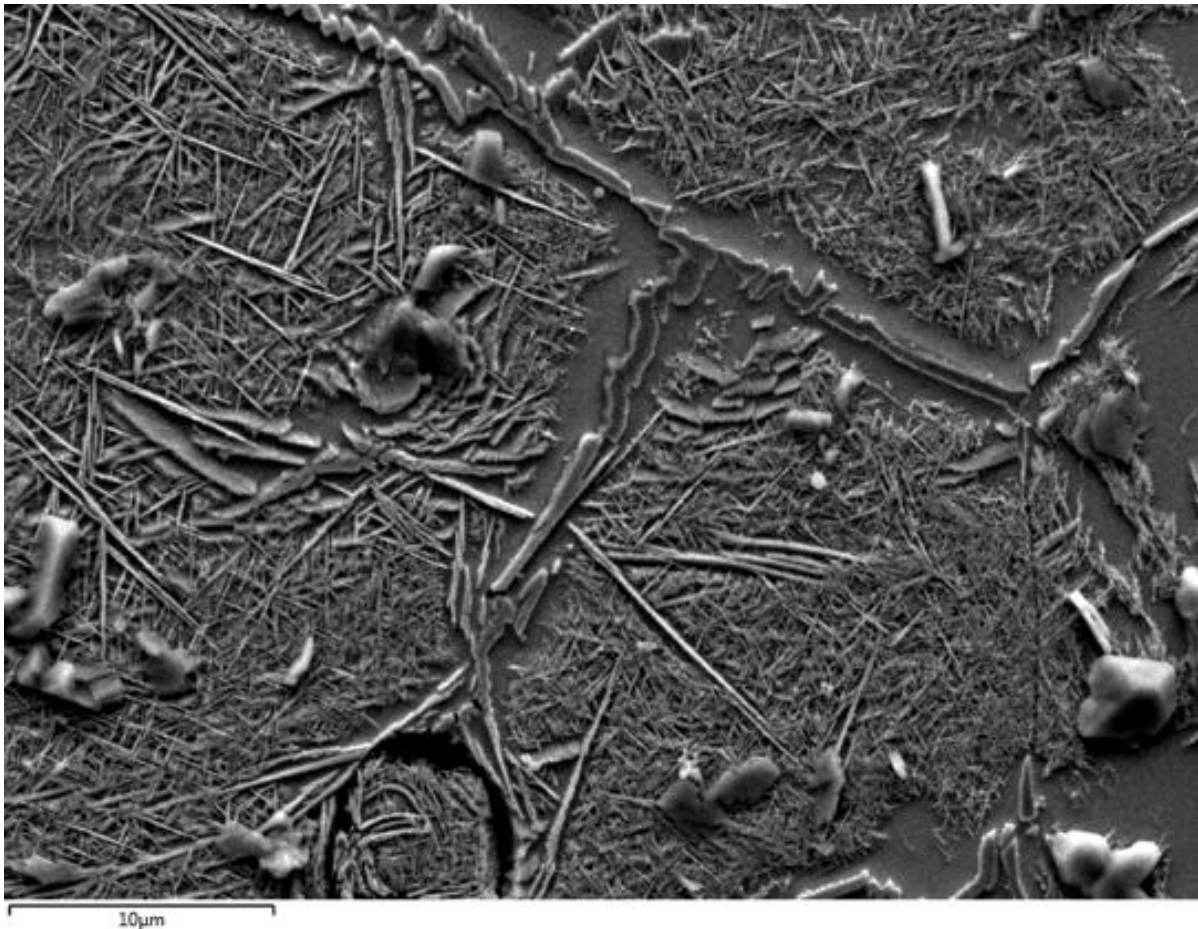


Figura 60. Imagen de microscopía electrónica de la aleación obtenida a 2500 aumentos de la aleación Ti35Nb6Ag, donde se puede observar la liberación preferente de fase β .

Para la evaluación de la liberación de iones en saliva artificial de las aleaciones, se expone, en la figura 61, una comparativa de la liberación de iones de Ti y Nb normalizada de cada elemento en cada aleación. En este gráfico podemos observar que las aleaciones Ti35Nb4Cu y Ti35Nb4Ag presentan una liberación de iones similar tanto para el Nb como el Ti. Las aleaciones Ti35Nb6Cu y Ti35Nb6Ag presentan una liberación de Ti muy semejante entre ellas, y superior al resto de las aleaciones, pero la liberación de Nb es mayor en la aleación Ti35Nb6Cu. La aleación Ti35Nb2Cu, por otro lado, presenta una liberación de iones tanto de Ti como Nb de más del doble que la aleación Ti35Nb2Ag. Si

comparamos con el trabajo de Padilla Ti35Nb2Ag, Ti35Nb4Ag y Ti35Nb6Ag, puede observarse que las concentraciones de iones liberados de Ti y Nb obtenidas para nuestras aleaciones son del orden de cinco a diez veces menores que las que reporta el autor, lo cual sería muy beneficioso a la hora de utilizar nuestras aleaciones como implantes, ya que se reduciría la toxicidad del material y disminuiría la probabilidad de fallo del implante [54]. El motivo por el que se han obtenido estas concentraciones de iones liberados de Ti y Nb podría ser por el aumento de temperatura del ciclo de sinterización utilizado.

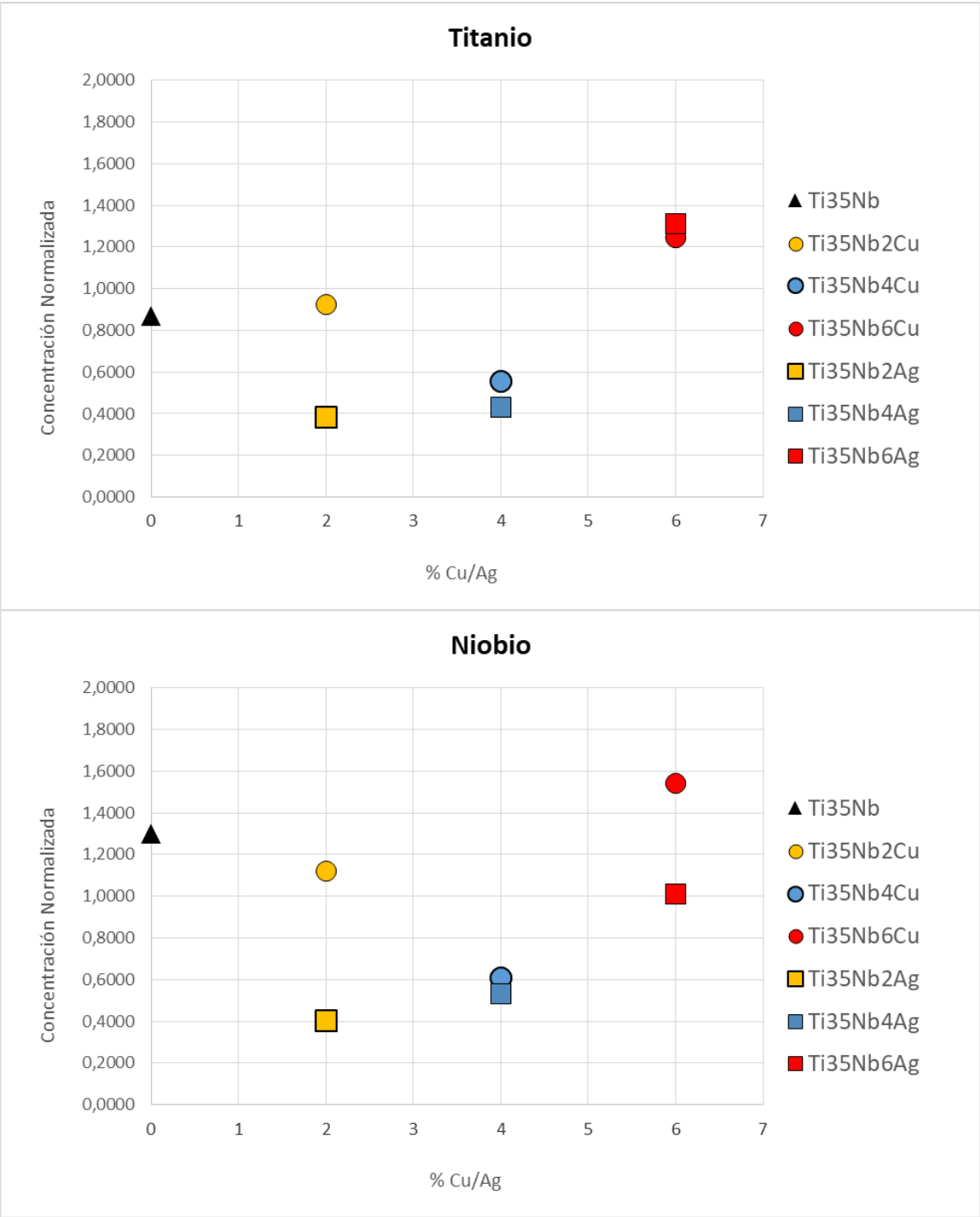


Figura 61. Concentración de iones de Ti (arriba) y Nb (abajo) para cada una de las aleaciones.

En la figura 62 se expone la concentración de iones de Cu liberados para las aleaciones Ti35NbXCu. En el gráfico puede observarse que las aleaciones presentan una concentración muy similar, sin seguir ninguna tendencia al aumentar el contenido en Cu. La liberación de iones de Cu es mucho menor que la liberación de Ti y Nb.

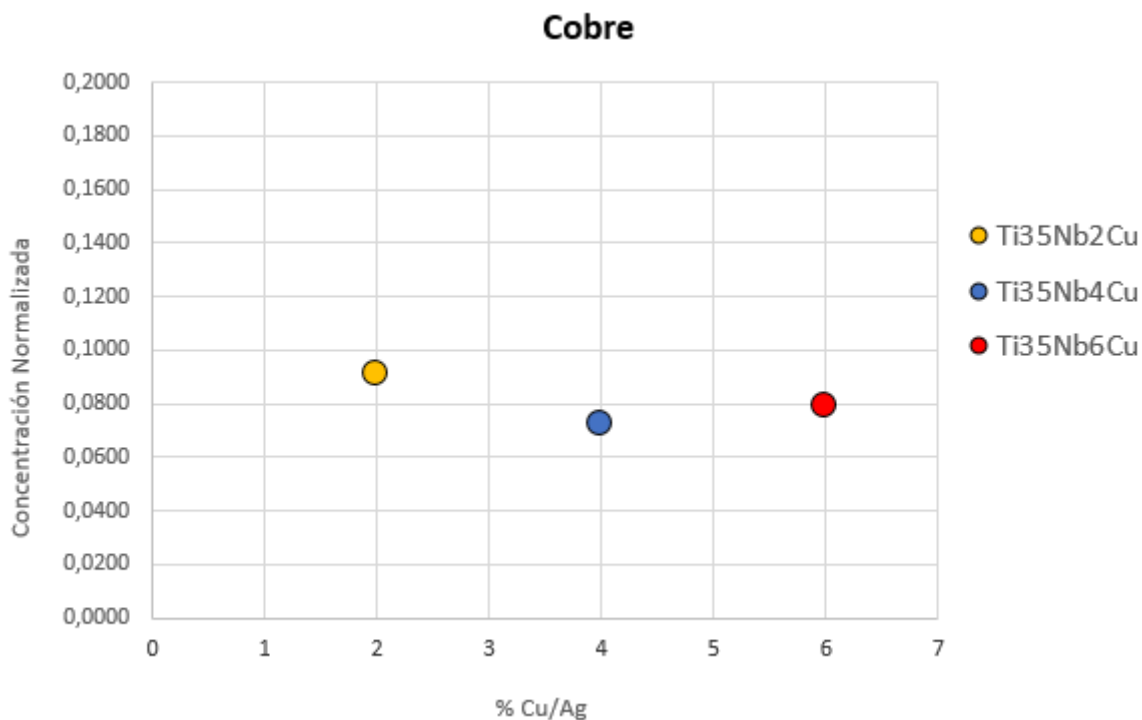


Figura 62. Concentración normalizada de iones liberados de Cu en las aleaciones Ti35NbXCu.

Para las aleaciones Ti35NbXAg, se han obtenido unos resultados que indican que no ha existido ninguna liberación de iones de Ag. Una explicación posible para este fenómeno sería que, mediante el ciclo de sinterización utilizado, la Ag haya solubilizado completamente dentro de la estructura del Ti. Este ensayo debería ser repetido en un futuro con el fin de comprobar si existe o no liberación de iones de Ag, ya que es algo fundamental para determinar el poder antibacteriano de las aleaciones.

La resistencia a corrosión es una propiedad fundamental de los biomateriales. El Ti de por sí es un elemento con una gran resistencia a la corrosión. Además, ha sido comprobado por varios autores que la adición de Nb a la aleación mejora la resistencia frente a corrosión electroquímica, comparando con Ti CP o la aleación Ti6Al4V [66,67,68].

Los valores de OCP obtenidos para las aleaciones son muy semejantes a los que se indican para aleaciones Ti35NbXAg [54], pero más elevados que los que se obtienen para aleaciones similares, como Ti35Nb10TaXFe [7]. Esto se puede deber principalmente al contenido en Ta que contienen estas aleaciones, elemento que posee una gran resistencia a la corrosión.

Respecto a la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS), puede observarse en el gráfico de la figura 45 en los diagramas de Nyquist para las aleaciones Ti35NbXCu, que según aumenta el contenido en Cu en la aleación, la pendiente de la curva es menos pronunciada. Además, tanto la aleación Ti35Nb2Cu como la Ti35Nb4Cu presentan una mayor pendiente que la aleación control Ti35Nb. Una mayor pendiente supone una mayor resistencia a la corrosión electroquímica [54,55], por

lo que se puede confirmar que un aumento del porcentaje de Cu en la aleación disminuye la resistencia a la corrosión. Sin embargo, para las aleaciones Ti35NbXAg no se puede encontrar ninguna tendencia en estos diagramas. La pendiente de la curva para estas aleaciones es muy similar a la de la aleación control Ti35Nb.

Si observamos los diagramas de Bode para las aleaciones en las figuras 47 y 48, todas ellas presentan altos valores para el módulo de la impedancia para bajas frecuencias, que van disminuyendo hasta cerca de los 30 Hz, donde se estabiliza con un valor de $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$, como se mencionaba en el capítulo de resultados. Respecto a la fase de esta impedancia, todas las aleaciones presentan un comportamiento similar, alcanzando valores de ángulo por encima de 80° para bajas frecuencias y llegando cerca de los 0° para las altas frecuencias, excepto la aleación control Ti35Nb y la aleación Ti35Nb2Ag, que presentan, para muy altas frecuencias (por encima de 10000 Hz) un aumento del valor de la fase. Estas formas de las curvas para el módulo y la fase se corresponden con un comportamiento capacitivo de las aleaciones, lo cual indica una muy buena resistencia a corrosión de éstas [55,67].

De los resultados obtenidos a partir del modelo de doble capa (porosa+compacta), no se puede extraer ninguna relación del valor de la resistencia a la polarización obtenida con el contenido en Ag o Cu en las aleaciones. Puede observarse en la tabla 16 que la mayoría de la magnitud de la resistencia a la polarización proviene de R_{film} , lo cual indica que la capa compacta tiene una mucha mayor influencia en la resistencia a corrosión de las aleaciones que la capa porosa. Los valores obtenidos para la resistencia a la polarización son ligeramente superiores a los de aleaciones Ti35Nb10TaXFe [7].

En la figura 63 se exponen los valores promedios de E_{corr} obtenidos para cada una de las aleaciones. Se puede observar que el potencial se hace más electronegativo según aumenta el contenido en Cu y Ag en las aleaciones, excepto para la aleación Ti35Nb4Ag. Esto viene a indicar que la adición de Cu y Ag en la aleación influye negativamente sobre la resistencia a la corrosión de las aleaciones, ya que un potencial menos electronegativo indica una mayor nobleza del metal.

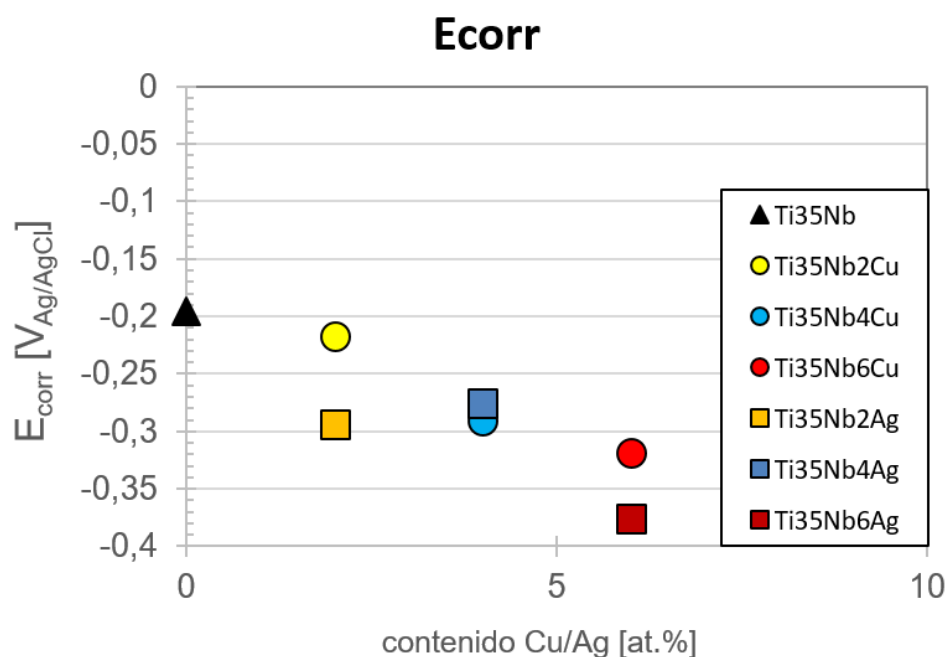


Figura 63. Valores promedio de potencial de corrosión para cada una de las aleaciones.

Los valores de E_{corr} obtenidos para nuestras aleaciones son inferiores a los obtenidos por Padilla para aleaciones Ti35NbXAg [54], pero superiores a los que obtiene Laboulais para aleaciones Ti35Nb10TaXFe [67], y a los que indica Dalmau para aleaciones Ti6Al4V [55].

Si nos detenemos a analizar la densidad de corriente de corrosión obtenida para las aleaciones, se puede observar en la figura 64 que las aleaciones Ti35NbXCu presentan unos valores de i_{corr} más bajos que las aleaciones Ti35NbXAg. Además, se puede observar en el gráfico una tendencia a aumentar su valor según se añade un mayor contenido de Cu o Ag a la aleación, excepto, una vez más, para la aleación Ti35Nb4Ag, la cual presenta un valor de i_{corr} más similar a las aleaciones Ti35NbXCu. Así, la velocidad de corrosión obtenida para las aleaciones (tabla 23), nos indica una mayor nobleza de las aleaciones Ti35NbXCu frente a las aleaciones Ti35NbXAg, excepto para la aleación Ti35Nb4Ag, la cual presenta un comportamiento muy similar a las aleaciones Ti35NbXCu. Los resultados obtenidos para las aleaciones Ti35NbXAg en los ensayos de corrosión electroquímica contradicen los obtenidos en el estudio de liberación de iones, donde no se ha determinado liberación de plata, lo cual no tiene un sentido electroquímico al presentar estas aleaciones una velocidad de corrosión importante. Era de esperar, por tanto, una liberación de iones de Ag de la misma relevancia que la velocidad de corrosión obtenida, por lo que confirmamos la necesidad de repetir de nuevo los ensayos de liberación de iones para confirmar los resultados obtenidos.

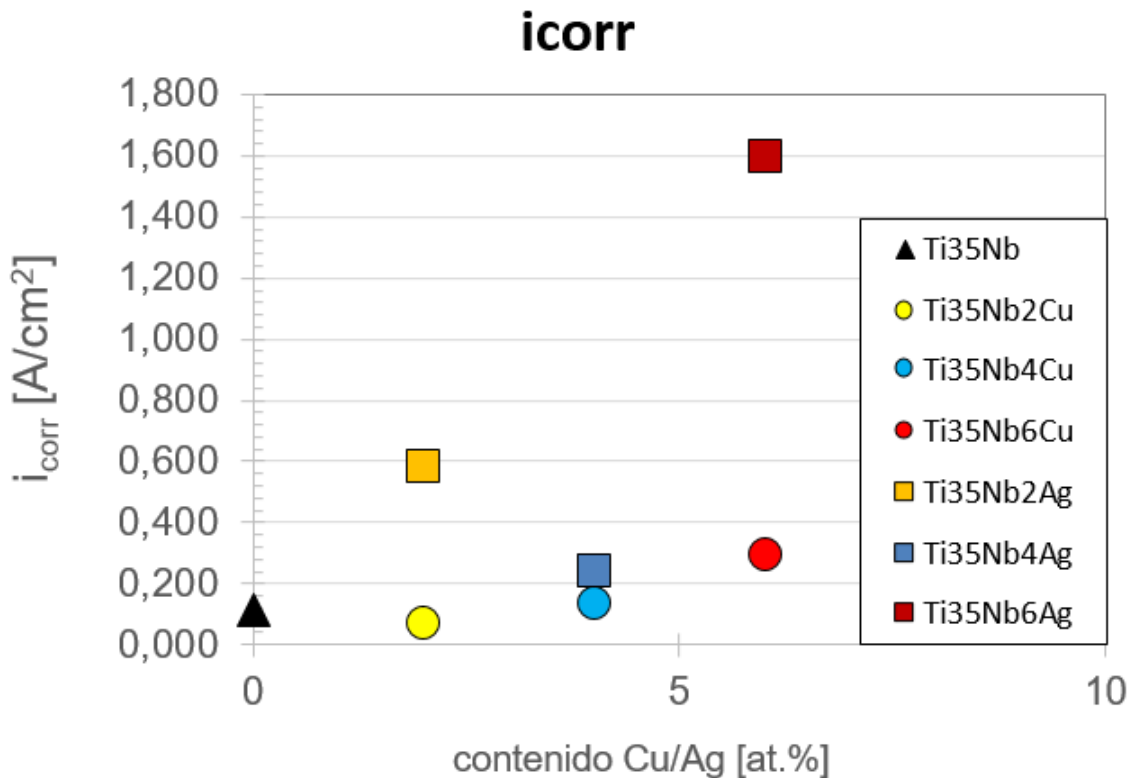


Figura 64. Valores promedio de densidad de corriente de corrosión para cada una de las aleaciones.

Si comparamos los valores de i_{corr} y V_c obtenidos con trabajos como los de Dalmau, se confirma un comportamiento similar de nuestras aleaciones Ti35NbXCu, Ti35Nb4Ag y Ti35Nb con la aleación

Ti6Al4V obtenida mediante pulvimetalurgia, y un comportamiento más noble que la aleación Ti6Al4V obtenida mediante fundición [55]. Estas aleaciones mencionadas también presentan un comportamiento similar a las aleaciones Ti35Nb10TaXFe [7].

Respecto a los ensayos biológicos, se presentan en primer lugar dos gráficos (uno para 24h y otro para 1 semana) en los que se representa el valor de absorbancia obtenido para cada medio condicionado normalizado por el valor de absorbancia obtenido en el medio de control. De esta manera se puede obtener una idea del efecto que tiene la liberación de iones de la aleación con respecto al medio de control. En la figura 65 y la figura 66 se exponen los gráficos mencionados, para los medios condicionados 24h y los de 1 semana, respectivamente. Se llevó a cabo un ANOVA de un factor (absorbancia) con los diferentes grupos (los medios condicionados). Los gráficos muestran si existen diferencias significativas entre las medias de cada grupo con respecto al control, lo que se representa con un asterisco en la barra de absorbancia relativa de cada grupo en las figuras 65 y 66.

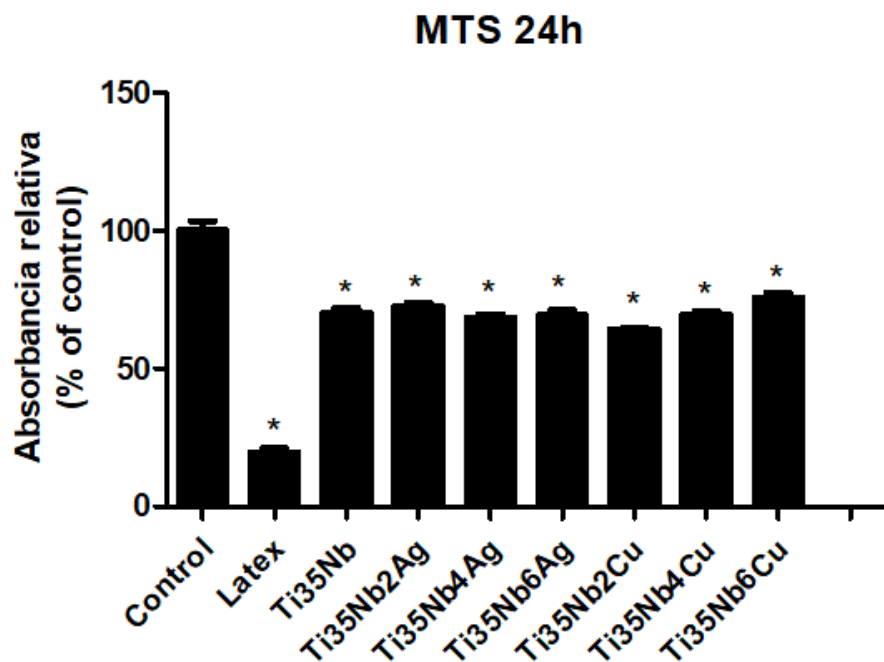


Figura 65. Gráfico de barras que representa la absorbancia relativa de cada medio condicionado tras el test MTS de 24h con respecto al control, además de si existen diferencias estadísticamente significativas entre las medias de cada grupo con respecto al control.

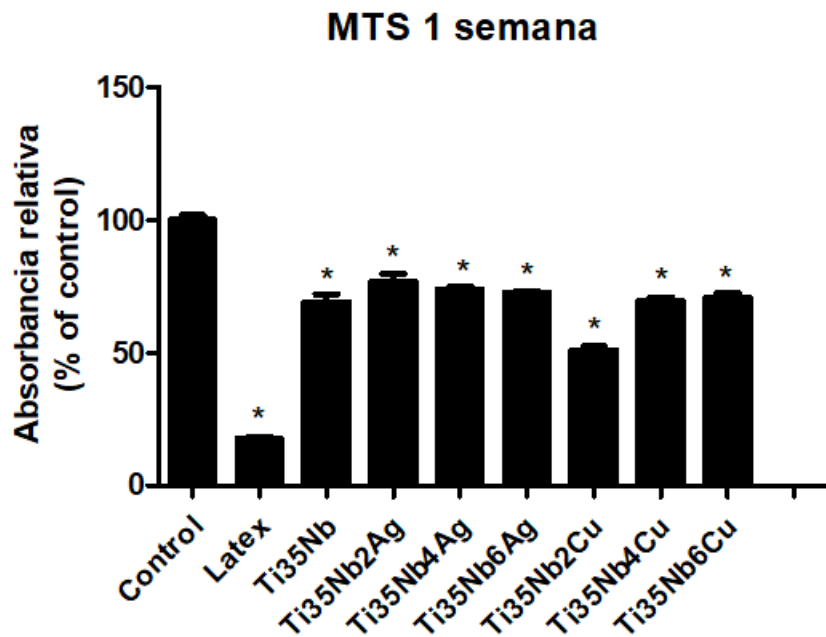


Figura 66. Gráfico de barras que representa la absorbancia relativa de cada medio condicionado tras el test MTS de 1 semana con respecto al control, además de si existen diferencias estadísticamente significativas entre las medias de cada grupo con respecto al control.

En la figura 65 puede observarse que cada uno de los medios condicionados durante 24h presenta diferencias estadísticamente significativas en sus medias con respecto al medio de control, lo que significa que todas las aleaciones influyen, en este caso, en detrimento del crecimiento celular.

Si nos fijamos en la figura 66, cada uno de los medios condicionados durante 1 semana también presenta diferencias estadísticamente significativas con respecto al medio de control, por lo que cada una de ellas influye de forma negativa sobre el crecimiento celular con respecto a las condiciones del medio de control.

La diferencia de absorbancia entre las aleaciones según se añade Cu o Ag con respecto a la aleación Ti35Nb es muy pequeña, siendo en algunos casos superior. La única aleación que presenta una absorbancia notablemente menor que la aleación Ti35Nb es la aleación Ti35Nb2Cu para el ensayo MTS de 1 semana. Si comparamos los valores de absorbancia para nuestras aleaciones con los que obtiene García en su trabajo con aleaciones Ti6Al4V de fabricación aditiva, podemos concluir un peor comportamiento de nuestras aleaciones para este ensayo de citotoxicidad, ya que la autora indica una absorbancia mayor para su aleación que para el control [69].

Se puede confirmar que todas las aleaciones presentan un peor comportamiento que un medio de control para un crecimiento celular.

Para los resultados de los ensayos de adhesión y proliferación se obtuvieron gráficos de la misma tipología que los de las figuras 67 y 68, los cuales representan el número de células por mm² obtenido para cada aleación normalizado por el número de células por mm² obtenido en el control. También se representa en estos gráficos si existen diferencias significativas entre los valores medios de número de células por mm² obtenidos para cada aleación con respecto el control.

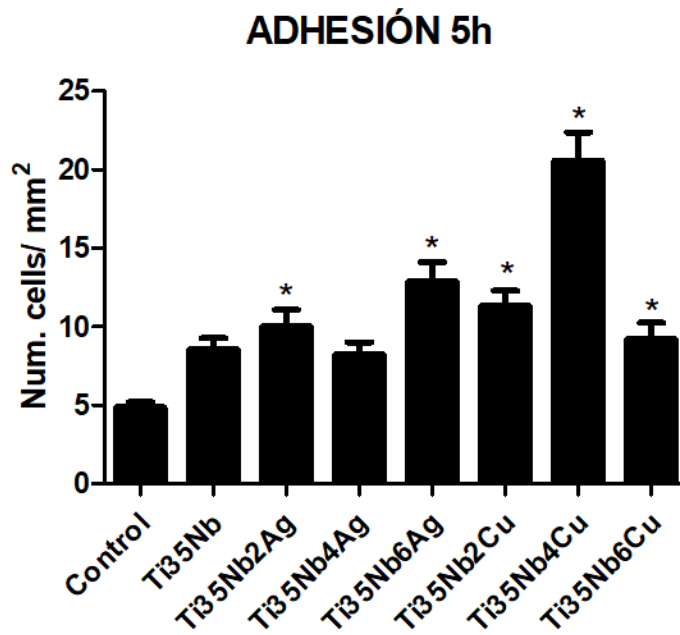


Figura 67. Gráfico de barras que representa el número de células por mm² de cada aleación en el ensayo de adhesión con respecto al control, además de si existen diferencias estadísticamente significativas entre las medias de cada grupo con respecto al control.

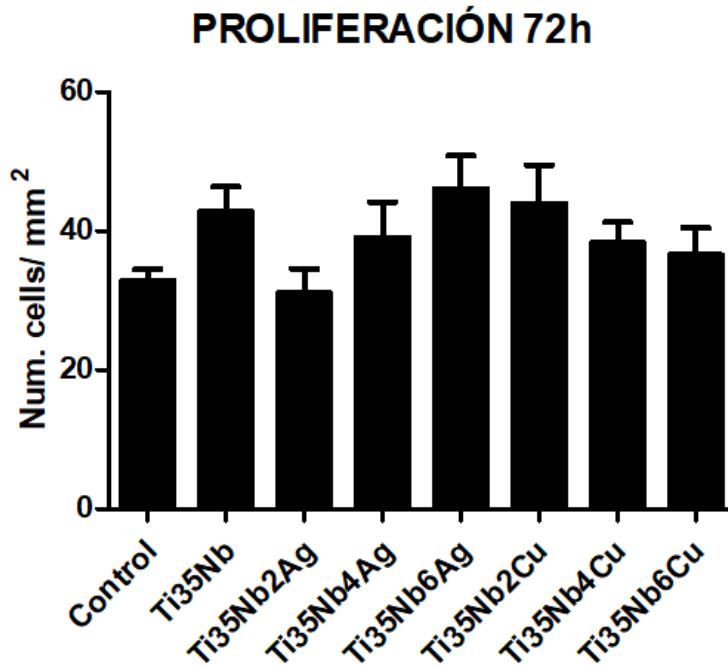


Figura 68. Gráfico de barras que representa el número de células por mm² de cada aleación en el ensayo de proliferación con respecto al control, además de si existen diferencias estadísticamente significativas entre las medias de cada grupo con respecto al control.

En el gráfico de la figura 67 podemos observar que existen diferencias estadísticamente significativas entre todas las aleaciones y el control menos en dos casos: la aleación Ti35Nb y la aleación Ti35Nb4Ag. Se aprecia un incremento general del número de células por mm^2 con respecto al control. En la aleación Ti35Nb4Cu, este valor es sobre 4 veces superior al del control. Es posible que este aumento del número de células por unidad de superficie con respecto al control se deba a la porosidad que presentan nuestras aleaciones, la cual aumenta la superficie efectiva para el crecimiento celular.

La figura 68 nos indica que no existen diferencias estadísticamente significativas entre ninguna aleación y el control.

Si comparamos estos resultados con los obtenidos por García para aleaciones Ti6Al4V de fabricación aditiva, podemos observar un número de células adheridas por unidad de superficie de nuestras aleaciones del orden de 5 veces mayor para el ensayo de adhesión, y de 10 veces mayor para el ensayo de proliferación [69].

Estos resultados indican que la superficie de nuestras aleaciones es más que adecuada para el crecimiento celular, contrastando este hecho con los resultados obtenidos en los ensayos de citotoxicidad.

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos para el desarrollo y estudio de las propiedades de las aleaciones Ti35Nb, Ti35NbXCu y Ti35NbXAg nos permiten extraer las siguientes conclusiones:

El proceso para la obtención de las aleaciones ha sido adecuado. Tanto el aumento de la presión de compactación como el ciclo de sinterización utilizado han propiciado una mejor difusión de Nb en la aleación y han evitado una sublimación del Cu y Ag, como se ha podido demostrar mediante los análisis EDS de microscopía electrónica. El aspecto a mejorar es la alta porosidad obtenida para las aleaciones Ti35NbXAg y la aleación control Ti35Nb, la cual podría intentar mejorarse variando algún parámetro del proceso de conformación de las muestras.

Respecto a las propiedades mecánicas, se ha comprobado que todas las aleaciones son válidas para su empleo como biomateriales destinados a implantes. El módulo elástico de las aleaciones es en promedio de 85 GPa para las aleaciones Ti35NbXCu y de 69 GPa para las aleaciones Ti35NbXAg. Estos valores se encuentran a medio camino entre la aleación Ti6Al4V (115 GPa) y aleaciones β comerciales como el Ti35Nb7Zr5Ta (55 GPa). La resistencia máxima a flexión, en torno a los 400 MPa, y la dureza, sobre los 130 HV, son valores que encuentran muy por debajo de los que presenta la aleación Ti6Al4V, con una resistencia máxima de 1500 MPa y una dureza de 300 HV. Aun así, las características mecánicas de las aleaciones son suficientes para ser utilizadas como sustitutos óseos. Las aleaciones Ti35NbXAg presentan unas mejores propiedades mecánicas que las aleaciones Ti35NbXCu, presentando un menor módulo elástico y una mayor tensión máxima de rotura a flexión. La adición de Cu aumenta el módulo elástico y la dureza, y disminuye la tensión de rotura de las aleaciones, pudiendo concluir que la adición de Cu empeora las características mecánicas de las aleaciones. Sin embargo, la adición de Ag disminuye el módulo elástico, lo cual resulta beneficioso para reducir el fenómeno de apantallamiento de tensiones, aunque también disminuye la tensión de rotura.

La fase predominante en la microestructura de las aleaciones es la fase β , pero existe un porcentaje relevante de fase α , en torno al 18-19% dependiendo de la aleación. Esta fase α se acumula principalmente en borde de grano, aunque también en forma de acículas en el interior de los granos β equiaxiales. Esta fase α limita el crecimiento de los granos β , y su acumulación en borde de grano aumenta la fragilidad de la aleación. Además, la presencia de fase α empeora también la resistencia a corrosión de las aleaciones de Ti, por lo que sería de gran interés encontrar la manera de reducir la formación de esta fase α en la medida de lo posible y llegar al objetivo de obtener aleaciones compuestas íntegramente por fase β .

Los resultados del ensayo de liberación de iones nos indican que se produce una liberación unitaria de Ti y Nb mucho más elevada (más de 10 veces mayor) que de Cu y Ag en las aleaciones. En las aleaciones Ti35NbXAg se ha obtenido una liberación de Ag nula, lo cual resultaría en una actividad antibacteriana inexistente.

Se ha comprobado que las aleaciones poseen una buena resistencia a corrosión, semejante a diferentes aleaciones mencionadas en la bibliografía, presentando como característica más importante una baja velocidad de corrosión. Las aleaciones Ti35NbXAg presentan un comportamiento

menos noble que las aleaciones Ti35NbXCu y la aleación Ti35Nb, siendo la aleación Ti35Nb4Ag la única que presenta características de resistencia a corrosión más similares a éstas. Sin tener en cuenta la excepción de la aleación Ti35Nb4Ag, la resistencia a corrosión empeora para las aleaciones según aumenta el contenido en Ag. Lo mismo sucede si se aumenta el contenido en Cu.

Es fundamental repetir el ensayo de liberación de iones en el futuro, con el fin de comprobar si existe o no liberación de iones de Ag de las aleaciones en saliva artificial, puesto que en los ensayos electroquímicos las aleaciones con Ag muestran una mayor velocidad de corrosión.

Los resultados de los ensayos biológicos nos indican, en primer lugar, que todas nuestras aleaciones son relevantemente citotóxicas, según los análisis estadísticos, puesto que la absorbancia no alcanza el 80% de la obtenida en el control. Sin embargo, los ensayos de adhesión muestran un crecimiento celular significativamente mayor en las muestras de las aleaciones que en el medio de control, mientras que los ensayos de proliferación indican un crecimiento celular parejo de las aleaciones con el control. Se puede concluir que, aunque existe un cierto nivel de citotoxicidad, lo cual es lógico debido a la presencia de Cu y Ag en las aleaciones, esto no impiden la adhesión y proliferación de nuevas células en su superficie.

Finalmente, podemos concluir que las aleaciones Ti35NbXAg presentan unas propiedades mecánicas superiores a las aleaciones Ti35NbXCu, y estas últimas poseen una mejor resistencia a corrosión que las primeras.

CAPÍTULO 8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Y. Li, C. Yang, H. Zhao, S. Qu, X. Li, & Y. Li. "New developments of Ti-based alloys for biomedical applications". *Materials*, vol. 7(3), pp. 1709–1800, 2014.
- [2] J. Temenoff & A. Mikos. "Biomaterials: The Intersection of Biology and Materials Science". Pearson/Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ, USA, pp. 235–258, 2008.
- [3] T. Hanawa. "Recent development of new alloys for biomedical use". *Mater. Sci. Forum*, vol. 512, pp. 243–248, 2006.
- [4] C. Leyens & M. Peters. "Titanium and Titanium Alloys". Köln, Germany, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [5] W. Österle, D. Klaffke, M. Griepentrog, U. Gross, I. Kranz, & C. Knabe, "Potential of wear resistant coatings on Ti-6Al-4V for artificial hip joint bearing surfaces". *Wear*, vol. 264(7-8), pp. 505–517, 2008.
- [6] K. Swierkot, P. Lottholz, L. Flores-de-jacoby, & R. Mengel, "Success, and Survival of Implants", *Journal of Periodontology*, pp. 1213–1225, 2012.
- [7] A. Amigó. "Influencia de las adiciones de Fe en las aleaciones de Ti-Nb-Ta obtenidas mediante tecnología de polvos, para aplicaciones biomédicas". Ph.D, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España, 2017.
- [8] J. Liu, X. Zhang, H. Wang, F. Li, M. Li, K. Yang & E. Zhang. "The antibacterial properties and biocompatibility of a Ti-Cu sintered alloy for biomedical application". *Biomed. Materials*, vol. 9, nº2.
- [9] V. Noronha, A. Paula, G. Durán, A. Galembeck, K. Cogo-Müller, M. Franz-Montan & N. Durán. "Silver nanoparticles in dentistry". *Denetal Materials*, vol. 33, pp. 1110–1126, 2017.
- [10] H. Sibus, V. Güther, O. Roidl, F. Habashi & H. U. Wolf. "Titanium, Titanium Alloys, and Titanium Compounds". *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000.
- [11] I. J. Polmear. "6 - Titanium Alloys". *Light Alloys (Fourth Edition)*, Butterworth-Heinemann, pp. 299-365, 2005.
- [12] Xu, L. "Metastable Beta Titanium Alloys: Tuning Their Beta Phase Stability and Low-Temperature Martensitic Transformation". M.S. Thesis, Delft University of Technology, Delft, Holanda, 2015.
- [13] F. H. Froes. "Titanium: Physical Metallurgy Processing and Applications". Edited by F.H Froes. ASM International, 2015.
- [14] H. A. McKellop *et al.* "In vivo wear of titanium-alloy hip prostheses". *The Journal of bone and joint surgery. American volume*, vol. 72(4), pp. 512-517, 1990.
- [15] J.Y. Rho, T.Y. Tsui, G.M. Pharr. "Elastic properties of human cortical and trabecular lamellar bone measured by nanoindentation". *Biomaterials*, vol. 18, pp. 1325–1330, 1997.
- [16] F.G. Evans. "Mechanical properties and histology of cortical bone from younger and older men". *Anat. Rec.* vol. 185, pp. 1–11, 1976.

- [17] M. Ding, M. Dalstra, C. Danielsen, J. Kabel, I. Hvid, F. Linde. "Age variations in the properties of human tibial trabecular bone". *J. Bone J. Surg.* 1997, vol. 79, pp. 995–1002.
- [18] F. Wataria, A. Yokoyama, M. Omorib, T. Hiraic, H. Kondoa, M. Uoa, & T. Kawasakia. "Biocompatibility of materials and development to functionally graded implant for bio-medical application". *Compos. Sci. Technology*, vol. 64, pp. 893–908, 2004.
- [19] N.J. Hallab, S. Anderson, T. Stafford, T. Glant, & J.J. Jacobs. "Lymphocyte responses in patients with total hip arthroplasty". *Journal of Orthopaedic Research*, vol. 23, pp. 384–391, 2005.
- [20] W. Zhang, Y. Liu, H. Wu, M. Song, T. Zhang, X. Lan, & T. Yao. "Elastic modulus of phases in Ti–Mo alloys", *Materials Characterization*, vol. 106, pp. 302–307, 2015.
- [21] L. Xu, S. Xiao, J. Tian, & Y. Chen. "Microstructure, mechanical properties and dry wear resistance of β type Ti–15Mo–xNb alloys for biomedical applications". *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 23(3), pp. 692–698, 2013.
- [22] M.B. Nasab, M.R. Hassan. "Metallic Biomaterials of Knee and Hip - A Review" *Trends Biomater. Artif. Organs*, vol. 24, pp. 69-82, 2010.
- [23] M. Niinomi, M. Nakai, & J. Hieda. "Development of new metallic alloys for biomedical applications". *Acta Biomaterialia*, vol. 8(11), pp. 3888-3903, 2012.
- [24] D. Mareci, R. Chelariu, D. Gordin, G. Ungureanu, & T. Gloriant. "Comparative corrosion study of Ti–Ta alloys for dental applications", *Acta Biomaterialia*, vol. 5(9), pp. 3625–3639, 2009.
- [25] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, & A.K. Gogia. "Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—A review". *Progress in Materials Science*, vol. 54, pp. 397–425, 2009.
- [26] I. Thibon, D. Ansel, T. Gloriant, "Interdiffusion in Beta-Ti-Zr binary alloys". *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 470, pp. 127-133.
- [27] M. Niinomi, T. Akahori, S. Katsura, K. Yamauchi, M. Ogawa. "Mechanical characteristics and microstructure of drawn wire of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr for biomedical applications". *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 27, pp. 154-161, 2007.
- [28] A.K. Mishra, J.A. Davidson, R.A. Poggie, P. Kovacs, T.J. Fitzgerald. "Mechanical and tribological properties and biocompatibility of diffusion hardened Ti-13Nb-13Zr - a new titanium alloy for surgical implants". *Medical Applications of Titanium and its Alloys*, ASTM International, New York, 1996, pp. 96-116.
- [29] V. Brailovski, S. Prokoshkin, M. Gauthier, K. Inaekyan, S. Dubinskiy, M. Petrzhek, M. Filonov. "Bulk and porous metastable beta Ti-Nb-Zr (Ta) alloys for biomedical applications". *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.* vol. 31, pp. 643-657, 2011.
- [30] H. Matsumoto, S. Watanabe, & S. Hanada. "Strengthening of low Young's modulus beta Ti-Nb-Sn alloys by thermomechanical processing". *Materials & Processes for Medical Devices Conference*. Boston, Ma, USA, 2006.
- [31] M.A. Lopez-Heredia, J. Sohiera, C. Gaillard, S. Quillard, M. Dorget, P. Layrolle. "Rapid prototyped porous titanium coated with calcium phosphate as a scaffold for bone tissue engineering". *Biomaterials*, vol. 29, pp. 2608-2615, 2008.

- [32] C.E. Wen, Y. Yamada, K. Shimojima, Y. Sakaguchi, Y. Chino, H. Hosokawa, M. Mabuchi. "Novel titanium foam for bone tissue engineering". *J. Mater. Res.* vol. 17, pp. 2633-2639, 2002.
- [33] R.G. Zhang, V.L. Acoff. "Processing sheet materials by accumulative roll bonding and reaction annealing from Ti/Al/Nb elemental foils". *Mater Sci. Eng. A*, vol. 463, pp. 67-73, 2007.
- [34] M.J. Torkamany et al. "Combination of laser keyhole and conduction welding: Dissimilar laser welding of niobium and Ti-6Al-4V". *Optics and Lasers in Engineering*, vol. 79, pp. 9-15, 2016.
- [35] C. M. Lee, C. P. Ju, & J. H. C. Lin. "Structure - property relationship of cast Ti - Nb alloys". *Journal of Oral Rehabilitation*, vol. 29, pp. 314-322, 2002.
- [36] Y. Mantani, M. Tajima. "Phase transformation of quenched martensite by aging in Ti-Nb alloys". *Materials Science and Engineering A*, vol. 438-440, pp.315-319, 2006.
- [37] L.L. Changa, Y.D. Wangb, Y.Ren. "In-situ investigation of stress-induced martensitic transformation in Ti-Nb binary alloys with low Young's modulus". *Materials Science and Engineering: A*, vol. 651, pp. 442-448.
- [38] G. De Bastiani, R. Aldegheri, L. Renzi Brivio. "The treatment of fractures with a dynamic axial fixator". *J. Bone Joint Surg. Br.* vol. 66, pp. 538-545, 1984.
- [39] K. Churl Chun, K. M. Kim, C. H. Chun. "Infection Following Total Knee Arthroplasty". *Knee Surg. Relat. Res.* vol. 25(3), pp. 93-99, 2013.
- [40] Y. Chang, H., Huang, C., Lai, J.Hsu, T.Shieh, A. Wu, C. Chen. "Analyses of Antibacterial Activity and Cell Compatibility of Titanium Coated with a Zr-C-N Film" (2013). *PLoS ONE*, vol. 8(2).
- [41] A. Leonhardt, G. Dahlen. "Effect of titanium on selected oral bacterial species in vitro". *Eur J Oral Sci*, vol. 7, pp. 103-382, 1995.
- [42] M. Yoshinari, Y. Oda, T. Kato, K. Okuda, A. Hirayama. "Influence of surface modifications to titanium on oral bacterial adhesion in vitro". *J Biomed Mater Res*, vol.94, pp. 52-388, 2000.
- [43] R. J. Dick, J. A. Wray, and H. N. Johnston. "A literature and technology search on the bacteriostatic and sanitizing properties of copper and copper alloy surfaces". Battelle Columbus Laboratories, Columbus, OH, 1973.
- [44] M. Bosetti, A. Masse, E. Tobin, & M. Cannas. "Silver coated materials for external fixation devices: in vitro biocompatibility and genotoxicity". *Biomaterials*, vol. 23, pp. 887-892, 2002.
- [45] E. Zhang, F. Li, H. Wang, J. Liu, C. Wang, M. Li, K. Yang. "A new antibacterial titanium-copper sintered alloy: Preparation and antibacterial property". *Materials Science and Engineering: C*, vol. 33(7), pp. 4280-4287, 2013.
- [46] X. Wanga, H. Dongb, J. Liuc, G. Qina, D. Chend, E. Zhanga. "In vivo antibacterial property of Ti-Cu sintered alloy implant". *Materials Science and Engineering, C*, 2019.
- [47] M. Chen, E. Zhang, & L. Zhang. "Microstructure, mechanical properties, bio-corrosion properties and antibacterial properties of Ti - Ag sintered alloys". *Materials Science & Engineering C*, vol. 62, pp. 350-360, 2016.

- [48] X. Liu, C. Chen, H. Zhang, A. Tian, J. You, L. Wu, Z. Lei, X. Li, X. Bai, S. Chen. "Biocompatibility evaluation of antibacterial Ti–Ag alloys with nanotubular coatings". *International Journal of Nanomedicine*, vol. 14, pp. 457-468, 2019.
- [49] R. J. C. McLean, A. A. Hussain, M. Sayer, P. J. Vincent, D. J. Hughes, T. J. N. Smith. "Antibacterial activity of multilayer silver–copper surface films on catheter material". *Canadian Journal of Microbiology*, vol. 39(9), pp. 895–899, 1993.
- [50] W.-L. Du, S. Niu, Y.-L. Xu, Z.-R. Xu, C.-L. Fan. "Antibacterial activity of chitosan tripolyphosphate nanoparticles loaded with various metal ions". *Carbohydrate Polymers*, vol. 75(3), pp. 385-389, 2019.
- [51] D.R. Santos, V.A.R. Dos Henriques, C.A.A. Cairo, & M.D.S. Pereira. "Production of a low young modulus titanium alloy by powder metallurgy". *Materials Research*, vol. 8(4), pp. 439–442, 2005.
- [52] F.H. Froes y D. Eylon. *Inter. Mater. Rev.* vol. 35 (3), pp. 162-182, 1990.
- [53] D. Padilla. "Evaluación del efecto de la adición de plata en aleaciones Ti35Nb obtenidas mediante pulvimetalúrgica convencional, por su efecto antibacteriano". TFG, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España, 2018.
- [54] D. Landolt. "Corrosion and Surface chemistry of metals". EFPL Press, Lausanne, Suiza, 2007.
- [55] A. Dalmau, V. Guiñón, F. Devesa, V. Amigó, A. Igual. "Influence of fabrication process on electrochemical and surface properties of Ti-6Al-4V alloy for medical applications". *Electrochimica Acta*, vol. 95, pp. 102-111, 2013.
- [56] M. Niinomi. "Mechanical properties of biomedical titanium alloys". *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 243, pp. 231-236, 1998.
- [57] Y. L. Zhou, M. Niinomi. "Microstructures and mechanical properties of Ti-50 mass% Ta alloy for biomedical applications". *J. Alloy. Compd.* 2008, vol. 466, pp. 535–542.
- [58] Kuroda, D.; Niinomi, M.; Morinaga, M.; Kato, Y.; Yashiro, T. Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials. *Mater. Sci. Eng. A* 1998, 243, 244–249.
- [59] S. Nobuhito, M. Niinomi et al. "Effects of alloying elements on elastic modulus of Ti-Nb-Ta-Zr system alloy for biomedical applications". *Mater. Sci. Forum*, vol. 449–452, pp. 1269–1272, 2004.
- [60] L.C. Zhang et al. "Manufacture by selective laser melting and mechanical behavior of a biomedical Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy". *Scr. Mater.* Vol. 65, pp. 21–24, 2011.
- [61] C.R.M. Afonso, G.T. Aleixo, A.J. Ramirez, & R. Caram. "Influence of cooling rate on microstructure of Ti–Nb alloy for orthopedic implants", *Mat. Science and Engineering C*, vol. 27(4), pp. 908–913, 2007.
- [62] I.H. Oh, N. Nomura et al. "Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering". *Scr. Mater.* Vol. 49, pp. 1197–1202, 2003.
- [63] L. Bolzoni, L. et al. "Mechanical behaviour of pressed and sintered titanium alloys obtained from master alloy addition powders", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 15, pp. 33–45, 2012.

- [64] A. Cremasco, P. N. Andrade, R. J. Contieri, E.S.N. Lopes, C. R. M. Afonso, & R. Caram. "Correlations between aging heat treatment, ω phase precipitation and mechanical properties of a cast Ti–Nb alloy". *Materials & Design*, vol. 32(4), pp. 2387–2390, 2011.
- [65] E.S.N. Lopes, A. Cremasco, C.R.M. Afonso, & R. Caram. 'Effects of double aging heat treatment on the microstructure, Vickers hardness and elastic modulus of Ti–Nb alloys". *Materials Characterization*, vol. 62(7), pp. 673–680, 2011.
- [66] A. Karayan et al. "Corrosion behavior of Ti – Ta – Nb alloys in simulated physiological media". *Materials Letters*, vol. 62(12–13), pp. 1843– 1845, 2008.
- [67] J. Navarro Laboulais, A. Amigó Mata, V. Amigó Borrás, A. Igual Muñoz. "Electrochemical characterization and passivation behaviour of new betatitanium alloys (Ti35Nb10Ta-xFe)". *Electrochimica Acta*, vol. 227, pp. 410–418, 2017.
- [68] R. Chelariu et al. "Metastable beta Ti-Nb-Mo alloys with improved corrosion resistance in saline solution". *Electrochimica Acta*, vol.137, pp. 280–289, 2014.
- [69] A. García. "Aplicación biomédica del Ti-6Al-4V obtenido por fabricación aditiva". TFM, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España, 2018.

DOCUMENTO 2

PRESUPUESTO

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Cuadro de precios de personal.	99
Tabla 2. Cuadro de precios de materiales, utillajes y equipo.	99
Tabla 3. Cuadro de precios de maquinaria.	100
Tabla 4. Presupuesto para la planificación del proyecto, revisión bibliográfica y formación necesaria.	101
Tabla 5. Presupuesto para el conformado de las aleaciones.	102
Tabla 6. Presupuesto para caracterización mecánica de las aleaciones.	103
Tabla 7. Presupuesto para la caracterización microestructural de las aleaciones.	103
Tabla 8. Presupuesto para el estudio de liberación de iones de las aleaciones.	104
Tabla 9. Presupuesto para el estudio de la resistencia a corrosión de las aleaciones.	105
Tabla 10. Presupuesto para los estudios biológicos.	106
Tabla 11. Presupuesto para la redacción del proyecto.	107
Tabla 12. Suma de presupuestos parciales, presupuesto de ejecución material y presupuesto de ejecución por contrata.	108

CAPÍTULO 1. PRESUPUESTO

1.1. Coste de personal

Tabla 1. Cuadro de precios de personal.

CUADRO DE PRECIOS MANO DE OBRA		
Nº	Concepto	Precio
1	Catedrático de Universidad (Director)	51,8€/h
2	Titular de Escuela Universitario (Ingeniero)	31,0€/h
3	Ayudante doctor (Técnico)	23,4€/h

1.2. Coste de materiales, utillajes y equipo.

Para el cálculo de las amortizaciones de los equipos y materiales se ha utilizado la ecuación 16:

$$Amortización = \frac{Precio\ de\ compra}{Horas\ de\ uso\ al\ año * Años\ de\ vida\ útil} \quad (16)$$

Tabla 2. Cuadro de precios de materiales, utillajes y equipo.

CUADRO DE PRECIOS DE MATERIALES, UTILLAJE, EQUIPO					
Nº	Concepto	Precio	Cantidad mínima a comprar	Fact. Amortización	Precio/ud
1	Polvos titanio AEE	105,00 €	454,00 g		231,28 €/kg
2	Polvos niobio AEE	382,00 €	454,00 g		841,41 €/kg
3	Polvos cobre Alfa Aesar	63,30 €	100,00 g		633,00 €/kg
4	Polvos plata Alfa Aesar	51,20 €	10,00 g		5.120,00 €/kg
5	Bolas de acero inoxidable	25,00 €	25 u		1,00 €/u
6	Parafilm	38,00 €	38 m		1 €/m
7	Esterato de zinc	2,50 €	1,000 g		2,50 €/kg
8	Matriz flotante 30x12mm	3.200,00 €	1 u	0,000151515	0,48 €/h
9	Calibre RS Components	210,00 €	1 u	0,000151515	0,03 €/h
10	Balanza Kern PFB 300	380,00 €	1 u	0,000151515	0,06 €/h
11	Balanza de precisión KERN 770	1.200,00 €	1 u	0,000151515	0,18 €/h
12	Montaje Arquímedes	680,00 €	1 u	0,000151515	0,10 €/h
13	Disco de corte de SiO ₂	30,00 €	1 u	0,000909091	30,00 €/u
14	Resina TransOptic Buehler	86,13 €	2.300 g		37,45 €/kg
15	Lijas de SiC Struers	9,00 €	3 u		3,00 €/u
16	Paño MD Largo Struers	30,00 €	1 u	0,001818182	0,05 €/h
17	Suspensión de diamante de 9µm	240,00 €	90 mL		2.666,67 €/L
18	Paño MD Chem Struers	30,00 €	1 u	0,001818182	0,05 €/h
19	Suspensión de sílice coloidal de 0,05µm con un 10% en volumen de agua	200,00 €	450 mL		444,44 €/L
20	Resina Conductora Multifast Struers	320,00 €	7.000,00 g		45,71 €/kg
21	Electrodo Ag/AgCl Metrohm AUTOLAB	640,00 €	1 u	0,00030303	0,19 €/h
22	Contraelectrodo Platino Radiometer Analy	450,00 €	1 u	0,00030303	0,14 €/h
23	Termopar	300,00 €	1 u	0,00030303	0,09 €/h

24	Lámpara halógena	50,00 €	1 u	3,03E-04	0,02 €/h
25	Electrolito NaCl 1M	5,00 €	1.000 mL		5,00 €/L
26	Disolución Acetona-etanol	2,00 €	200 mL		10,00 €/L
27	Saliva Artificial	3,00 €	500 mL		6,00 €/L
28	Laca de uñas	3,00 €	100 mL		30,00 €/L
29	Línea celular MG63 ATCC	450,00 €	1 u		450,00 €/u
30	MEM GIBCO	22,40 €	1.000 mL		22,40 €/L
31	FBS GIBCO	3,00 €	1.000 mL		3,00 €/L
32	Penicilina-Estreptomicina GIBCO	13,00 €	1.000 mL		13,00 €/L
33	L-Glutamina GIBCO	9,85 €	1.000 mL		9,85 €/L
34	Piruvato Euroclone	8,56 €	1.000 mL		8,56 €/L
35	Aminoácidos no esenciales GIBCO	14,76 €	1.000 mL		14,76 €/L
36	PBS Euroclone	14,85 €	1.000 mL		14,85 €/L
37	Tripsina GIBCO	12,23 €	1.000 mL		12,23 €/L
38	Placas Euroclone 96 pocillos	3,10 €	1 u		3,10 €/u
39	Portaobjetos Millicell EZ SLIDE	1,96 €	1 u		1,96 €/u
40	Frascos T25 SPL Life Sciences	1,00 €	1 u		1,00 €/u
41	Pipetas Pasteur Euroclone	0,20 €	1 u		0,20 €/u
42	Eosina	111,00 €	1.000 mL		111,00 €/L
43	DAPI	77,00 €	1.000 mL		77,00 €/L
44	Bolsas para esterilización Sigma Medical Supplies Corp 6 Blue	55,00 €	200 u		0,28 €/u
45	Glutaraldehido GIBCO	233,00 €	1.000 mL		233,00 €/L

1.3. Coste de maquinaria

Al igual que para el apartado anterior, las amortizaciones de la maquinaria se han calculado mediante la ecuación 16.

Tabla 3. Cuadro de precios de maquinaria.

CUADRO DE PRECIOS DE MAQUINARIA					
Nº	Denominación de la maquinaria	Precio	Cantidad	Fact. Amortización	Precio/h
1	Equipo de difracción láser Mastersizer 2000 con accesorio Hydro 2000SM	38.000,00 €	1 u	1,14E-04	4,32 €/h
2	Microscopio Electronico de Barrido de emisión de campo con cañón de iones focalizados (FIB) ZEISS modelo AURIGA Compact	325.000,00 €	1 u	1,14E-04	36,93 €/h
3	Máquina de guantes Jacomex	1.200,00 €	1 u	1,14E-04	0,14 €/h
4	Túrbula Bioengineering modelo inversina 2L	6.800,00 €	1 u	1,14E-04	0,77 €/h
5	Prensa hidráulica Instron modelo 1343	48.000,00 €	1 u	1,14E-04	5,45 €/h
6	Horno tubular de alto vacío CARBOLITE HVT 15-75-450	66.000,00 €	1 u	1,14E-04	7,50 €/h
7	Equipo Sonelastic	5.580,00 €	1 u	1,14E-04	0,63 €/h
8	Máquina universal de ensayos Shimadzu Autograph AG-100kN Xplus	49.980,00 €	1 u	1,14E-04	5,68 €/h
9	Cortadora Accutom-10 Struers	18.500,00 €	1 u	1,14E-04	2,10 €/h
10	Embutidora CitoPress 1	13.280,00 €	1 u	1,14E-04	1,51 €/h
11	Lijadora LaboPol 25	11.500,00 €	1 u	1,14E-04	1,31 €/h
12	Equipo de ultrasonidos Elmasonic S30H de ELMA	1.825,00 €	1 u	1,14E-04	0,21 €/h
13	Pulidora automática LaboPol 5 de Stuers	18.320,00 €	1 u	1,14E-04	2,08 €/h
14	Equipo D2 PHASER de Bruker	118.000,00 €	1 u	1,14E-04	13,41 €/h

15	Potenciostato Metrohm AUTOLAB modelo PGSTAT204	14.980,00 €	1 u	1,14E-04	1,70 €/h
16	Estufa Selecta modelo 2000207	3.200,00 €	1 u	5,00E-05	0,16 €/h
17	Equipo de ICP-OES Varian-715ES	140.000,00 €	1 u	1,14E-04	15,91 €/h
18	Microscopio Óptico NIKON modelo LV100	60.000,00 €	1 u	9,62E-05	5,77 €/h
19	Durómetro Centaur HD9-45	4.500,00 €	1 u	1,14E-04	0,51 €/h
20	Cabina de flujo laminar Scanlaf Mars Safety Class 2	22.560,00 €	1 u	5,00E-05	1,13 €/h
21	Incubador ESCO CellCulture	15.500,00 €	1 u	5,00E-05	0,78 €/h
22	Baño termodinámico Lan Technics Thcenc	2.250,00 €	1 u	5,00E-05	0,11 €/h
23	Contador de células EVE Automatic Cell Counter	3.500,00 €	1 u	1,14E-04	0,40 €/h
24	Espectrofotómetro VICTOR Nivo	28.000,00 €	1 u	1,14E-04	3,18 €/h
25	Microscopio de fluorescencia Leica DFC340 FX	32.750,00 €	1 u	1,14E-04	3,72 €/h
26	Autoclave IconClave B-D	1.900,00 €	1 u	1,14E-04	0,22 €/h

1.4. Presupuesto descompuesto por fases.

Tabla 4. Presupuesto para la planificación del proyecto, revisión bibliográfica y formación necesaria.

1. Planificación del proyecto, revisión bibliográfica y formación			
CONCEPTO	COSTE/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL
1.1. Discusión de la planificación del proyecto			
<i>Personal</i>			
Catedrático/a de Universidad (Director)	51,80 €/h	10,00 h	518,00 €
Titular de Universidad (Ingeniero)	31,00 €/h	10,00 h	310,00 €
		SUBTOTAL 1	828,00 €
1.2. Revisión bibliográfica			
<i>Personal</i>			
Titular de Universidad (Ingeniero)	31,00 €/h	30,00 h	930,00 €
		SUBTOTAL 2	930,00 €
1.3. Formación (Software, Maquinaria, etc.)			
<i>Personal</i>			
Titular de Universidad (Ingeniero)	31,00 €/h	5,00 h	155,00 €
Ayudante Doctor (Técnico)	23,40 €/h	5,00 h	117,00 €
		SUBTOTAL 3	272,00 €
		TOTAL	2.030,00 €

Tabla 5. Presupuesto para el conformado de las aleaciones.

2. Conformado de las aleaciones mediante técnicas convencionales de pulvimetalurgia			
CONCEPTO	COSTE/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL
2.1. Elección y caracterización de polvos			
<i>Materiales, Utillajes, Equipo</i>			
Polvos titanio AEE	231,28 €/kg	2,000 g	0,46 €
Polvos niobio AEE	841,41 €/kg	2,000 g	1,68 €
Polvos plata Alfa Aesar	5.120,00 €/kg	2,000 g	10,24 €
Polvos cobre Alfa Aesar	633,00 €/kg	2,000 g	1,27 €
Balanza Kern PFB 300	0,06 €/h	1,00 h	0,06 €
<i>Maquinaria</i>			
Equipo de difracción láser Mastersizer 2000 con accesorio Hydro 2000SM	4,32 €/h	1,00 h	4,32 €
Microscopio Electronico de Barrido de emisión de campo con cañón de iones focalizados (FIB) ZEISS modelo AURIGA Compact	36,93 €/h	1,00 h	36,93 €
<i>Personal</i>			
Ayudante doctor (Técnico)	23,40 €/h	3,00 h	70,20 €
SUBTOTAL 1			125,16 €
2.2. Mezcla elemental de polvos y homogenización			
<i>Materiales, Utillajes, Equipo</i>			
Polvos titanio AEE	231,28 €/kg	231,400 g	53,52 €
Polvos niobio AEE	841,41 €/kg	131,600 g	110,73 €
Polvos plata Alfa Aesar	5.120,00 €/kg	6,524 g	33,40 €
Polvos cobre Alfa Aesar	633,00 €/kg	6,505 g	4,12 €
Bolas de acero inoxidable	1,00 €/u	21 u	21,00 €
Parafilm	1,00 €/m	0,20 m	0,20 €
Balanza Kern PFB 300	0,06 €/h	2,00 h	0,12 €
<i>Maquinaria</i>			
Máquina de guantes Jacomex	0,14 €/h	1,25 h	0,17 €
Túrbula Bioengineering modelo inversina 2L	0,77 €/h	0,75 h	0,58 €
<i>Personal</i>			
Ayudante doctor (Técnico)	23,40 €/h	4,00 h	93,60 €
SUBTOTAL 2			317,43 €
2.3. Compactación y caracterización de las muestras en verde			
<i>Materiales, Utillajes, Equipo</i>			
Esterato de zinc	2,50 €/kg	10,000 g	0,03 €
Matriz flotante 30x12mm	0,48 €/h	5,00 h	2,42 €
Balanza Kern PFB 300	0,06 €/h	0,50 h	0,03 €
Calibre RS Components	0,03 €/h	0,50 h	0,02 €
<i>Maquinaria</i>			
Prensa hidráulica Instron modelo 1343	5,45 €/h	5,00 h	27,27 €
<i>Personal</i>			
Ayudante doctor (Técnico)	23,40 €/h	6,00 h	140,40 €
SUBTOTAL 3			170,17 €
2.4. Sinterización y caracterización de los productos			
<i>Materiales, Utillajes, Equipo</i>			
Balanza de precisión KERN 770	0,18 €/h	3,00 h	0,55 €
Montaje Arquímedes	0,10 €/h	1,00 h	0,10 €
<i>Maquinaria</i>			
Horno tubular de alto vacío CARBOLITE HVT 15-75-450	7,50 €/h	16,00 h	120,00 €
<i>Personal</i>			
Ayudante doctor (Técnico)	23,40 €/h	5,00 h	117,00 €
SUBTOTAL 4			237,65 €
TOTAL			850,41 €

Tabla 6. Presupuesto para caracterización mecánica de las aleaciones.

3. Caracterización mecánica de las aleaciones			
CONCEPTO	COSTE/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL
3.1. Obtención del módulo elástico mediante técnica de excitación por impulso			
<i>Maquinaria</i>			
Equipo Sonelastic	0,63 €/h	4,00 h	2,54 €
<i>Personal</i>			
Ayudante doctor (Técnico)	23,40 €/h	4,00 h	93,60 €
SUBTOTAL 1			96,14 €
3.2. Ensayos de flexión a tres puntos			
<i>Maquinaria</i>			
Máquina universal de ensayos Shimadzu Autograph AG-100kN Xplus	5,68 €/h	6,00 h	34,08 €
<i>Personal</i>			
Ayudante doctor (Técnico)	23,40 €/h	6,00 h	140,40 €
SUBTOTAL 2			174,48 €
3.3. Ensayos de microtracción			
<i>Materiales, Utillajes, Equipo</i>			
Lijas de SiC Struers	3,00 €/u	3 u	9,00 €
<i>Maquinaria</i>			
Durómetro Centaur HD9-45	0,51 €/h	1,00 h	0,51 €
<i>Personal</i>			
Ayudante doctor (Técnico)	23,40 €/h	1,50 h	35,10 €
SUBTOTAL 3			44,61 €
TOTAL			315,23 €

Tabla 7. Presupuesto para la caracterización microestructural de las aleaciones.

4. Caracterización microestructural de las muestras			
CONCEPTO	COSTE/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL
4.1. Preparación metalográfica de las muestras			
<i>Materiales, Utillajes, Equipo</i>			
Lijas de SiC Struers	3,00 €/u	3 u	9,00 €
Paño MD Largo Struers	0,05 €/h	0,75 h	0,04 €
Suspensión de diamante de 9µm	2.666,67 €/L	0,01 L	13,33 €
Paño MD Chem Struers	0,05 €/h	0,75 h	0,04 €
Suspensión de sílice coloidal de 0,05µm con un 10% en volumen de agua	444,44 €/L	0,02 L	8,89 €
Resina Conductora Multifast Struers	45,71 €/kg	35,00 g	1,60 €
Resina TransOptic Buehler	37,45 €/kg	35,00 g	1,31 €
Disco de corte de SiO ₂ Struers	30,00 €/u	1 u	30,00 €
<i>Maquinaria</i>			
Embutidora CitoPress 1	1,51 €/h	3,50 h	5,28 €
Lijadora LaboPol 25	1,31 €/h	0,50 h	0,65 €
Equipo de ultrasonidos Elmasonic S30H de ELMA	0,21 €/h	1,50 h	0,31 €
Pulidora automática LaboPol 5 de Struers	2,08 €/h	1,50 h	3,12 €
Cortadora Accutom-10 Struers	2,10 €/h	2,50 h	5,26 €
<i>Personal</i>			
Ayudante doctor (Técnico)	23,40 €/h	9,50 h	222,30 €
SUBTOTAL 1			301,14 €

4.2. Estudio de la porosidad y la superficie mediante microscopía óptica (MO)			
<i>Maquinaria</i>			
Microscopio Óptico NIKON modelo LV100	5,77 €/h	2,00 h	11,54 €
<i>Personal</i>			
Ayudante doctor (Técnico)	23,40 €/h	2,00 h	46,80 €
SUBTOTAL 2			58,34 €
4.3. Determinación de las fases mediante difracción de rayos X			
<i>Maquinaria</i>			
Equipo D2 PHASER de Bruker	13,41 €/h	28,00 h	375,45 €
<i>Personal</i>			
Ayudante doctor (Técnico)	23,40 €/h	3,00 h	70,20 €
SUBTOTAL 3			445,65 €
4.4. Caracterización microestructural de las aleaciones mediante SEM			
<i>Maquinaria</i>			
Microscopio Electronico de Barrido de emisión de campo con cañón de iones focalizados (FIB) ZEISS modelo AURIGA Compact	36,93 €/h	5,00 h	184,66 €
<i>Personal</i>			
Ayudante doctor (Técnico)	23,40 €/h	5,00 h	117,00 €
SUBTOTAL 4			301,66 €
TOTAL			1.106,79 €

Tabla 8. Presupuesto para el estudio de liberación de iones de las aleaciones.

5. Estudio de liberación de iones			
CONCEPTO	COSTE/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL
5.1. Preparación metalográfica de las muestras			
<i>Materiales, Utillajes, Equipo</i>			
Lijas de SiC Struers	3,00 €/u	3 u	9,00 €
Paño MD Largo Struers	0,05 €/h	1,00 h	0,05 €
Suspensión de diamante de 9µm	2.666,67 €/L	0,01 L	20,00 €
Paño MD Chem Struers	0,05 €/h	1,00 h	0,05 €
Suspensión de sílice coloidal de 0,05µm con un 10% en volumen de agua	444,44 €/L	0,03 L	13,33 €
Resina TransOptic Buehler	37,45 €/kg	100,00 g	3,74 €
<i>Maquinaria</i>			
Embutidora CitoPress 1	1,51 €/h	5,00 h	7,55 €
Lijadora LaboPol 25	1,31 €/h	1,00 h	1,31 €
Equipo de ultrasonidos Elmasonic S30H de ELMA	0,21 €/h	2,50 h	0,52 €
Pulidora automática LaboPol 5 de Struers	2,08 €/h	2,00 h	4,16 €
<i>Personal</i>			
Ayudante doctor (Técnico)	23,40 €/h	10,50 h	245,70 €
SUBTOTAL 1			305,42 €

5.2. Incubación de las muestras en saliva artificial			
<i>Materiales, Utillajes, Equipo</i>			
Saliva Artificial	6,00 €/L	2,00 L	12,00 €
Laca de uñas	30,00 €/L	0,03 L	0,90 €
Calibre RS Components	0,03 €/h	0,75 h	0,02 €
Balanza Kern PFB 300	0,06 €/h	1,50 h	0,09 €
<i>Maquinaria</i>			
Estufa Selecta modelo 2000207	0,16 €/h	730,00 h	116,80 €
<i>Personal</i>			
Ayudante doctor (Técnico)	23,40 €/h	4,00 h	93,60 €
SUBTOTAL 2			223,41 €
5.3. Análisis de la cantidad de iones liberados tras la incubación			
<i>Maquinaria</i>			
Equipo de ICP-OES Varian-715ES	15,91 €/h	1,00 h	15,91 €
<i>Personal</i>			
Ayudante doctor (Técnico)	23,40 €/h	1,00 h	23,40 €
SUBTOTAL 3			39,31 €
5.4. Estudio microestructural de las muestras sometidas al ensayo de liberación de iones			
<i>Maquinaria</i>			
Microscopio Electronico de Barrido de emisión de campo con cañón de iones focalizados (FIB) ZEISS modelo AURIGA Compact	36,93 €/h	3,00 h	110,80 €
<i>Personal</i>			
Ayudante doctor (Técnico)	23,40 €/h	3,00 h	70,20 €
SUBTOTAL 4			181,00 €
TOTAL			749,14 €

Tabla 9. Presupuesto para el estudio de la resistencia a corrosión de las aleaciones.

6. Estudio de resistencia a corrosión			
CONCEPTO	COSTE/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL
6.1. Preparación metalográfica de las muestras			
<i>Materiales, Utillajes, Equipo</i>			
Lijas de SiC Struers	3,00 €/u	3 u	9,00 €
Paño MD Largo Struers	0,05 €/h	0,75 h	0,04 €
Suspensión de diamante de 9µm	2.666,67 €/L	0,01 L	13,33 €
Paño MD Chem Struers	0,05 €/h	0,75 h	0,04 €
Suspensión de sílice coloidal de 0,05µm con un 10% en volumen de agua oxigenada	444,44 €/L	0,02 L	8,89 €
Resina TransOptic Buehler	37,45 €/kg	70,00 g	2,62 €
<i>Maquinaria</i>			
Embutidora CitoPress 1	1,51 €/h	2,50 h	3,77 €
Lijadora LaboPol 25	1,31 €/h	0,75 h	0,98 €
Equipo de ultrasonidos Elmasonic S30H de ELMA	0,21 €/h	2,75 h	0,57 €
Pulidora automática LaboPol 5 de Struers	2,08 €/h	1,50 h	3,12 €
<i>Personal</i>			
Ayudante doctor (Técnico)	23,40 €/h	7,50 h	175,50 €
SUBTOTAL 1			217,87 €

6.2. Ensayos de corrosión electroquímica				
<i>Materiales, Utillajes, Equipo</i>				
Electrodo Ag/AgCl Metrohm AUTOLAB	0,19 €/h	28,00 h		5,43 €
Contraelectrodo Platino Radiometer Analytica	0,14 €/h	28,00 h		3,82 €
Termopar	0,09 €/h	28,00 h		2,55 €
Lámpara halógena	0,02 €/h	28,00 h		0,42 €
Electrolito NaCl 1M	5,00 €/L	3,00 L		15,00 €
Disolución Acetona-etanol	10,00 €/L	0,20 L		2,00 €
<i>Maquinaria</i>				
Potenciostato Metrohm AUTOLAB modelo PGSTAT204	1,70 €/h	28,00 h		47,66 €
<i>Personal</i>				
Ayudante doctor (Técnico)	23,40 €/h	28,00 h		655,20 €
			SUBTOTAL 2	732,08 €
			TOTAL	949,95 €

Tabla 10. Presupuesto para los estudios biológicos

7. Estudios biológicos			
CONCEPTO	COSTE/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL
7.1. Preparación de las muestras			
<i>Materiales, Utillajes, Equipo</i>			
Disco de corte de SiO ₂	30,00 €/u	1 u	30,00 €
Lijas de SiC Struers	3,00 €/u	3 u	9,00 €
Bolsas para esterilización Sigma Medical Supplies Corp 6 Blue	0,28 €/u	70 u	19,25 €
<i>Maquinaria</i>			
Cortadora Accutom-10 Struers	2,10 €/h	10,00 h	21,02 €
Equipo de ultrasonidos Elmasonic S30H de ELMA	0,21 €/h	1,00 h	0,21 €
Autoclave IconClave B-D	0,22 €/h	3,00 h	0,65 €
<i>Personal</i>			
Ayudante doctor (Técnico)	23,40 €/h	14,00 h	327,60 €
			SUBTOTAL 1
			407,73 €
7.2. Cultivo celular, condicionamiento de medios, levantamiento y extracción celular			
<i>Materiales, Utillajes, Equipo</i>			
Línea celular MG63 ATCC	450,00 €/u	1 u	450,00 €
MEM GIBCO	22,40 €/L	1,00 L	22,40 €
FBS GIBCO	3,00 €/L	0,50 L	1,50 €
Penicilina-Estreptomicina GIBCO	13,00 €/L	0,10 L	1,30 €
L-Glutamina GIBCO	9,85 €/L	0,10 L	0,99 €
Piruvato Euroclone	8,56 €/L	0,10 L	0,86 €
Aminoácidos no esenciales GIBCO	14,76 €/L	0,10 L	1,48 €
PBS Euroclone	14,85 €/L	1,00 L	14,85 €
Tripsina GIBCO	12,23 €/L	0,20 L	2,45 €
Frascos T25 SPL Life Sciences	1,00 €/u	2 u	2,00 €
Pipetas Pasteur Euroclone	0,20 €/u	60 u	12,00 €
<i>Maquinaria</i>			
Cabina de flujo laminar Scanlaf Mars Safety Class 2	1,13 €/h	10,00 h	11,28 €
Incubador ESCO CellCulture	0,78 €/h	200,00 h	155,00 €
Baño termodinámico Lan Technics	0,11 €/h	200,00 h	22,50 €
Contador de células EVE Automatic Cell Counter	0,40 €/h	0,50 h	0,20 €
<i>Personal</i>			
Ayudante doctor (Técnico)	23,40 €/h	11,00 h	257,40 €
			SUBTOTAL 2
			956,19 €

7.3. Ensayos de citotoxicidad			
<i>Materiales, Utillajes, Equipo</i>			
PBS Euroclone	14,85 €/L	1,00 L	14,85 €
Pipetas Pasteur Euroclone	0,20 €/u	5 u	1,00 €
Placas Euroclone 96 pocillos	3,10 €/u	2 u	6,20 €
<i>Maquinaria</i>			
Espectrofotómetro VICTOR Nivo	3,18 €/h	0,50 h	1,59 €
<i>Personal</i>			
Ayudante doctor (Técnico)	23,40 €/h	8,00 h	187,20 €
SUBTOTAL 3			210,84 €
7.4. Ensayos de adhesión y proliferación			
<i>Materiales, Utillajes, Equipo</i>			
PBS Euroclone	14,85 €/L	1,00 L	14,85 €
Pipetas Pasteur Euroclone	0,20 €/u	5 u	1,00 €
Eosina	111,00 €/L	0,01 L	1,11 €
DAPI	77,00 €/L	0,01 L	0,77 €
Portaobjetos Milicell EZ SLIDE	1,96 €/u	4 u	7,84 €
Glutaraldehido GIBCO	233,00 €/L	0,01 L	2,33 €
<i>Maquinaria</i>			
Microscopio de fluorescencia Leica DFC340 FX	3,72 €/h	8,00 h	29,77 €
<i>Personal</i>			
Ayudante doctor (Técnico)	23,40 €/h	12,00 h	280,80 €
SUBTOTAL 4			338,47 €
TOTAL			1.913,23 €

Tabla 11. Presupuesto para la redacción del proyecto

8. Redacción del proyecto			
CONCEPTO	COSTE/UD	CANTIDAD	COSTE TOTAL
8.1. Redacción de la memoria			
<i>Personal</i>			
Titular de Universidad (Ingeniero)	31,00 €/h	252,00 h	7.812,00 €
SUBTOTAL 1			7.812,00 €
8.2. Revisión de la memoria			
<i>Personal</i>			
Catedrático/a de Universidad (Director)	51,80 €/h	20,00 h	1.036,00 €
Titular de Universidad (Ingeniero)	31,00 €/h	20,00 h	620,00 €
SUBTOTAL 2			1.656,00 €
TOTAL			9.468,00 €

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

Tabla 12. Suma de presupuestos parciales, presupuesto de ejecución material y presupuesto de ejecución por contrata.

CONCEPTO	COSTE TOTAL
1. Planificación del proyecto, revisión bibliográfica y formación	2.030,00 €
2. Conformado de las aleaciones mediante técnicas convencionales de pulvimetalurgia	850,41 €
3. Caracterización mecánica de las aleaciones	315,23 €
4. Caracterización microestructural de las aleaciones	1.106,79 €
5. Estudio de liberación de iones	749,14 €
6. Estudio de resistencia a corrosión	949,95 €
7. Estudios biológicos	1.913,23 €
8. Redacción del proyecto	9.468,00 €
Presupuesto de ejecución material	17.382,75 €
GASTOS GENERALES (13%)	2.259,76 €
BENEFICIO INDUSTRIAL (6%)	1.042,96 €
Suma	20.685,47 €
I.V.A (21%)	4.343,95 €
Presupuesto de ejecución por contrata	25.029,42 €

El presupuesto de ejecución por contrata asciende a la cantidad de **VEINTICINCO MIL VEINTINUEVE EUROS Y CUARENTA Y DOS CÉNTIMOS**