
Comportamiento en servicio de aleaciones de Titanio obtenidas por pulvimetalurgia



GRADO EN INGENIERÍA MECÁNICA

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID



Universidad de Valladolid

AUTOR

Fernando Serrano Santamaría

TUTOR

García Cabezón, Cristina
Blanco Val, Maria Yolanca

Departamento:
CMeIM/EGI/ICGF/IM/IPF
Valladolid, Junio 2018



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES





ABSTRACT Y KEYWORDS

Con este trabajo fin de grado se busca conocer el comportamiento en servicio de la aleación Ti6Al4V pulvimetalurgico para usos biomédicos e industriales, sometidos a atmósferas más agresivas. Trataremos de conocer sus principales características mecánicas y microestructurales, así como su comportamiento especialmente frente a la corrosión. Estudiaremos el comportamiento que tiene a la corrosión con una serie de recubrimientos de polipirrol y nanopartículas, y cuál será la mejor técnica de deposición de estos recubrimientos.

Keywords:

Aleaciones; Biomateriales; Titanio; Pulvimetalurgia; Corrosión.



AGRADECIMIENTOS

Lo primero agradecer a mi tutora de proyecto Cristina, su gran implicación en este trabajo. Su ayuda y guía que me ha servido para estar hoy aquí, así como su paciencia durante todos estos meses.

A mi familia por supuesto. Mis padres Salva y Mauri que siempre me han apoyado de forma incondicional a lo largo de esta gran aventura, y me han proporcionado siempre todo lo que me ha hecho falta. A mis hermanos Rocío y Ángel, que me han dado todos esos sabios consejos con su experiencia, y siempre han estado ahí en los malos momentos.

Como no a todos esos amigos que he hecho en esta magnífica etapa. Compañeros de Universidad, de residencia, deportes, etc. Con los que he compartido el día a día, viviendo grandes experiencias, fabricando recuerdos inolvidables y superando los momentos más difíciles.

Gracias a todos ellos, por sentirme privilegiado de lo que he tenido y tengo, por hacer que esta etapa que ya acaba haya podido ser una de las mayores aventuras, y sin lugar a duda una etapa que jamás olvidare.

Gracias.



ÍNDICE

1.INTRODUCCIÓN.....	9
1.1 Enunciado	9
1.2 Objetivos	9
1.3 justificación del proyecto.....	10
2. BASES TEORICAS.....	12
2.1 Caracterización básica del Titanio.....	12
2.1.1. Historia.....	12
2.1.2. Características principales.....	12
2.1.3. Proceso de fabricación.....	20
2.1.4. Aplicación biomédica.....	24
2.1.5. Aplicación industrial.....	25
2.2 Corrosión.....	26
2.2.1 Principio.....	26
2.2.2 Tipos de corrosión.....	27
2.2.3 Ensayos de corrosión.....	31
2.3 Protección frente a corrosión.....	37
2.3.1 Polímeros conductores.....	38
2.3.2 Métodos de deposición.....	40
2.3.3 Nanopartículas de Ag.....	41
3. PROCESO EXPERIMENTAL.....	43
3.1 Materiales.....	43
3.2 Preparación Probetas.....	46
3.2.1 Corte.....	46
3.2.2 Empastillado.....	48
3.2.3 Lijado y Taladrado.....	49
3.2.4 Desbastado y Pulido.....	49



3.3 Caracterización del Material.....	52
3.3.1 Caracterización microestructural.....	52
3.3.2 Caracterización mecánica.....	55
3.4 Ensayos de corrosión.....	59
3.4.1 Espectroscopía de impedancias.....	60
3.4.2 Ensayos de potencial a circuito abierto.....	61
3.4.3 Polarización anódica	62
3.5 Recubrimientos.....	63
3.5.1 Generación recubrimientos de Polipirrol.....	63
3.5.2 Generación recubrimientos de Polipirrol con Nanopartículas...67	
4. RESULTADOS.....	69
4.1 Caracterización Material.....	69
4.1.1 Caracterización microestructural.....	69
4.1.2 Caracterización mecánica.....	81
4.2 Comportamiento en Servicio. Corrosión.....	85
4.2.1 Espectroscopía de Impedancias.....	85
4.2.2 Ensayos Electroquímicos de Corrosión.....	98
4.3. Mejora del comportamiento frente a corrosión.....	104
4.3.1 Recubrimientos de Polipirrol.....	104
4.3.2 Recubrimientos de Polipirrol y Nanopartículas de Plata.....	113
5. CONCLUSIONES.....	123
6. BIBLIOGRAFÍA.....	125





1. INTRODUCCIÓN

1.1 ENUNCIADO

En este trabajo fin de grado analizaremos diferentes muestras de aleación Ti6Al4V (Pulvimetalúgico), suministradas por la Universidad Politécnica de Valencia, para analizar su comportamiento frente a la corrosión, tanto en medio ácido como en medio fisiológico. En segundo lugar, trataremos de mejorar su comportamiento en servicio y para ello, llevaremos a cabo la realización de diferentes métodos de protección, como el uso de recubrimientos con polipirrol y nanopartículas de plata y analizaremos su efecto en el proceso corrosivo.

Estas aleaciones, así como sus modificaciones con recubrimientos están pensadas con una doble finalidad. Por una parte aplicaciones biomédicas, y en segundo lugar aplicaciones industriales en medios altamente corrosivos.

1.2 OBJETIVOS

El objetivo principal del presente proyecto será caracterizar desde el punto de vista electroquímico el comportamiento corrosivo de la aleación Ti6Al4V, obtenida por pulvimetalurgia, sin recubrimientos y con recubrimientos, estos últimos realizados con el fin de mejorar el comportamiento en servicio del material estudiado.

Se pretende analizar a su vez, la posible influencia del diferente grado de porosidad de las probetas sobre la corrosión. La caracterización de su resistencia a la corrosión la haremos mediante dos técnicas fundamentalmente; ensayos de espectroscopía de impedancias, ensayos electroquímicos a circuito abierto y polarización anódica.

Los ensayos de impedancias los utilizaremos en una primera fase para caracterizar el material de partida con los que analizaremos el comportamiento de la aleación en diferentes medios. Además, estudiaremos la evolución del material con el tiempo al estar en contacto con el medio.

Los ensayos electroquímicos de corrosión los realizaremos sobre dos medios. El primero será un medio fisiológico, que simulará a los fluidos corporales, y el segundo un medio ácido de cloruros, para ambientes más agresivos que simulan condiciones de servicio industriales.



Caracterizaremos estructuralmente las diferentes probetas, para conocer su grado de porosidad, su microestructura, densidad, análisis composicional, etc. Para ello utilizaremos microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM con EDX), y difracción de Rayos X. También llevaremos a cabo una caracterización mecánica mediante el análisis del módulo elástico por ultrasonidos y ensayos mecánicos de macro-dureza y micro-dureza.

Para mejorar el comportamiento frente a la corrosión de nuestro material, propondremos la realización de recubrimientos utilizando distintas técnicas de deposición. Analizaremos cada muestra con dos recubrimientos, como son el polipirrol, y polipirrol con nanopartículas de Ag, y veremos cuál es la que mejor se adapta a las condiciones anteriormente descritas en los dos medios de estudio. Utilizaremos dos técnicas de electrodeposición, para comprobar cuál es la que nos ofrece recubrimientos más estables y de mejor comportamiento frente a la corrosión

El objetivo final, por tanto, será conocer y conseguir mejorar todavía más el presumible buen comportamiento de la aleación de titanio en estudio, tanto en ambientes biológicos, como a ambientes industriales altamente agresivos.

1.3 JUSTIFICACIÓN PROYECTO

El incremento de la esperanza de vida junto con el incremento de la población hace que cada vez sea más habitual el empleo de prótesis biomédicas, que sustituyan a los huesos, al sufrir este algún tipo de lesión a lo largo de su vida.

Los principales inconvenientes que se deben salvar para una prótesis biomédica, es que esta no sea nociva para la salud, no sea corrosiva ante medios ácidos y facilite la creación de tejido a su alrededor, así como ofrecer una buena resistencia mecánica y de desgaste, ya que puede tener grandes solicitudes mecánicas, al ser sustituto del hueso.

La elección Ti6Al4V se ha hecho en base a los conocimientos previos de similitud de propiedades mecánicas con los huesos humanos, tanto de modulo elástico (característica esencial), como de dureza. La disminución del módulo elástico que supone el titanio poroso hace que se aproxime más al del hueso, y los problemas de acumulación de tensiones se minimicen.

Los recubrimientos se harán con Polipirrol, un polímero semiconductor. La elección de este polímero se ha basado en antiguos proyectos, que demostraron que dicho material era el que mejor se comportaba en cuanto al proceso de electrodeposición sobre materiales pulvimetalúrgicos, en relación con otros polímeros semiconductores como la polianilina o el PEDOT.



La elección del proceso de conformado por pulvimetalurgia, hará que se favorezca la oseointegración. La incapacidad de la superficie del implante para integrarse con el hueso adyacente y con otros tejidos puede implicar una pérdida del implante. Los materiales con una superficie más porosa son esenciales para integrar el implante al hueso adyacente. Los compuestos de la superficie y la rugosidad juegan un papel importante en el desarrollo de una buena oseointegración y favorecen el crecimiento de tejido a su alrededor. Por el contrario, este tipo de proceso de conformado favorece más el deterioro por corrosión, al ser el material poroso tenemos una mayor superficie de contacto con el medio y empeora el comportamiento frente a la corrosión.

Los ensayos de corrosión se realizarán en dos medios, uno fisiológico (Phosphate Buffer Saline, PBS), y un medio ácido con cloruros (H_2SO_4+NaCl). La elección de PBS permite caracterizar el comportamiento electroquímico del material con una disolución muy similar a la que realmente estará en contacto con la prótesis metálica dentro del organismo, pues es una disolución fisiológica tipo. Con el medio ácido conseguiremos ver como se comportaría nuestro material en medios más agresivos, como entornos industriales, pensando también en otras aplicaciones industriales



2. BASES TEÓRICAS

2.1 CARACTERIZACIÓN BÁSICA DEL TITANIO

2.1.1 Historia

El Titanio es el noveno elemento más abundante de la Tierra, aunque su extracción es bastante problemática, lo que le convierte en un material económicamente poco viable. El titanio se encuentra en números rocas ígneas, como el rutilo o la ilmenita. Fue Descubierto por William Gregor en 1791, y fue de la ilmenita donde se halló el óxido del nuevo metal. En 1765, M.H.Klaproth redescubrió este material del rutilo, y fue el que le dio el nombre de Titanio. Durante mucho tiempo no se consiguió una muestra pura de este material, hasta el 1910, cuando M.A Hunter calentó una mezcla de sodio y $TiCl_4$, reduciendo este cloruro y dejando la muestra de metal pura. Años más tarde se utilizó los principios de este proceso para obtener en cantidades más grande el metal. La reducción del cloruro se hacía a través de magnesio molido en una atmosfera inerte de argón para evitar la oxidación. [1]

2.1.2 Características Principales

Propiedades Físicas

El Titanio es un elemento de transición, como el Ni, Co, Fe, es decir su capa de valencia está incompleta, y esto permite que forme soluciones sólidas con muchos elementos sustitucionales. Es un material ligero, con una densidad la mitad que la del Fe, y el doble que la de Al. Su mayor virtud es la gran relación resistencia-densidad, es decir, muy buena resistencia específica.

Otra gran ventaja del Titanio es su alto punto de fusión $1668^{\circ}C$. Es por ello, por lo que es un material muy utilizado en condiciones de trabajo a altas temperaturas como turbinas, fuselajes etc, ya que además posee una escasa dilatación térmica. Por lo que tenemos un material que soporta grandes solicitudes mecánicas y térmicas con tolerancias muy pequeñas, perfecto para estas aplicaciones. El titanio presenta bajos coeficientes de conductividad, es 30 veces menos conductivo que el cobre, aunque aleado con el Nb hace que este sea un superconductor.

Respecto a sus propiedades magnéticas, es ligeramente atraído por campos magnéticos, tiene una susceptibilidad pequeña. Se puede considerar un material paramagnético (permeabilidad magnética similar a la del vacío).

El Titanio es un elemento alotrópico, pues puede formar más de una estructura cristalina. A bajas temperaturas, el Titanio se encuentra formando una estructura hexagonal o HCC (hexagonal close packed), comúnmente conocida como α . Por encima de los 882.5 °C se transforma en una estructura cúbica o BCC (body centred cubic), también conocida como β . En la Figura 1 se muestra la estructura α y β . [2][3]

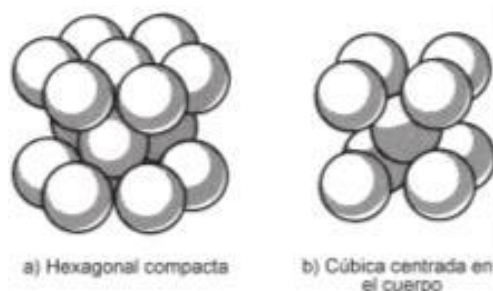


Figura 1: Estructura HCC (α) y BCC(β) titanio

Los elementos aleantes que tenga el compuesto, hará que se establezca más una u otra fase. En nuestro caso tenemos una aleación con aluminio y vanadio, que luego veremos cómo nos estabilizan estas fases.

La alta afinidad del titanio con el oxígeno hace que se tenga que trabajar en condiciones de vacío o atmósfera controlada para su procesado, ello encarece mucho el proceso, convirtiéndolo en un metal de aplicación muy específica debido a su coste. En la figura 2 podemos ver las principales características frente a otros metales. [3]

	Ti	Fe	Ni	Al
Melting Temperature (°C)	1670	1538	1455	660
Allotropic Transformation (°C)	β $\xrightarrow{882}$ α	γ $\xrightarrow{912}$ α	-	-
Crystal Structure	bcc \rightarrow hex	fcc \rightarrow bcc	fcc	fcc
Room Temperature E (GPa)	115	215	200	72
Yield Stress Level (MPa)	1000	1000	1000	500
Density (g/cm ³)	4.5	7.9	8.9	2.7
Comparative Corrosion Resistance	Very High	Low	Medium	High
Comparative Reactivity with Oxygen	Very High	Low	Low	High
Comparative Price of Metal	Very High	Low	High	Medium

Figura 2: Principales características frente a Fe, Ni, Al



Propiedades Químicas

El titanio puede formar soluciones sólidas y compuestos, formando tanto enlaces metálicos, iónicos y/o covalentes. El titanio puro es blanco y lustroso, y presenta una excelente protección frente a la corrosión debido a la formación de una capa pasiva de óxido, TiO_2 , muy delgada, pero de gran resistencia, muy superior a la del aluminio. Se oxida de forma muy rápida en presencia de oxígeno, nitrógeno o hidrógeno. Como vemos su resistencia a la corrosión es excelente en casi cualquier medio, salvo en medios reductores que hagan disolver su capa protectora. También es susceptible de experimentar procesos de corrosión localizada.

Debido a su alto potencial electronegativo no forma pares galvánicos con otros aleantes, (salvo con metales nobles), por lo que la corrosión no se verá acelerada con la mayoría de combinaciones con otros materiales metálicos. Los compuestos formados en su disolución no son tóxicos, característica indispensable para las aplicaciones biomédicas, así como la buena relación de formación de tejido fibroso a su alrededor, es decir, tiene una buena biocompatibilidad.

Su reactividad aumenta mucho con la temperatura. A partir de los $700^{\circ}C$ los gases se pueden difundir en la red cristalina. El titanio metal se inflama a $1200^{\circ}C$, con una incandescencia muy brillante. El polvo de titanio es además explosivo. [1]

Propiedades Mecánicas

Las propiedades mecánicas dependen en gran medida de su grado de pureza, para titanio puro de grado 1 las propiedades son las mostradas en la tabla 1:

Propiedades	Valor
Resistencia	240 Mpa
Límite elástico	170 Mpa
Alargamiento	50%
Dureza	70 HRb; 85 HV

Tabla 1: Propiedades mecánicas Ti c.p

Como vemos la resistencia y su límite elástico son bajos, pero se pueden aumentar mucho con la aleación de otros elementos, adición de elementos intersticiales, que disminuyendo su plasticidad y aumentando el límite elástico nos permiten conseguir materiales mucho más resistentes mecánicamente.



El titanio es susceptible de tratamientos térmicos debido a su estructura alotrópica, lo que nos da un gran abanico de posibilidades, así como también es susceptible de endurecimiento por acritud, vía deformación plástica. Como se mencionó anteriormente, el titanio a altas temperatura tiene gran afinidad por la disolución intersticial de O, H, Ni, C, creando unas variaciones en las propiedades mecánicas del titanio muy notables, como se muestra en la figura 3:

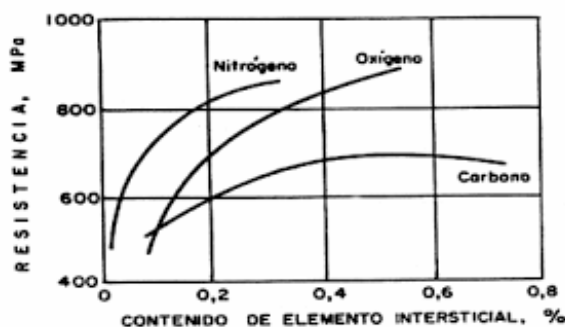


Figura 3: Influencia contenido intersticial en titanio

Prueba de todo ello es que una muestra de titanio grado 4 (99% pureza), nos da una variación muy grande de propiedad y características mecánicas, tabla 2, con respecto a las observadas para Ti c.p, tabla 2.

Propiedades	Valor
Resistencia	550 Mpa
Límite elástico	4800 Mpa
Alargamiento	15%
Dureza	70 HRb; 85 HV

Tabla 2: Propiedades Ti grado 4

Por esto se definen varios grados de pureza, en función de la cantidad de estos elementos. Todas ellas son aleaciones ELI (Extra Low Interstitials), que por otra parte son garantía de una baja toxicidad para su utilidad médica. [1]

Efectos de los aleantes

Como ya se comentó el Titanio es un elemento alotrópico que puede presentar dos estructuras cristalinas (fases) distintas, una estructura HCC (α) estable a temperatura ambiente, y a 882 °C una estructura BCC (β) inestable a temperaturas inferiores. Esta temperatura mínima a la que es estable la fase β se denomina temperatura β -transus.



Dependiendo de los aleantes que se utilicen, estos aumentarán o disminuirán esta temperatura, con lo que estabilizarán una u otra fase, pudiéndolos clasificar en:

- Estabilizadores α : Al, O, N, C
- Estabilizadores β : Mo, W, Va, Nb, Cu, Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Si
- Elementos neutros: Zr y Sn

Al existir este cambio alotrópico, tenemos para estas aleaciones la capacidad de realizar transformaciones totales mediante tratamientos térmicos. Esto nos ofrece la posibilidad de obtener aleaciones de tipo α , β , ó α/β . Dentro de las α/β tenemos las casi- α , y las casi- β .

Además, en el caso de las aleaciones α/β , es posible en función de un enfriamiento rápido, descomponer la fase β en otras fases martensíticas, denominadas así por la similitud con los aceros, tipo α' o α'' , diagrama mostrado en la figura 4.

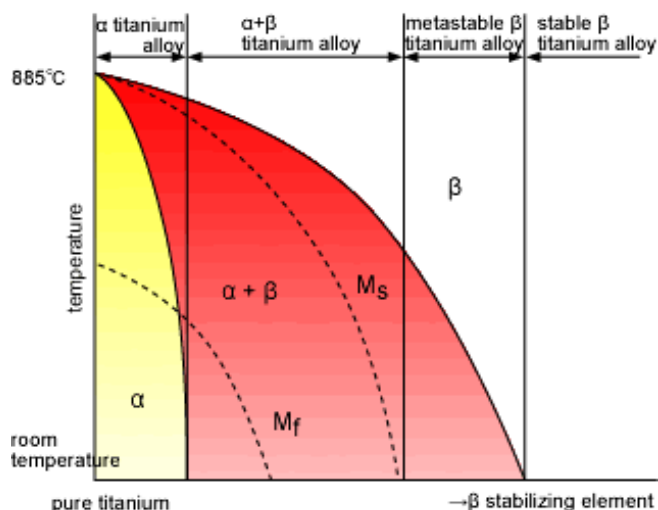


Figura 4: Diagrama titanio

La división mostrada por la temperatura M_s (inicio de martensita), nos marca dependiendo si esta está por encima o por debajo de la temperatura ambiente, si se mantiene la fase β retenida, o si por el contrario esta da lugar a martensita con estructura hexagonal (α'), más fase β . En el caso en que la temperatura este entre M_s y M_f , se formará una estructura mixta de α' o α'' lenticular junto con β retenida. La estructura α'' tiene una estructura ortorrómbica cristalina y no presenta interés industrial. [2][3]

Las aleaciones tipo α

Comprenden al Ti puro y aleaciones que contengan únicamente elementos estabilizadores de la fase α y/o neutros, que permite mantener esta fase estable a temperatura ambiente. Los aleantes que estabilizan α son lo que hacen que suba la temperatura para la que es estable dicha fase, es decir, aumenta la temperatura β -transus. En nuestro presente estudio nuestra aleación Ti6Al4V, figura 5, como vemos tiene estabilizador α , el Al, el cual presenta buena solubilidad en α y β , así como buenas propiedades a la oxidación en altas temperaturas y protección frente a corrosión.

Las aleaciones tipo α tienen una mayor resistencia mecánica dando a su vez una mayor fragilidad. Estos aleantes se disuelven en el titanio por sustitución. Dependiendo de la cantidad de aleantes, elementos intersticiales que tenga nuestro titanio, nuestro grado 1, 2 etc cambiara, obteniendo una mayor resistencia mecánica, y por contra mayor fragilidad. La estructura α es cristalina, más compacta y densa, presentando anisotropía.

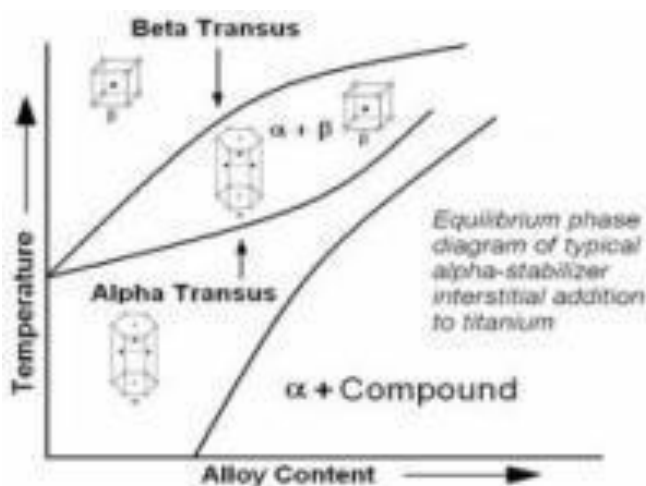


Figura 5: Diagrama fase para Ti6Al4V

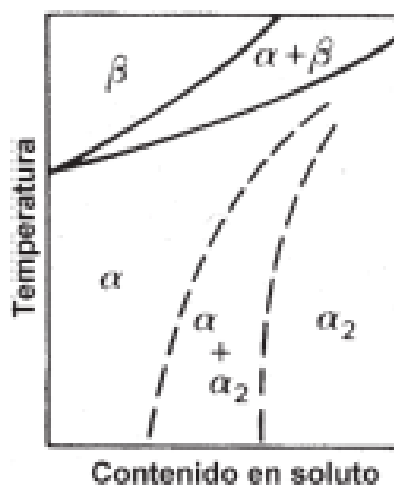


Figura 6: Diagrama α -estabilizante

Las aleaciones α , figura 6, trabajan básicamente con tres estructuras:

- Grano equiaxiales: obtenido por recocido de aleaciones α forjadas.
- Agujas aciculares: obtenidas por enfriamiento rápido desde β , a través de nucleación y crecimiento.
- Placas Widmstattën: enfriamiento lento desde temperatura β -transus, precipitan granos alargados de fase α a lo largo de planos preferenciales de matriz β . [4][1]

Las aleaciones tipo β .

Si se le añaden elementos estabilizadores de la fase β , estos harán disminuir la temperatura β -transus, llegando un punto a la que dicha temperatura será igual o menor a la ambiental, consiguiendo una fase β metaestable tras un enfriamiento rápido, figura 7. La matriz de β metaestable retenida, si se calienta durante un tiempo por debajo de β -transus se descompone en α y más β .

Uno de los metales que consigue esto es el vanadio, presente en nuestra aleación de estudio. Existen además aleantes que estabilizan la fase β formando un sistema eutectoide, figura 8, cuya temperatura para la estabilización de β es menor que la β -transus. Las aleaciones constituidas por fase β tienen una mayor tenacidad y existe la posibilidad como vemos de aumentar la resistencia mediante maduración o/y envejecimiento, pudiendo llegar a un 30-40% de incremento. Se caracterizan por su elevada capacidad de endurecimiento, ya que por ejemplo, en espesores pequeños llegan a templar al aire libre y retienen completamente la fase β . Tienen muy buen conformado por deformación plástica. Con módulos de elasticidad mucho más bajos que las aleaciones α .

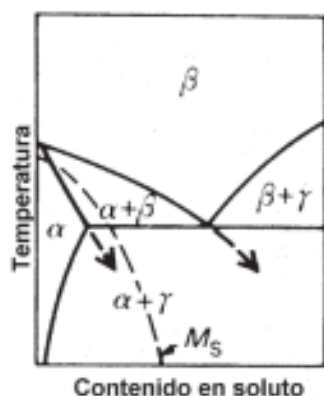


Figura 7: β -estabilizante

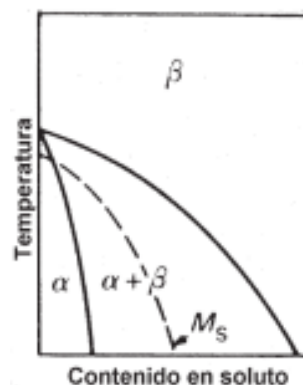


Figura 8: β -eutectoide

Las aleaciones $\alpha + \beta$

Son las más empleadas, y es la que hemos elegido para nuestro proyecto. Se caracterizan porque a temperatura ambiente poseen de un 5 a un 40 % de fase β . La fase β tiene mucha más tenacidad frente a la fase α , que es más resistente, por lo que este tipo de aleaciones combinan muy bien las características de ambas fases, dando lugar a ser las más utilizadas.

Nuestra aleación Ti6Al4V es de este tipo, es la más común, representando el 50 % de las ventas en aleaciones de titanio. El porcentaje de la fase β en este tipo de aleaciones está entorno al 4-6%. Se consigue retener esta fase tras un enfriamiento rápido, realizado desde el campo de la fase β o desde el campo bifásico α/β . Se les suele aplicar un revenido, para eliminar parcialmente su fragilidad.

Estas aleaciones también se pueden someter a tratamientos térmicos de solubilidad y envejecimiento, consiguiendo así un incremento de la resistencia mecánica bastante notable, en torno al 30%. Esto se consigue porque parte de fase β retenida nos da lugar a más fase α/β dispersa, lo que nos da propiedades más uniformes. Las propiedades varían dependiendo de donde hayan sido forjadas estas, si en zona β o en la zona α/β . Las forjadas en la zona α/β presentan una mayor ductilidad, mientras que las forjadas en la zona en β son más tenaces y resistentes a fatiga. Las aleaciones casi α contienen un 2% de β que mejorará la forjabilidad, este incremento de características vendrá dado al tener α' martensítica obtenida por enfriamiento rápido desde el campo de fase β .

Nuestra aleación, Ti6Al4V, se usa frecuentemente en aleaciones conformadas por deformación plástica, con una microestructura mill-annealed, que viene dado por un enfriamiento lento desde la zona α - β . Posteriormente se le suele aplicar un recocido posterior a 700°C, conseguiremos la relajación de tensiones, así como una estructura de granos equiaxiales, compuesta por granos de fase α y de fase β . Esta estructura tipo Widmanstättén, presenta buena combinación de resistencia, tenacidad, ductilidad y resistencia a la fatiga.

El Ti6Al4V puede adquirir gran variedad de microestructuras, según el tratamiento térmico empleado. La microestructura se puede clasificar en varias categorías, destacando la equiaxial, la martensítica (α'), la laminar y la bimodal (mezcla de equiaxial y laminar) [5][6][7]

Finalmente, a modo de resumen de lo comentado, la figura 9 muestra el efecto de la microestructura en las propiedades de las aleaciones de titanio, y la figura 10 nos muestra las diferencias desde el punto de vista mecánico de nuestra aleación con respecto al titanio comercialmente puro.

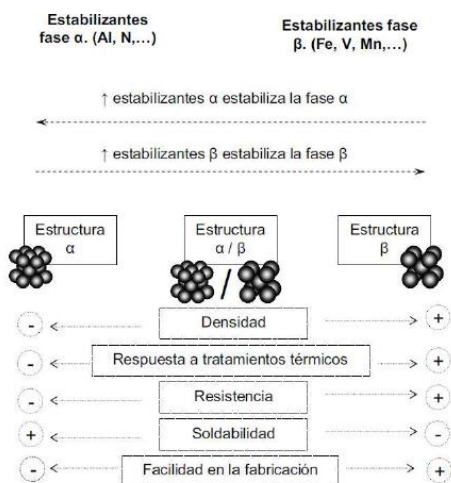


Figura 9: Propiedades según la microestructura

PHYSICAL PROPERTIES OF COMMERCIALLY PURE TI & Ti6Al4V-ELI

	Commercially Pure Titanium	Ti6Al4V-ELI
Grade Designation	Grades 1-4	Grade 23
Yield Strength	170-655 MPa	760-795 MPa
Minimum Tensile Strength	240-550 MPa	825-860 MPa
Melting Point	1668 deg C	1635-1670 deg C
Density	4.51 g/ cm ³	4.42 g/ cm ³
Specific Strength	53-122 kN m/kg	187-195 kN m/kg
Fatigue Strength (10 ⁷ cycles)	88-425 MPa	500-600 MPa
Hardness	120-265 HB	330 HB
Elastic Modulus	103-107 GPa	100-130 GPa

Figura 10: Propiedades Ti6Al4V respecto a Ti c.p



2.1.3 Proceso de Fabricación

El titanio es uno de los elementos más abundante de la tierra, y suele encontrarse formando compuestos, como el rutilo (TiO_2) o la ilmenita ($FeTiO_2$). Separarlo de estos como ya se ha venido comentando es una tarea complicada, entre otras cosas por la afinidad de este compuesto con el oxígeno. El proceso de obtención hace que este material sea caro, y no fue hasta los años 1937-1940, en los que se consiguió a través del método de Kroll, una obtención más masiva y sencilla de este elemento. [8]

El proceso consiste básicamente en:

- Cloración del óxido para producir $TiCl_4$.
- Destilación del $TiCl_4$ para purificarlo.
- Reducción del $TiCl_4$ con Mg para producir titanio metálico.
- Purificación del titanio metálico (esponja) para eliminar los productos secundarios.
- Troceado de la esponja de titanio para reducir su tamaño. [9]

Aun así, sigue siendo un proceso bastante costoso, pero debido a sus excelentes propiedades mecánicas, corrosivas e inertes en el cuerpo humano, hace que sea muy utilizado en el campo de la aeronáutica o biomedicina.

El titanio puede ser conformado de igual manera que muchos metales, mediante forja, laminado, moldeo, y también utilizando técnicas de metalurgia de polvos (pulvimetalurgia) etc. En este trabajo fin de grado hemos seleccionado la pulvimetalurgia como método de procesado de nuestro material, objeto de análisis. Entre otras ventajas que analizamos a continuación, este proceso como ya hemos comentado nos permite obtener muestras porosas que favorecen la oseointegración, factor esencial para el uso biomédico de las mismas.

Pulvimetalurgia

En el presente estudio, se ha seleccionado este método para el conformado de nuestras muestras, debido principalmente, a que este método proporciona piezas de alta calidad y reduce bastante los costes de fabricación en piezas de morfología compleja como las que nos ocupan. Es una técnica de manufactura neta que es muy versátil a la hora de formar aleaciones, y el grado de porosidad es mayor, característica esencial para las aplicaciones en prótesis médicas al favorecer el crecimiento de tejidos. Tendremos un exhaustivo control de calidad, ya que pueden contener óxidos e impurezas que pueden invalidar las propiedades anteriores.

Las principales ventajas de este proceso de fabricación son:

- Permite piezas de pequeño tamaño
- Gran precisión dimensional
- Porosidad controlada



- Poco desperdicio de Material
- Mezclas poco comunes

Por contra las desventajas que presenta este método de fabricación son:

- Características mecánicas inferiores
- Coste de materiales elevado, así como el de las matrices
- Diseño limitado

El tipo de partículas de polvo utilizado es determinante en las características finales del material obtenido. Si el tamaño de las partículas es más pequeño su σ_r (resistencia) es mayor, pero la capacidad de llenado del molde es menor aumentando el tiempo de llenado. La fluidez y capacidad de rellenar el molde también depende de la geometría de las partículas de polvo, si estas son regulares y homogéneas será mejor. La dificultad reside sobre todo para preparar el polvo de titanio prealeado por su reactividad y la necesidad que este sea bastante puro, con bajo contenido en intersticiales.

La obtención del polvo prealeado puede hacerse por procesos químicos, electroquímicos y de comminution. En estos a su vez existen diferentes variantes. Dentro de los métodos comminution, los podemos obtener por trituración de sólidos o por desintegración del metal fluido, atomización de este. Existen diferentes atomizaciones: por agua, por gas, por centrifugado en vacío, obteniéndose un polvo muy regular y esférico, no apto para la compactación en frío por prensas axiales, y sí para la inyección y prensado isostático, sobre todo en caliente (HIP).

En general, los polvos más irregulares pueden ser conformados con prensado en frío, utilizando prensas axiales, este será nuestro caso. Los polvos prealeados, y más en particular, los polvos con morfología esférica no son aptos para ser prensados convencionalmente debido a la dureza intrínseca del polvo aleado, que hace que sea difícil de deformar plásticamente. Los polvos esféricos no son buenos para formar uniones mecánicas durante la etapa de compactación, resultando el compactado en verde poco resistente, mínimo de 20 MPa, para su manipulación. Por lo que estos polvos esféricos son procesados por inyección y prensado en caliente (HIP).

En cualquier caso, una vez seleccionado el tipo de polvo el método de procesado consta básicamente de dos procesos, compactado y sinterizado, que a continuación definiremos:

Compactación

Entendemos por compactación el proceso de prensado de los polvos bajo determinada presión, dando lugar a la pieza en verde. La comprensibilidad (compactabilidad) es un factor clave en el proceso, pues nos indica cuanto se puede compactar el polvo, si la comprensibilidad es alta, requeriremos menos presión para una misma densidad, es decir, menor coste. De este proceso obtenemos nuestra



probeta en verde, probeta con un mínimo de resistencia para ser tratada entre 10-20 MPa. De este procedimiento ya se obtiene tiene la forma final.

La cohesión del polvo viene dada por la rotura de la película que envuelve la partícula de polvo, el ensamblaje por las irregularidades de la superficie de los polvos, o por soldaduras en caliente por presión entre las superficies de las partículas. La presión requerida en esta etapa puede llegar hasta los 800MPa, intentando conseguir una densidad uniforme en nuestra pieza. Hay diferentes tipos de prensado, los más usados son prensado uniaxial y prensado isostático.

En el prensado de forma axial en frío solo existe el movimiento relativo entre el punzón de la matriz y el cuerpo de la matriz que permanece inmóvil. Así se obtiene la pieza en verde compactada unidireccionalmente.

El prensado isostático puede ser de dos tipos en frío (CIP) o en caliente (HIP). El prensado isostático se hace en todas las direcciones de la pieza mediante un medio de transferencia (líquido gas), lo que nos da ventajas importantes respecto al compactado por prensa axial como:

- Uniformidad de la presión en todas las direcciones
- Isotropía con granos uniformes.
- Piezas de gran tamaño
- Densidad y tenacidad uniforme.

Como desventajas:

- Procedimiento más caro.
- Tolerancias dimensionales mayores

El prensado isostático en frío se hace a través de moldes flexibles a los que se les aplica presión hidrostática mediante agua entre los 400-1000 MPa. El prensado isostático en caliente se hace en un recipiente de metal de un alto punto de fusión a una temperatura de 1250 °C y presiones de 70-100 MPa, consiguiendo en este tipo de prensados unas densidades casi perfectas y grandes características mecánicas. [10]

Sinterización

Después del compactado se pasa al proceso de sinterizado donde la pieza ya adquiere las propiedades definitivas con las propiedades finales. Este procedimiento es un tratamiento isotérmico a temperaturas que depende de la composición de la aleación, bajo atmosferas controladas (vacío, N₂, H₂), para evitar oxidaciones de nuestros compactados en verde. Aquí se produce la cohesión de las moléculas, las uniones metalúrgicas. Es en esta última etapa en la que se produce la densificación final de la pieza, así como el grado de porosidad final de la pieza. Existe una ligera disminución de dimensiones debido a las contracciones por las temperaturas a las que se somete.

Las temperaturas de sinterizado suelen ser entorno al 70-80% menor que la temperatura de fusión del material.

La sinterización cuenta con diferentes fases, en las que podemos distinguir:

- Cámara de purga, en la que se consume el aire, se volatilizan los lubricantes y aglutinantes de la fase de sinterizado, y se comienza el calentamiento del horno.
- Zona de alta T^a , en la que se produce la unión de las partículas, la cual variara dependiendo del tamaño de las partículas y de la propia pieza.
- Zona de enfriamiento: Rebajar la T^a , para evitar la oxidación y el coque térmico, endurecimientos indebidos, etc.

En la etapa de sinterizado, se pueden llegar a densidades finales del 99%, y con un procesado posterior por HIP se suelen alcanzar densidades del 99,8 % con polvos de titanio esponja, y del 100 % con polvos de titanio sin sales residuales (polvos HDH), como se muestra en la figura 11.

Después del sinterizado algunas piezas pueden llevar unas operaciones secundarias como tratamientos térmicos, otro sinterizado, mecanizados más precisos, etc, para terminar de dar las propiedades deseadas.

Entre los tratamientos postsinterizado, ver figura 11, podemos destacar:

- Presinterizado: si se va a realizar un mecanizado que pueda resultar difícil después del sinterizado, se efectúa este a una $T^a < T^a$ sinterización, para así mecanizar y acabar con el sinterizado definitivo.
- Reprensado: se compacta se sinteriza y se volvería a prensar. El segundo prensado sería igual o superior al de compactado. Así se consigue una mayor precisión dimensional como una clara mejora de las propiedades mecánicas por acritud.
- Forja pulvimetalurgica: Es como el anterior, pero con un segundo prensado mayor, consiguiendo una deformación masiva. La pieza adquiere densidades cercanas al 99%, así como mejores características por deformación plástica. [8]

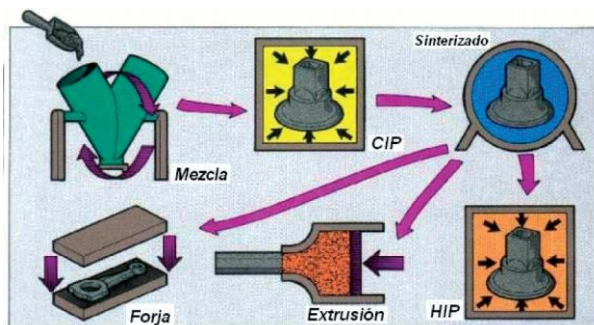


Figura 11: Proceso sinterizado isostático con operaciones secundario

2.1.4 Aplicación biomédica

El objetivo principal de toda prótesis biomédica es que sea plenamente biocompatible, es decir, que no presente carácter de cuerpo extraño, ya que le organismo actuará en contra de este. Un material inerte desde el punto de vista biológico no presentará ninguna reacción adversa en el cuerpo, ni inflamatoria, ni impedirá los procesos de reparación fibrosa u ósea, así como mantendrá un reparto equitativo de tensiones en prótesis etc. Actualmente conseguir un 100% de biocompatibilidad no ha sido posible, aunque el titanio es uno de los materiales más biocompatibles.

El uso del titanio en el campo biomédico es cada vez más recurrente debido a la cantidad de requerimientos que cumple. El titanio tiene una gran resistencia a la corrosión, biocompatibilidad, oseointegración, módulo de elasticidad bajo, el cual debe ser lo más próximo posible al del hueso, resistencia a la fatiga, etc. Esta mejora en la mayoría de características respecto a otros, como aceros inoxidable, aleaciones Cr-Co, etc, ha hecho que a pesar de su precio, su uso esté cada día más extendido.

El grado de porosidad está relacionado de forma directa con la oseointegración, por lo que conseguir prótesis con esta propiedad se ha conseguido en cierta medida mediante el conformado por pulvimetalurgia, como ya se ha comentado.

A lo largo de los años el titanio puro, así como nuestra aleación de estudio Ti-6Al-4V han sido los biomateriales más utilizados. Uno de los principales escollos de nuestra aleación es la posible toxicidad del vanadio a largo plazo. Por lo que en los últimos años se han desarrollado aleaciones tipo β , con elementos biocompatibles como el Nb para aplicaciones como implantes. Estas aleaciones de tipo β , reduce las tensiones que se pueden producir en las delimitaciones prótesis-hueso por la diferencia del módulo elástico. Al ser aleaciones tipo β , su módulo de elasticidad es más bajo, pareciéndose más al del hueso y eso evita que se carguen las prótesis en exceso, es decir, que no se interrumpa el equilibrio entre implante-organismo. [11]



Figura 12: Diferentes implantes Ti6Al4V

2.1.5 Aplicación industrial

El sector aeronáutico es el máximo valedor de esta aleación, pues su empleo en esta rama industrial representa cerca del 80 % de las ventas totales de Ti6Al4V. Esto es debido a sus grandes capacidades mecánicas a altas temperaturas, consiguiendo tolerancias dimensionales muy pequeñas trabajando a temperaturas elevadas. Además, tienen una gran resistencia a la fatiga y gran resistencia específica, mucho mejor que la de sus principales competidores como el aluminio hace que esta aleación hoy en día sea de gran importancia en aeronáutica. Elementos con grandes solicitudes mecánicas y que pese lo menos posible, fuselajes, rotores de motor, trenes de aterrizaje, figura 13.



Figura 13: Tren de aterrizaje avión

El 20% restante, corresponde a ventas en el sector médico, automovilístico y químico esencialmente. Como principal implementación dentro de la automoción podemos encontrar componentes con esta aleación en sistemas con elementos de choque, como suspensiones. También podemos encontrar tubos de escape y válvulas de admisión debido a sus excelentes propiedades frente a la corrosión y sus buenas características a altas temperaturas. Figura 14.



Figura 14: Tubo de escape de titanio

Dentro de la industria química podemos encontrar esta aleación debido a sus excelentes propiedades corrosivas esencialmente. La formación de la capa pasivante, dura y resistente hace que sea de gran implementación en el diseño de tuberías, tanques, condensadores, depuradoras etc, elementos que se encuentren expuestos a ácidos nítricos, acéticos, orgánicos etc. Aunque sea un elemento caro, este nos será rentable al disminuir los costes de mantenimiento.



Podemos encontrar también esta aleación, aunque de forma menos notoria en:

-Industria deportiva→ para la fabricación de bicis, palos de golf, bombonas de buceo, etc. Su buena resistencia específica, le convierte en su principal característica en este sector.

-Aplicaciones militares y de salvamento→ Chalecos antibalas, carros de combate, blindajes, herramientas como palas, hachas, palancas, (figura 15). Aparte de las características ya mencionadas, nuestra aleación además tiene un gran comportamiento a la fatiga y al desgaste, importante en elementos de salvación.



Figura 15: Hacha, palanca, pala de Aleación Ti6Al4V

-Aplicaciones ópticas y musicales→ Desarrollo de obturadores de alta velocidad, cabezales de las flautas traveseras, pedales de las baterías y llaves de mariposa platillos. Su introducción en esta área atiende a razones artísticas; pues el titanio posee un espectro de sonido peculiar y único. [12]

2.2 CORROSIÓN

2.2.1 Principios

La Corrosión puede ser definida como la reacción química o electroquímica de un metal con el medio que lo rodea, causando su deterioro progresivo por su disolución y la consiguiente liberación de iones en dicho ambiente.

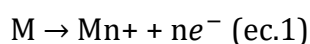
El fenómeno de la corrosión ocurre a todos los materiales metálicos. Con el tiempo dichos materiales tratan de alcanzar su estado natural, el cual constituye un estado energético menor y consiguen estabilizarse termodinámicamente, llegando a su estado combinado de sulfuros, óxidos, hidróxidos, etc. Es por tanto un proceso inevitable [2] [13]

Esta tendencia termodinámica la tienen todos los materiales metálicos, siendo menor su influencia en los metales nobles, los cuales son los que mejor se comportarán frente a la corrosión. Esta tendencia a la oxidación, disolución anódica, viene cuantificada por medio del potencial de oxidación, denominada electronegatividad.

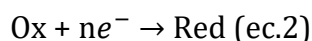
Cuanto más alto sea este valor, más noble es el metal, por lo tanto los materiales más electronegativos tendrán menos tendencia a la disolución. Estos actúan como cátodos, receptores de los electrones, por lo cual se reducen y no se disuelven.

Por ello, la electronegatividad sirve de gran utilidad a la hora de seleccionar un material para una aplicación específica.

El principio básico de corrosión consiste en el tránsito del metal o aleación a su forma iónica elemental, disolución anódica, que se puede explicar mediante la fórmula genérica:



Lógicamente para que esta reacción tenga lugar, ha de haber simultáneamente otra reacción de reducción, en la que los electrones liberados en el proceso de oxidación sean fijados y captados por otro sistema:



Entre estas dos reacciones ha de existir un medio que conduzca nuestros iones, un electrolito. [2]

Para comprender mejor el proceso corrosivo, lo haremos a través de una pila electrolítica.

La corrosión electroquímica tiene el mismo principio que una pila galvánica, y que se basa en la diferencia de potencial de dos metales. Cuando dos metales de diferente electronegatividad en contacto con un electrolito interaccionan, el más electronegativo se oxida (ánodo), que será el que se deteriora por la pérdida paulatina de iones, frente al otro que hará de cátodo y se reduce. El electrolito o medio será el que haga de puente entre el paso de iones. Este proceso viene representado en la figura 16.

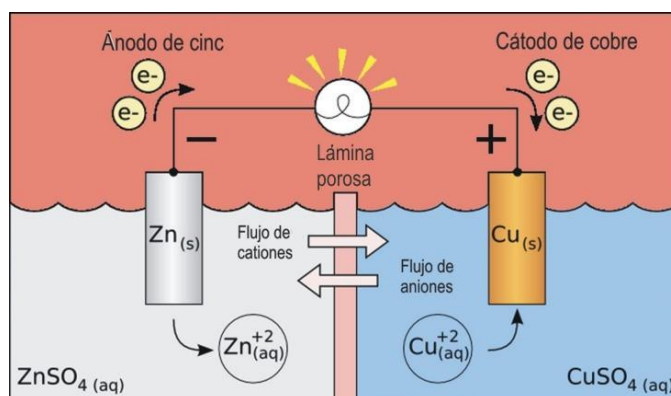


Figura 16: Pila electrolítica



Como podemos apreciar en la figura 16, el zinc es menos electronegativo que el Cobre, es decir presenta más tendencia a la oxidación, pérdida de electrones, y este se comportara en nuestra pila como ánodo. Por el contrario, el cobre tiene menos tendencia a la oxidación por lo que en nuestra pila hará de cátodo ganancia de electrones y se reducirá. El paso de electrones lo podemos hacer través de un conductor aprovechando esta energía, pila galvánica. El zinc liberará al medio cationes, lo que hace que se disuelva.

La unión eléctrica de dos metales de diferente potencial sumergidos en un electrolito genera una corriente eléctrica, debida a la diferencia de potenciales. La medida de esa diferencia de potencial del electrodo nos permite conocer la tendencia termodinámica a la corrosión de cada metal o aleación. [2] [14]

2.2.2 Tipos de corrosión

Los procesos corrosivos tienen lugar bajo condiciones muy diferentes y aparecen en una amplia variedad de morfologías. Pudiéndose clasificar en:

Corrosión seca

Es una oxidación directa (no implica una reacción redox), y se puede producir en ausencia de oxígeno como por ejemplo con azufre, lo que debe existir siempre es una pérdida de electrones por parte del material metálico. Se produce cuando el material opera a altas temperaturas no pudiendo existir humedad en la superficie, ausencia de electrolito. Al estar expuesto el metal al gas oxidante, se forma una pequeña película sobre el metal, producto de la combinación entre el metal y el gas en esas condiciones de temperatura. Esa capa actúa como si fuera un electrolito "sólido", generando que se inicie la corrosión de la pieza metálica por movimiento iónico en su superficie. [14]

Corrosión electroquímica o húmeda

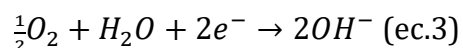
Tiene lugar cuando hay un medio de conductividad electrolítica, es decir un electrolito como agua, soluciones salinas o simplemente el vapor de la atmósfera. La corrosión se debe básicamente a la reacción de transferencia de carga de la interfase, entre un metal y el ambiente que lo rodea, actuando como una pila electroquímica. Tienen lugar dos procesos, oxidación y reducción.

El proceso de oxidación (pérdida de electrones) se produce en la superficie del metal, actuando este como ánodo. Estos iones metálicos desprovistos de electrones pasan a ser iones positivos \rightarrow cationes y desprendiéndose finalmente de la superficie, creando así la disolución del metal; $Zn \rightarrow Zn^{+n} + ne^{-}$

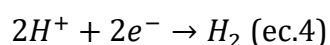


Proceso de reducción (reacción catódica) la superficie del metal permanece inmune al ataque, los electrones liberados en el ánodo son suministrados a un captador (oxidante), presente en el electrolito. En el caso de medios neutros este será el O_2 y en ácidos el H^+ . [14] [15]

En un medio tan común con la atmosfera propia bajo cierta humedad se nos produce la siguiente reacción:



En medios ácidos en los que son mayoría los procesos de reducción del tipo reducción de protones:



Como vemos este tipo de corrosión se produce bajo temperaturas moderadas, en las que haya cierta humedad. Afectando como ya hemos mencionado sólo al metal anódico, el cual se disolverá, mientras que el cátodo se reducirá con algún oxidante del electrolito, (medio).

A su vez estos procesos de corrosión electroquímica se pueden clasificar atendiendo a la morfología del ataque y podemos distinguir principalmente:

Corrosión generalizada

En estos tipos de corrosión la mayoría de la superficie expuesta de nuestro material se ve sometido a corrosión, produciéndose esta de forma más homogénea. Dentro de esta corrosión la más típica es la corrosión atmosférica y la galvánica. La corrosión atmosférica se caracteriza por una capa de óxido en la superficie. La corrosión galvánica es la formada por dos metales de diferentes electronegatividades, el cual el menos electronegativo actúa de ánodo y por el contrario el otro de cátodo. El ánodo es el que se oxidará, pérdida de electrones, y por consiguiente el que se disolverá perdiendo sus iones. El cátodo es el que se reducirá, y experimentará ganancia de electrones. Este tipo de corrosión es muy común pues en el momento que se utilizan dos metales diferentes potenciales y están en contacto este fenómeno ocurre, pila galvánica. Por eso es de especial interés optar en dichos casos por materiales con potenciales similares, para que la corrosión sea más lenta, o aplicar métodos de protección o técnicas de aislamiento entre ellos.

Corrosión localizada

La corrosión localizada se produce en materiales pasivos, por una rotura localizada de la capa de óxidos protectora. En este caso, el ataque se efectuará sobre regiones específicas del material, de tal forma que unas zonas de la superficie se verán más afectadas que otras. Es muy peligrosa ya que es mucho más difícil de detectar y el fallo ocurre sin previo aviso. Dentro de este tipo de corrosión existen varios tipos:

-Corrosión por picadura: se produce de forma muy localizada en zonas aisladas de la superficie del metal, con cavidades milimétricas. Estas cavidades se propagan con rapidez hacia el interior del metal y lo hacen además a una velocidad elevada, ya que el ánodo, cavidad, es bastante más pequeño que su cátodo.

El esquema del proceso viene reflejado en la figura 17.

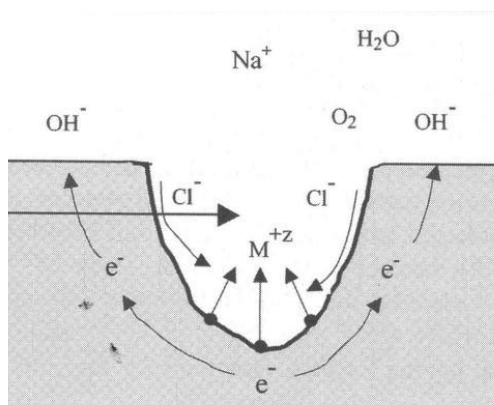


Figura 17: Proceso corrosión por picadura

Este tipo de corrosión puede llegar a ser muy problemática, pues la mayor dificultad visual para detectarlo, añadido a que por dentro esta disolución puede ser mucho mayor, perdiendo las características nuestro material de forma imperceptible.

-Corrosión intergranular: Se produce en límites de grano del material metálico. Como consecuencia se pierde la coherencia entre granos y el material reduce significativamente sus propiedades mecánicas. Común en aceros inoxidable y aleaciones de níquel.

-Corrosión por fisuras: generalmente en aleaciones sometidas a esfuerzos mecánicos o tensiones residuales. Se produce cuando el metal está sometido a tensión mecánica, además de estar en contacto con un medio agresivo. Se producen pequeñas cavidades o grietas que avanzan en la dirección normal a la de aplicación de la tensión. La grieta puede desplazarse a través del grano, o bien a lo largo del límite de grano, el efecto sinérgico de las tensiones y la corrosión hace que las grietas se propaguen rápidamente, siendo una forma de ataque muy peligrosa [14].



Por tanto, la corrosión es inevitable y esta tiene asociadas unas desventajas evidentes como son:

- Pérdida de producción durante el reparado de componentes y mantenimiento.
- Fugas en tuberías
- Contaminación
- Coeficientes de seguridad en el diseño
- Pérdidas de las características mecánicas del material.

2.2.3 Ensayos de Corrosión

Para entender cómo se comporta nuestro material frente a la corrosión en los diferentes medios que analizaremos, es necesario tener un conocimiento previo acerca de los diferentes ensayos de corrosión que se van a realizar. Todos ellos son ensayos de tipo electroquímico. Entre los ensayos que utilizaremos en este trabajo destacan: Ensayo a potencial a circuito abierto, ensayo de polarización anódica y ensayo de impedancias.

Ensayo electroquímico de potencial a circuito abierto

Se trata de un registro electroquímico del potencial a circuito abierto (Open Circuit Potencial), que se corresponde al potencial del electrodo de trabajo, en nuestro estudio Ti6Al4V, medido respecto a un electrodo de referencia, que en este trabajo es Ag/AgCl-SCE, cuando no existe circulación neta de corriente con el tiempo. [16]

El potencial a circuito abierto es interesante, puesto que nos permite conocer la tendencia termodinámica de nuestro electrodo de trabajo, a experimentar un proceso de corrosión en este medio con respecto a un electrodo de referencia. Las variaciones de potencial registradas pueden deberse a las variaciones entre la intercara electrolito-metal, por lo que se exige que el electrodo de referencia sea de una elevada estabilidad. Al cabo de un tiempo, este potencial tiende a estabilizarse. Cuanto más noble sea ese valor final de potencial, menor es la tendencia termodinámica del electrodo de trabajo a disolverse, y por el contrario cuando más negativo sea mayor es su tendencia a disolverse.

En lo que respecta a su evolución con el tiempo, si el potencial sufre un considerable incremento, este suele deberse a la formación de una capa de pasiva de óxidos en la superficie del material, debido al contacto con el electrolito, protegiéndose así del medio. Tenemos una menor tendencia a corroerse desde el punto de vista termodinámico. Si el potencial por el contrario disminuye, es un claro indicio de que nuestro material está empezando a degradarse. En un material pasivo esto indicaría la formación de una capa de óxido porosa, que dejaría pasar al electrolito y tendría un efecto negativo.



Se conoce como potencial a circuito abierto el que alcanza el material al estar sumergido tras cierto tiempo (60 minutos en nuestros ensayos) en un electrolito. Cuanto mayor sea este potencial, más noble será nuestro material, es decir, menor tendencia termodinámica tendrá a la corrosión.

Polarización anódica

Este ensayo nos servirá para caracterizar nuestro material desde el punto de vista electroquímico, indicando su capacidad para formar una capa pasiva estable, y su susceptibilidad ante los procesos de corrosión localizada a partir de la curva de polarización anódica. Esta curva consiste en realizar un barrido de potencial desde un potencial inferior al de corrosión, en el que el material actúa como cátodo, hasta un potencial por encima del de corrosión, en el que el material debido a la polarización entra en actividad, es decir, pasa corriente y experimenta una disolución, actúa como ánodo y se corroe. Además, nos indica si se está produciendo la formación de una capa pasiva estable, pasivación, y si esta capa pasiva se rompe como consecuencia de un proceso de corrosión localizada, o si bien, nuestro material se está degradando de forma progresiva y entra en la zona de transpasividad.

El método se basa en hacer actuar a nuestra probeta de trabajo primero como cátodo, y después como ánodo, mediante la aplicación de un potencial externo. Se utilizará como electrodo de trabajo nuestro metal de estudio, en este caso Ti6Al4V, y como electrodo de referencia el electrodo de calomelanos (SCE). Este nos permite medir el potencial aplicado durante el barrido. Por último, como contraelectrodo y cerrando el circuito utilizaremos un elemento altamente estable, en nuestro caso grafito.

Nuestro material si es atacado cederá electrones, actuando de ánodo y disolviéndose a través de la liberación de iones. Esto puede ser controlado aplicando a nuestro metal de estudio un potencial y convirtiéndolo así en metal más anódico cuando este está por encima E_{corr} , es decir forzamos la corrosión. El registro obtenido en este ensayo es lo que conocemos como la curva de polarización anódica que representa la intensidad de corriente que circula por nuestra celda electroquímica en función del potencial aplicado al electrodo de trabajo. En el eje de abscisas se representará la densidad de corriente y en el eje de ordenadas el potencial.

La corrosión comenzará cuando el valor de la intensidad de corriente anódica sea igual a la catódica; i_{corr} . Esto se producirá a un determinado potencial; E_{corr}

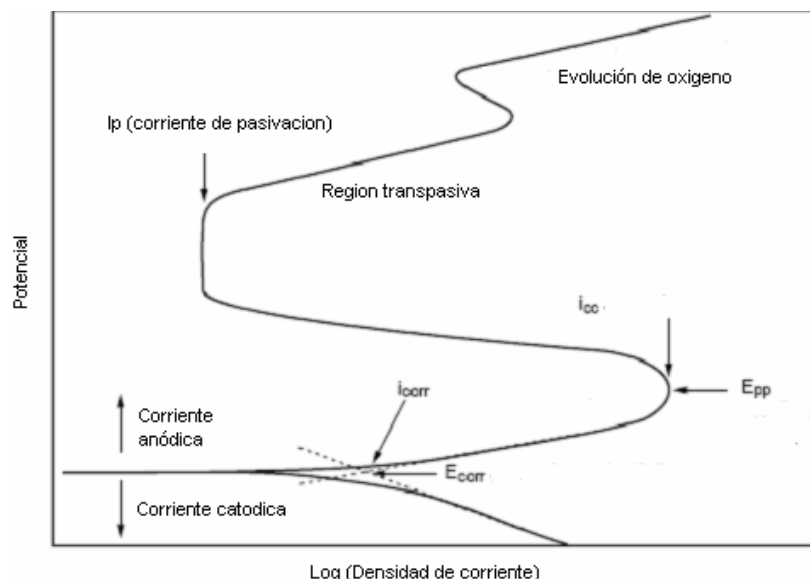


Figura 18: Diagrama de Polarización anódica

Mediante el análisis de Tafel, figura 18, podremos conocer el potencial de corrosión, E_{corr} , el cual tiene un valor intermedio entre E ánodo y E cátodo, y que será el potencial que circula por la pila. La densidad de corrosión es directamente proporcional a la velocidad de corrosión de áreas anódicas, a través de la Ley de Faraday. Cuando nuestro potencióstato supera este potencial la muestra comenzará su disolución, proceso corrosivo, hasta alcanzar una intensidad de corrosión máxima. A partir de ese momento, empieza a formarse una capa pasiva y la densidad de corriente disminuye. La mínima densidad de corriente corresponderá a la capa pasiva. Esta puede romperse a partir de procesos de corrosión localizada, o bien a un potencial elevado que da lugar a la transpasividad, y la densidad de corriente aumenta de nuevo. Como vemos en la figura 19, dependiendo de la forma de nuestra gráfica, sabremos ya no solo si nuestro material tiene tendencia a disolverse, sino que también su capacidad para formar capas pasivas estables

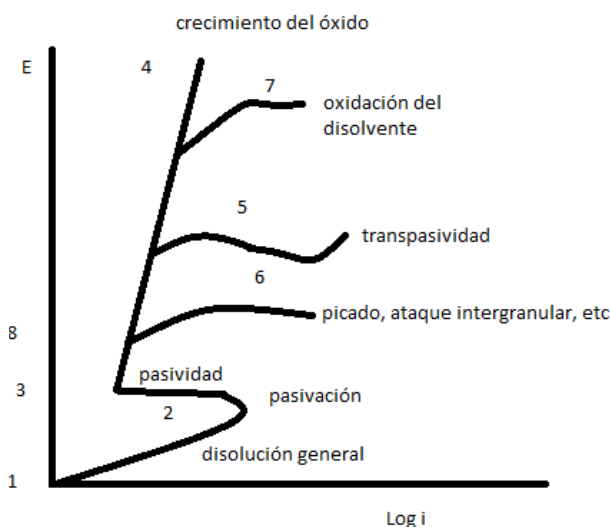


Figura 19: Posibles formas diagrama Evans



Zona 1-2 → disolución general crece la densidad de corriente, así como el potencial E.

Zona 2-3 → comienza la pasivación, el material comienza a formar su capa protectora de óxidos, la densidad de corriente desciende drásticamente debido al carácter resistivo de esta capa en la superficie de nuestro metal.

Zona 2-4 → Zona de pasivación, nuestro material está muy protegido gracias a la capa pasiva, aunque con el aumento del potencial está se va disolviendo, como vemos va creciendo la intensidad de corriente.

Zona 6 → Corrosión localizada, como vemos nuestra densidad de corriente crece aún con potencial menor. Esto es debido a que la zona anódica es muy pequeña respecto a la catódica.

Zona 5 → transpasividad, nuestra capa protectora o película de óxidos que forman los elementos genere productos solubles, dando lugar a un aumento de la corriente y la disolución del metal.

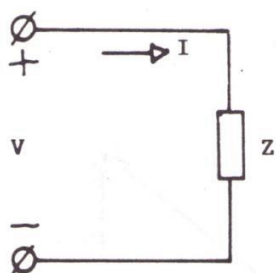
Zona 7 → Nuestro potencial ha crecido mucho y la película de óxido comienza a degradarse hasta que finalmente comienza la corrosión a potencial estable. [17]

Espectroscopía de Impedancias

El estudio de impedancias de forma electroquímica (EIS), es una técnica no destructiva, aplicada a estudios de corrosión. El fundamento de dicha técnica consiste en la aplicación al sistema de una onda sinusoidal de potencial (a distintas frecuencias), corriente alterna, aplicada a un electrodo que se quiere caracterizar, y registrando su respuesta de intensidad para determinar su comportamiento. A este procedimiento se le llama “espectro de impedancias”.

La impedancia varía con la frecuencia del potencial aplicado, esto nos caracteriza las propiedades físicas y químicas de los materiales y sistemas electroquímicos. Ciertas veces se puede aplicar una señal pequeña de corriente y medir su respuesta de potencial. De este modo, la impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida. Los espectros de impedancia obtenidos suelen ser simulados mediante circuitos eléctricos equivalentes.

En un sistema eléctrico nos podemos encontrar con diferentes elementos con resistencia eléctrica, como son resistencias, condensadores y bobinas. La relación entre la intensidad de corriente y el potencial viene dada por: $\bar{V} = \bar{I} \times \bar{Z}$ (figura 20) El cociente entre la tensión y la corriente se denomina impedancia compleja, $Z(j\omega)$.



$Z \rightarrow$ es un numero complejo.

$Z = R \rightarrow$ resistencia

$Z = j\omega l \rightarrow$ inductancia

$Z = -\frac{1}{j\omega c} \rightarrow$ capacitancia

Real

↑

$Z = Zr + Zj = R + jX$

↓

Complejo

Figura 20: Impedancias complejas

La parte real de Z es la componente resistiva o resistencia, la parte imaginaria es la componente reactiva o también denominada reactancia. Ambas se medirán en ohmios (Ω)

$|Z| = \sqrt{R^2 + X^2} \rightarrow$ módulo

$\varphi = \arctg \frac{X}{R} \rightarrow$ argumento

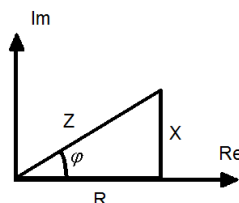


Figura 21: triángulo de impedancias

Cabe mencionar que nuestra inductancia tiene $X > 0$, es decir reactancia positiva, y que nuestra capacitancia tiene $X < 0$, reactancia negativa. Por lo que del valor de estas dos influirá en tener una reactancia total positiva (figura 21), o por el contrario reactancia negativa, en el cual el triángulo sería al revés.

Nuestro electrodo de trabajo será nuestra probeta, el cual estará al potencial de corrosión libre constante (E_{corr}) o a un potencial fijado en el ensayo, y al que le aplicaremos el potencial sinusoidal, de amplitud muy baja para no perturbar nuestro material. La frecuencia variara (10^5 a $10^{-2} Hz$), haciendo un barrido para determinar los parámetros del circuito equivalente, nuestra impedancia electroquímica.

Las representaciones gráficas que nos permitirán valorar nuestro material serán principalmente dos:

Diagrama de Nyquist

Se representa en el eje de abscisas (Zr) y en el de ordenadas (Zj). Cada punto se tomará a una frecuencia determinada, dándonos así una representación global de la impedancia figura 23. Nuestra representación es la característica de un circuito equivalente como el de la figura 22.

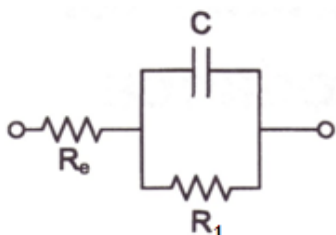


Figura 22: Circuito equivalente

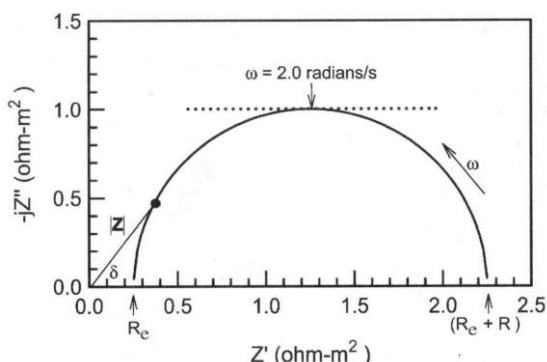


Figura 23: diagrama de Nyquist

En el ejemplo de la figura 23 nuestro semicírculo es perfecto. En la realidad son semicírculos deprimidos, no son ideales por lo que el sistema RC no lo consigue moldear.

Nuestro semicírculo marca la resistencia que tiene nuestro material a la corrosión. Cuanto más grande sea este mejor resistirá a este efecto adverso.

La principal desventaja de este método es la dificultad de observación dependiendo de la frecuencia del sistema. Por lo que se utiliza frecuencias características del sistema si se sabe, o se completa con el diagrama de bode.

Diagrama de Bode

Refleja el comportamiento de la señal de impedancia con respecto a la frecuencia. Nuestra impedancia como se ha mencionado ya depende de dos componentes, nuestro módulo de impedancias $|Z|$ y nuestro ángulo de fase ϕ . Por lo que representaremos estas dos componentes frente a la frecuencia (figuras 24 y 25). En ellas se describe la respuesta del circuito paralelo (Figura 22).

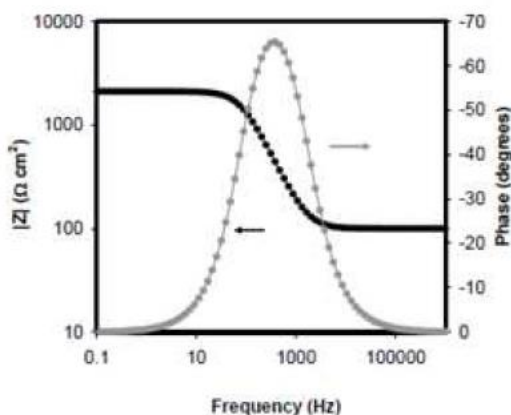


Figura 24: Diagrama bode para $|Z|$

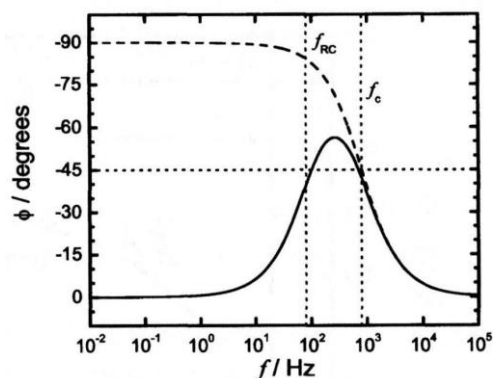


Figura 25: Diagrama bode para ϕ



Estas gráficas nos proporcionan información sobre la resistencia de la disolución (a altas frecuencias), la resistencia de polarización (bajas frecuencias dan información de la cinética) y la capacitancia del sistema. [15]

2.3 PROTECCIÓN FRENTE A CORROSIÓN

Como hemos visto la corrosión es un efecto adverso del cual tenemos que proteger a nuestros materiales. Para ello existe una gran variedad de métodos que podemos clasificar según modifiquemos o alteremos los elementos básicos del sistema. En todo proceso de corrosión interviene el metal, la interfase y el medio. Si conseguimos eliminar uno de estos sistemas la corrosión no tiene lugar. Es decir, utilizar un metal noble, evitar el contacto metal-medio o eliminar el medio agresivo. De todas ellas la más común será aislar la interfase del medio con recubrimientos, como lacas, pintura, anodizado, galvanizados, cromados o con deposiciones de polímeros conductores como es el caso de nuestro proyecto. Nuestros recubrimientos se harán con polipirrol y se modificarán mediante nanopartículas de plata.

Pero si esto no fuese posible, se podría estudiar la posibilidad de modificar el medio, siendo este menos oxidante, o utilizando temperaturas más bajas, siempre que la modificación del medio sea factible, no es el caso por supuesto, en los medios fisiológicos.

También podemos modificar las propiedades que actúan en el metal. Como la utilización de un metal menos electronegativo, inhibidores o protección catódica o anódica, que se conseguiría forzando a que el metal actuara de cátodo y no se disuelva. Para forzar este comportamiento se puede utilizar la inyección de electrones o utilizar ánodos de sacrificio (metal conectado más electronegativo), el cual no nos interese, y por tanto se nos pueda corroer. La protección anódica consiste en formar la capa de óxido de nuestro material, es decir inducirle el estado de pasividad que presentan los metales al formarse este recubrimiento natural. Aplicables a metales cuya densidad de corriente sea baja y muestren un rango amplio de pasividad, como es el caso de nuestra aleación de estudio y que se demostrará en los siguientes apartados. Para ello, aplicamos una densidad de corriente hasta formar dicha capa pasiva, una vez aquí, la corriente de electrones que se debe mantener para que dicha capa se mantenga, no debe ser tan grande como en la protección catódica. En estas dos técnicas tanto en la catódica como en la anódica se ha de mantener una corriente de electrones, lo cual en aplicaciones biomédicas esto es incompatible. Se suelen emplear en medios industriales en gran cantidad de aplicaciones como depósitos, tuberías, estructuras enterradas, etc. [18]



2.3.1 Polímeros conductores

Un polímero es la unión covalente constitucional repetitiva de moléculas unitarias (monómeros), que, dependiendo de la naturaleza de estos monómeros, así como sus uniones covalentes, nos dará las propiedades fisicoquímicas del polímero. Dependiendo el origen tenemos naturales y sintéticos. Los sintéticos presentan estructuras más simples que los naturales, es decir, de menores tipos de unidades. Las moléculas que se combinan para formar el polímero se denominan monómero, y la reacción que tiene lugar entre la unión de monómeros se denomina polimerización dando lugar a una molécula de gran peso molecular

Los polímeros se pueden distinguir dependiendo del número de monómeros diferentes que intervengan en la reacción, entre homopolímero (un monómero), y copolímero (al menos dos monómeros). Mientras que la reacción de polimerización se puede distinguir entre poliadicción (adicción de monómeros), y policondensación (reacción grupos funcionales).

Los polímeros son en generales aislantes, en general tienen la banda de valencia llena y la de conducción vacía, lo que hace que tengan buenas propiedades aislantes, ya que es muy complicado que se cree movilidad de electrones, debido a que se necesitaría un incremento considerable de energía para que un electrón pase de una capa a la otra. En los polímeros conductores existe una deslocalización de electrones, y por tanto una cierta movilidad de los mismos. Esto se consigue gracias a el efecto de dopantes. Si añadimos dopantes, lo que se produce es una distorsión de su configuración de electrones. El dopado puede ser aportando electrones (tipo n) a la banda de conducción, quedando la especie cargada negativamente, o quitándolos dejando huecos en la banda de valencia, (tipo p), dejando la molécula cargada positivamente. Lo que nos da la posibilidad de un intercambio de electrones entre su capa de valencia y la de conducción.

Las técnicas de dopaje se pueden distinguir entre dopaje electrónico y dopaje químico. En el dopaje químico, se tiene la oxidación de la solución del monómero con una molécula que tenga este potencial de oxidación, provocando así el precipitado de polímero conductor. El dopaje electrónico, que es el que haremos en el presente trabajo, y donde el uso de un electrodo de trabajo, el que queremos recubrir, produce la oxidación mediante una corriente eléctrica, polimerizando la disolución de pirrol y a la vez introducimos el dopante.

En nuestro estudio trabajaremos con polipirrol dopado con DBSA, ya que en anteriores proyectos esta combinación fue la que dio mejores resultados en lo que respecta a la resistencia a la corrosión de otros metales diferentes del titanio como los aceros inoxidables [19]

Polipirrol

El polipirrol es un polímero químico, orgánico, aromático y heterocíclico, formado a través de la polimerización del pirrol. Su facilidad de síntesis, así como su buena conductividad le hace ser un polímero conductor muy utilizado, en la elaboración de sensores para la industria química o dispositivos electrónicos. [18]

Tiene una gran facilidad de oxidación, adquiriendo un color más oscuro. A bajas temperaturas es posible mantener la disolución de pirrol, sin embargo, a temperatura ambiental se produce la oxidación, y polimeriza por adición. Su solubilidad en agua es del 6%, con una ligera densidad menor que este de 0.97 g/ml, es incoloro y puede mezclarse con la mayoría de disolventes orgánicos. La conductividad del Polipirrol variará dependiendo como ya se ha comentado del dopante utilizado, entre los 2-100 S/cm.

El pirrol consiste en una molécula con un anillo de cinco miembros, figura 26, cuya fórmula es C_4H_5N . [17]

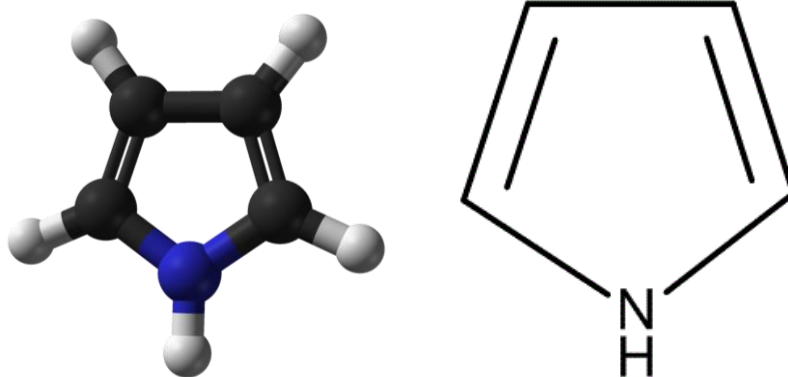


Figura 26: Molécula de Pirrol

Las láminas de polipirrol suelen ser amorfas, estables hasta los 150 °C, luego su dopante comienza a evolucionar. El polipirrol tiene una base débil, ya que puede perder la aromaticidad si se protona el nitrógeno, por lo que en medio ácido tiende a descomponerse.

Utilizaremos este recubrimiento en nuestras probetas al haber dado buenos resultados anticorrosivos en aceros inoxidable, mejores que otros polímeros semiconductores como la anilina o el EDOT.



DBSA

El DBSA (Dodecilsulfato de sodio), será el dopante que nos mantendrá la conductividad. Este es muy soluble en agua incluso a baja temperatura, con una gran biodegradabilidad y bajo coste de fabricación. Con una densidad 1.06 g/cm^3 y fórmula química $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NaO}_2$, figura 27.

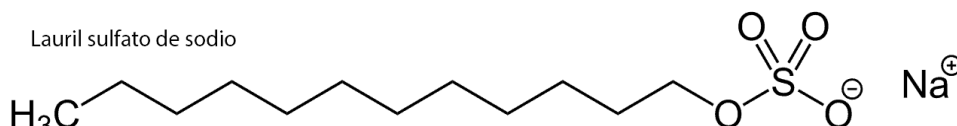


Figura 27: DBSA

2.3.2 Métodos de Deposición Polipirrol

Cronopotenciometría

Es un procedimiento electrofítico que permite la oxidación y posterior polimerización del polímero aplicando una densidad de corriente que nos haga llegar alcanzar el potencial de polimerización de dicho polímero, el cual no será constante en el tiempo y registraremos su evolución con el tiempo. Con este método, el electrodo de trabajo, que es aquel donde se genera la película, recibe una corriente eléctrica constante y puede medirse la variación de su potencial en función del tiempo, generando un gráfico representativo. Nuestro potencial medido a partir de un electrodo de referencia se estabilizará cuando comience la polimerización y se registra la evolución del potencial con el tiempo.

Cronoamperometría

El procedimiento es en cierto modo el inverso del anterior, pues se busca oxidar a nuestro monómero para que empiece su polimerización, y se deposite por tanto en nuestro electrodo de trabajo, aplicando está vez una diferencia de potencial fuera de equilibrio, su potencial de polimerización Se parte de un potencial para el cual no suele ocurrir la oxidación hasta alcanzar la oxidación del monómero y con ello su polimerización. Cuando se produce el salto de potencial, la doble capa eléctrica debe ajustarse al nuevo potencial y a partir de este momento comienza la electropolimerización. La gráfica registrara el efecto de la densidad de corriente que circula por nuestro material en función del tiempo. Cuando la polimerización ocurre la densidad de corriente permanece prácticamente constante y se registra su evolución durante el proceso.



2.3.3 Nanopartículas de Ag

El término de “nanopartícula” hace referencia a partículas cuyas dimensiones al menos se encuentra en un rango comprendido entre 1 y 100 nm. Una de las principales características de los materiales en esta escala es que adquieren propiedades diferentes a las que presentaría el material para la misma composición, pero con tamaños mayores. La síntesis controlada de nanopartículas metálicas nos permite obtener un material con propiedades ópticas eléctricas y catalíticas de gran interés y potencial. El potencial de las nanopartículas cada vez es mayor, en la consecución de materiales avanzados, así como el gran abanico de posibilidades que ofrecen. [20]

La investigación para realizar estructuras a escala nanoscópica y de altísimo rendimiento, como sus propiedades ópticas, eléctricas, catalíticas y magnéticas únicas, hacen que la rama de la nanociencia sea actualmente de gran interés. La síntesis controlada de nanopartículas metálicas resulta de gran interés en el campo de la nanotecnología debido a sus propiedades ópticas, eléctricas y catalíticas. En particular, las propiedades ópticas de nanopartículas de metales nobles dependen de su morfología, tamaño y distribución, así como del medio que las rodea, y que se basa en la oscilación colectiva de electrones de conducción libres.

En nuestro estudio utilizaremos nanopartículas de plata, las cuales presentan a parte de las características ya mencionadas, grandes características para aplicaciones biomédicas, por ser un gran agente bacteriano, fungicida, antiviral y cicatrizante. A parte, las nanopartículas en una matriz polimérica como es el caso, suelen mejorar la dureza, la resistencia al desgaste, así como una mejor protección frente a la corrosión.

Por todo lo anterior suscita gran interés la combinación de recubrimientos de policonductores con nanopartículas, debido a su efecto sinérgico frente a corrosión y las propiedades antibacterianas, para el uso médico.

Dependiendo del tamaño o forma presentan propiedades diferentes. En este proyecto sintetizaremos nanopartículas esféricas de 1-10 nm, las cuales nos generan iones Ag^+ . Estos iones son los principales elementos que nos dan nuestro comportamiento bactericida debe a su gran reactividad frente a sustancias como proteínas, enzimas, ADN, etc. La sal $AgNO_3$ produce un efecto bactericida similar, pero es necesario cantidades mayores para el mismo efecto, concentraciones a nivel micromolar. Las nanopartículas de plata muestran un comportamiento bactericida a concentraciones a nivel nanomolar lo cual es una gran ventaja.

Las síntesis de nanopartículas se suelen basar en reacciones de reducción de sales metálicas de plata (I). Para ello es necesario un precursor metálico, un agente reductor y por último un estabilizante. Hay diversos métodos que siguen estos pasos y que varían en el tipo de precursor metálico o reductor.



En el presente proyecto el método utilizado será el método Creighton. Este método es de los más populares, generando nanopartículas esféricas de 10 nm que se consigue gracias a la reducción de AgNO_3 con el reductor NaBH_4 . [21]

Las capacidades antimicrobianas de las nanopartículas de Ag se determinan básicamente con dos parámetros, que son la concentración mínima de nanopartículas necesaria para la inhibición del crecimiento de los microorganismos (CMI), así como la concentración bactericida mínima (CMB), concentración mínima en la cual un 99.9% de las bacterias son eliminadas en 24h.

El efecto sobre la salud de grandes cantidades de nanopartículas es aún objeto de estudio. Pero puede presentar cierta citotoxicidad a nivel intracelular. La plata por lo general no tiene efectos adversos en el cuerpo humano de forma macromolecular, salvo reacciones alérgicas cutáneas en ciertos casos.

El impacto de las nanopartículas sobre el medioambiente puede ocasionar un gran perjuicio si estas se utilizan de forma masiva en la industria. Una alta concentración de estas nanopartículas en las aguas residuales perjudicaría el uso de bacterias nitrificantes, que sirven para la depuración de aguas. Una concentración de nanopartículas de plata produciría un efecto bactericida sobre estas bacterias beneficiosas, disminuyendo su capacidad. [22]



3-PROCESO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIALES

Las probetas suministradas por la Universidad Politécnica de Valencia corresponden a la aleación Ti-6Al-4V, obtenida a partir de polvos elementales cuya composición química se recoge en la tabla 1.

Al	V	Fe	Zr	O	N	H	Ti
6.62%	4.55%	0.02%	0.03%	0.55%	0.5%	0.3%	88.8%

T

Tabla 1: Composición química de los polvos

Estos polvos fueron conformados por pulvimetalurgia con objeto de conseguir las características y las propiedades deseadas. Los polvos fueron compactados uniaxialmente a 600 MPa y fueron sinterizados en alto vacío a temperatura de 1250°C durante tres horas, seguido de un enfriamiento lento en el horno hasta llegar a temperatura ambiente.

De este modo se obtuvieron 19 muestras en forma de disco de aproximadamente 20 mm de diámetro y 5.5 mm de espesor. La tabla 2 nos muestra las dimensiones finales de cada muestra.



Aleación	Muestra	Diámetro (mm)	Contracción radial %
Ti6Al 4 V	1	19,77	1,15
	2	19,26	3,7
	3	19,23	3,85
	4	19,34	3,3
	5	19,41	2,95
	6	18,93	5,35
	7	19,31	3,45
	8	19,44	2,8
	9	19,3	3,5
	10	19,3	3,5
	11	19,4	3
	12	19,1	4,5
	13	19,9	0,5
	14	19,52	2,4
	15	19,43	2,85
	16	19,4	3
	17	19,3	3,5
	18	19,56	2,2
	19	19,33	3,35

Tabla 2: Contracción radial de las muestras Ti6Al4V

Observamos que la mayor contracción la experimentan las probetas nº 6 y nº 12 que, en principio, no se consideran en el estudio. Por otra parte, las muestras de menor contracción son las probetas nº1 y nº13, mientras que el resto todas presentan contracciones similares entre el 2%-4%, las cuales serán las elegidas para llevar a cabo nuestro trabajo, tratando de conseguir un material lo más homogéneo posible para los distintos ensayos. Para acotar más aún la selección de muestras, utilizaremos también los datos de porosidad abierta, porosidad cerrada y densidad relativa de las muestras suministradas, todos estos datos se recogen en la tabla 3.



Aleación	Muestra	Porosidad abierta (%)	Porosidad cerrada (%)	Densidad experimental (g/cm ³)	Densidad relativa (%)	Densidad relativa promedio	Densidad relativa Desv. Est.
Ti6Al4V	1	0,42	5,43	4,245	94,15	94,3	0,1
	2	0,26	5,51	4,249	94,24		
	3	0,12	5,49	4,256	94,39		
	4	0,29	5,38	4,253	94,33		
	5	0,18	5,38	4,258	94,44		
	6	0,37	5,15	4,260	94,49		
	7	0,17	5,33	4,261	94,50		
	8	0,11	5,45	4,258	94,44		
	9	0,08	5,43	4,261	94,49		
	10	0,01	5,49	4,261	94,50		
	11	0,14	5,52	4,254	94,35		
	12	0,25	5,48	4,250	94,27		
	13	0,18	5,63	4,247	94,19		
	14	0,79	5,17	4,240	94,04		
	15	0,20	5,41	4,256	94,40		
	16	0,48	5,34	4,247	94,18		
	17	0,61	5,27	4,244	94,12		
	18	0,24	5,36	4,256	94,40		
	19	0,04	5,52	4,258	94,44		

Tabla 3: Propiedades muestras Ti6Al4V

Todas las muestras son altamente homogéneas en cuanto a densidad relativa, y que se sitúa en torno a un 94% de la densidad teórica del material oscilando entre 4.24 y 4.26 g/cm³. No obstante, si existen algunas pequeñas diferencias entre las muestras en lo relativo a la porosidad abierta y cerrada.

Observamos que las muestras con menores valores de porosidad abierta tienen, en general, mayores valores de porosidad cerrada y a la inversa.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, de las diecinueve probetas elegimos seis, para hacer los ensayos electroquímicos pertinentes, así como una caracterización mecánica y microestructural experimental, que se mostrarán en el siguiente capítulo. Entre ellas, escogimos las que tenían los valores más elevados de porosidad abierta, las de menor porosidad abierta y mayor porosidad cerrada, y las que más y menos densidad global tenían. Con ello pretendemos analizar los efectos que pudiera tener el tipo de porosidad en los distintos ensayos de caracterización que realizaremos.

Los datos presentados en la tabla 4, fueron proporcionados junto con el material por la Universidad Politécnica de Valencia. Estos datos corresponden a las seis probetas que hemos elegido para caracterizar nuestro material, y a las que haremos los ensayos electroquímicos. No obstante, en el apartado de caracterización de los materiales, siguiente capítulo, se evaluarán experimentalmente los parámetros de densidad y porosidad de las muestras seleccionadas.

Aleación	Muestra	diametro (mm)	espesor(mm)	Densidad aleacion (g/cm ³)	Vterorico (cm ³)	Porosidad abierta (%)	Porosidad cerrada (%)	Dendidad experimental	Dendidad relativa (%)
Ti64	7	19,31	5,43	4,509	1,518	0,17	5,33	4,261	94,5
	10	19,3	5,41	4,509	1,51	0,01	5,49	4,261	94,5
	11	19,4	5,38	4,509	1,507	0,14	5,52	4,254	94,35
	14	19,52	5,4	4,509	1,498	0,79	5,17	4,24	94,04
	17	19,3	5,41	4,509	1,507	0,61	5,27	4,244	94,12
	19	19,33	5,38	4,509	1,502	0,04	5,52	4,258	94,44

Tabla 4: Propiedades muestras seleccionadas Ti6Al4V

3.2 PREPARACIÓN PROBETAS

3.2.1 Corte

Lo primero que hacemos es cortar la pieza a la mitad en una tronzadora de precisión. La probeta la apretamos mediante una mordaza, dejando un sobrante fuera de está, por donde pasará nuestra herramienta de corte. Elegimos el disco de corte, así como la velocidad de avance de la herramienta. Estos parámetros los elegimos según sea la dureza de nuestro material. En la figura 1, se nos muestra una tabla de valores de corte y tipo de disco en función de nuestro material.

MATERIAL	DUREZA	DISCO	LIMITE DE FUERZA	VELOCIDAD DEL PIE mm/s	VELOCIDAD DEL DISCO r.p.m.
REFRAMICOS MINERALES CRISTALES	>800 HV	100 CA	BAJO	0.005-0.15	3000
		230CA	BAJO	0.005-0.2	3000
		330CA	ALTO	0.005-0.3	3000
		430CA	ALTO	0.005-0.3	3000
CARBUROS SINTERIZ CERÁMICAS DURAS	>800HV	352CA	MEDIO	0.005-0.25	3000
		452CA	MEDIO	0.005-0.25	3000
MATERIALES FERROSOS DE DUREZA EXTREMA	>500HV	355CA	MEDIO	0.005-0.25	3000
MATERIALES FERROSOS DE DUREZA ALTA Y MUY ALTA	350-500HV	356CA	MEDIO	0.05-0.3	1000-3000
METALES BLANDOS Y MEDIO BLANDOS	30-350HV	357CA	MEDIO	0.05-0.30	1000-3000
		457CA	MEDIO	0.05-0.30	1000-3000

Figura 1: tabla parámetros de corte según dureza

Nuestro material es ferroso de dureza alta, por lo que tenemos un disco 356C, a una velocidad disco de 1000-2000 r.p.m, velocidad avance 0.05-0.3 mm/s. El resultado del corte se muestra en la siguiente figura 2.



Figura 2: Resultado primer corte muestras

Una de estas mitades la volvemos a cortar a la mitad a lo largo de su diámetro. Con esta nueva mitad repetimos el proceso quedándonos un cuarto de una de las mitades de la figura 2, o lo que es lo mismo un octavo del volumen total de la muestra.

Este procedimiento lo repetiremos con las seis muestras, de esta forma tendremos 4 muestras de diferentes tamaños por cada una de las probetas suministras. Este será material suficiente para realizar los diversos ensayos.

Los cortes los haremos mediante nuestra tronzadora dimensional Struers Accotum-5, figura 3.



Figura 3: Tronzadora dimensional

Tomaremos el octavo de volumen de cada una de las seis muestras que hemos elegido, para el siguiente paso, que será empastillado de esta

3.2.2 Empastillado

Este proceso lo haremos gracias a una prensa metalográfica (figura 4), que aplica calor a la vez que presión para polimerizar los polvos de metacrilato que utilizaremos como resina. Colocaremos nuestra muestra metálica en el centro del cilindro inferior de la prensa y a continuación verteremos el polvo de metacrilato. A continuación, cerraremos la prensa y aplicamos un precalentado de tres minutos, seguido de un calentamiento de seis minutos a 900 °C con una presión de 20 kN. Por último, un enfriamiento de tres minutos hasta conseguir enfriar la muestra a temperatura ambiente.

El polvo de metacrilato polimeriza, creando una probeta perfectamente transparente, en la que queda encapsulada la muestra metálica, facilitando así el manejo en nuestros ensayos posteriores, figura 6.



Figura 4: Prensa metalográfica



Figura 5: Muestra en embolo de la prensa



Figura 6: Muestra empastillada final



3.2.3 Lijado y Taladrado

Para poder hacer los ensayos electroquímicos de corrosión, así como los de impedancias, necesitamos crear un punto de contacto eléctrico dentro de la probeta. Este contacto eléctrico se conseguirá roscando una varilla de latón hasta que nos toque con la muestra. Para ello necesitamos crear un plano, para que sea más fácil después tanto el taladrado como el acople de la varilla de latón.

Desbastamos un borde de la probeta con una lija industrial, creando así un plano, por el cual incidiremos con el taladro.

Taladramos con una broca de 2.5mm hasta que está toque con nuestra muestra. En esta operación hay que tener especial cuidado en no hacer un taladro de más anchura, así como asegurar que este llegue bien hasta nuestra muestra metálica. Es muy importante para que el contacto eléctrico cuando se rosque la varilla de latón sea uniforme, ya que nuestras técnicas electroquímicas tendrán intensidades muy bajas, por lo que cualquier interferencia en este contacto no nos daría buenos resultados. A continuación, pasamos tres machos, para crear la rosca, vamos de más fino a más grueso. Nuestra rosca ha de quedar bien definida y de las dimensiones requeridas para asegurar un buen apriete de la varilla de latón, y así un buen contacto eléctrico. De esta forma ya tenemos creado nuestro agujero roscado, con el que se hará el contacto eléctrico entre él y la varilla de latón. Por último, mediante una pistola de aire comprimido, limpiamos el agujero roscado, para eliminar cualquier resto de metacrilato de dentro, y dejar la rosca sin ninguna interferencia, como se muestra en la figura 7.

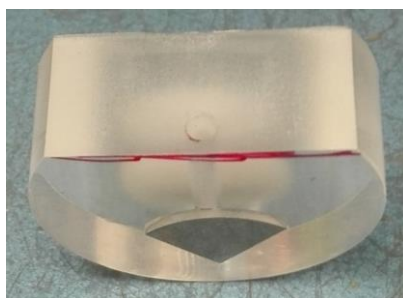


Figura 7: Taladro en la Probeta

3.2.4 Desbaste y Pulido

Una vez tenemos nuestras muestras empastilladas, procedemos a dejar la superficie perfectamente plana y pulida, posteriormente se requiere de una limpieza muy meticulosa, para que en la superficie del metal aparezcan los poros que están ocultos en nuestra muestra, por los restos de abrasivos y detritus (suciedad).

El primer paso será pasar nuestra muestra por el disco de desbaste de grado 230, aplicando una presión manual constante para no provocar planos en ella, ya que luego será muy difícil eliminar en los siguientes desbastes y el pulido en la muestra será irregular. A continuación, pasamos nuestra muestra por el siguiente paño de grado 400, cambiamos la orientación de la muestra para eliminar las rayas del anterior paño que tendrán una orientación única, y repetimos el procedimiento. Los dos siguientes paños son de grado 800 y 1000, repetimos el proceso, en cada paño cambiamos la orientación de la muestra para eliminar todas las rayas del procedimiento anterior. De esta forma al terminar el último desbaste, nuestra probeta tendrá que tener rayas finas en una única dirección. Discos de desbaste en la figura 8.



Figura 8: Discos de desbaste

A continuación, mentemos la muestra en un baño de ultrasonidos, figura 9, que simplemente contendrá agua destilada y jabón. Con esto conseguimos que nuestra muestra se limpie de cualquier suciedad que haya podido coger en los anteriores procesos, para evitar la contaminación de los platos de pulido y evitar así posibles rayas indeseables en su superficie. Este baño no durará más de 1 minuto lo suficiente para pasar al siguiente paso.



Figura 9: Baño de Ultrasonidos

Los dos últimos discos por los que se pasarán las probetas serán el proceso de Pulido, figura 10. Este se hará primeramente con un disco que tiene en su superficie un paño al que aplicaremos una solución de diamante suspendido de 6 μm Bueheler.

En este paño tenemos que conseguir la desaparición de todas las rayas de los procedimientos de desbaste, quedando la superficie de la aleación casi especular. Volvemos a pasar la muestra por los ultrasonidos, para eliminar la disolución anterior y no contaminar el último plato de pulido.

Por último, pasamos la muestra por el último paño con otra disolución de diamante suspendido más fino de 2.5 μm . La superficie de la aleación debe quedar más porosa, debería desaparecer la especularidad de la muestra, esto sería un indicativo de que la muestra ya estaría preparada.

Es importante en este último paño evitar las colas de cometa, arrastre de material cuando se define el poro, es decir, que nuestro poro no quede perfectamente definido y sin deformación o detritus en su interior. Para ello moveremos nuestra probeta en sentido circular, contrario al giro del disco.



Figura 10: Discos de Pulido y lubricantes de diamante suspendido

Una vez finalizados los procesos de desbaste y pulido metemos la muestra por última vez en el baño de ultrasonidos, para que cualquier suciedad incrustada en su cara quede libre de esta, y todos sus poros estén perfectamente definidos, asegurando así que toda la superficie activa del material está libre.



3.3 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL

3.3.1. Caracterización microestructural

Medida de la Porosidad

El primer paso en la caracterización microestructural de nuestro material es en estado de pulido, y se lleva a cabo por microscopía óptica, donde son visibles los poros que presenta la superficie metálica resultante de la preparación metalográfica.

La medida de la porosidad la haremos mediante un microscopio óptico Nikon Optiphot conectado a un programa de análisis de imagen, Omnimet. En la sección central de la probeta inicial, que será la superficie que luego se expone en los ensayos de corrosión. Mediante análisis de imagen, se genera una rutina para la medida de la porosidad que nos medirá la porosidad total, en siete regiones diferentes de las distintas muestras, elegidos de forma aleatoria para tener una variabilidad estadística por cada muestra menor. Esto ya viene definido por defecto en nuestra rutina de porosidad.

Medida de la Densidad

Analizaremos la densidad de las muestras seleccionadas con objeto de comprobar si los valores experimentales se ajustan a los valores teóricos de nuestro suministrador mostrados en la Tabla 3. Como ya hemos avanzado esta característica esta intrínsecamente relacionada con la porosidad de nuestras probetas, pues a mayor porosidad menor será su densidad.

Calcularemos la densidad mediante el método de Arquímedes. Asegurándonos que la muestra está perfectamente limpia como seca. Pesamos en una balanza de alta precisión nuestro picnómetro vacío con el tapón: P_p . Introducimos la muestra sin empastillar en nuestro picnómetro. Nuestra muestra no estará empastillada en el metacrilato, ya que si no, estaríamos realizando mal el proceso, y lo pesamos (*ec.1*): $P_p + M$. Después llenamos el picnómetro con agua destilada hasta la marca y lo volvemos a pesar (*ec.2*): $P_p + M + H_2O$. En el llenado de agua nos ayudaremos de una jeringuilla, ya que es muy importante que nuestra cantidad de agua sea la justa. Por último, retiramos la muestra del picnómetro y rellenamos de nuevo con agua hasta la marca de este. Pesamos de esta forma picnómetro con agua sin la muestra (*ec.3*): $P_p + H_2O$.



Según el método de Arquímedes, todo cuerpo sumergido tiene un empuje E, hacia arriba del mismo valor que el peso del fluido desalojado. Este empuje hacia arriba se verá contrarrestado por una acción del mismo valor, pero en sentido contrario, principio de acción reacción.

El volumen de agua desalojado será el mismo que el volumen de la muestra, por lo que ya podemos calcular, a partir de los datos de peso y volumen, la densidad del sólido.

Masa del sólido: $M = (P_p + M) - P_p$ (ec.1)

Masa agua sin muestra: $A = (P_p + H_2O) - P_p$ (ec.2)

Masa de agua con muestra $A_g = (P_p + M + H_2O) - (P_p + M)$ (ec.3)

Sabemos que la densidad del agua es de 1g/cm^3 , nuestro volumen de agua corresponderá con nuestra masa. El volumen de agua desalojado como hemos dicho es el volumen de la muestra. Por lo que el volumen de agua desalojado será: A-Ag.

Este volumen de agua desalojado es el volumen de la muestra como hemos dicho y sabiendo la masa de esta podemos calcular finalmente su densidad, (ec.4):

$$\text{Densidad} \rightarrow D = \frac{M}{A - A_g} \text{ (ec.4)}$$

Análisis microestructural por microscopía óptica

El siguiente paso en la caracterización microestructural de nuestro material, que consiste en el estudio mediante microscopía óptica de las seis probetas seleccionada con objeto de comprobar que todas ellas, al margen del grado de porosidad, presentan el mismo tipo de microestructura en cuanto a fases y constituyentes, así como en su distribución relativa.

Para revelar las fases que componen nuestras probetas, haremos un ataque metalográfico que nos permita distinguir las diferentes fases presentes, así como revelar la morfología de los granos, detectar posibles heterogeneidades, etc. Lo haremos atacando nuestras probetas con diferentes reactivos, con objetivo de seleccionar el más adecuado. Primeramente, utilizamos reactivo de Vilella: 5 ml HCl, 1 g de ácido pícrico y 100 ml de etanol o metanol, pero el ataque apenas nos permitía distinguir entre las diferentes fases, es decir, no se nos atacaba correctamente.



Por ello, se pasó a usar un ataque ácido más agresivo y con referencias de un mejor resultado, el **reactivo de Kroll**, compuesto por 3 ml de fluorhídrico y 6ml de ácido nítrico en 100 ml de agua. [23]

Con este reactivo conseguimos que nuestro material se disuelva selectivamente y revele las fases y microconstituyentes que lo integran. Este ataque se realizará durante 4-5 segundos, cuando veamos que nuestra pieza se oscurece y pierda el brillo, como consecuencia de su disolución parcial, se parará la reacción sumergiendo la probeta metalográfica en agua destilada.

El análisis de las muestras se realizará con el microscopio óptico en el cual tomaremos imágenes a diferentes aumentos 50, 100, 200 y 400. En todas las probetas se observa la microestructura esperable para nuestra aleación, que es la típica de un material bifásico, compuesto por α y β .

Análisis microestructural por difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X constituye una herramienta básica para la caracterización de materiales cristalinos, ya que permite por un lado establecer la forma alotrópica bajo la que se presenta una sustancia, y por otro lado, analizar las sustancias que presentan varias fases constituidas por los mismos elementos. Para la identificación de estas se procede a comparar la posición y la intensidad de las líneas presentes en el espectro, problema con todos los espectros de difracción conocidos, los cuales aparecen incluidos en una base de datos que cada año publica la organización ICDD (Internacional Center for Diffraction Data). La identificación y determinación cristalográfica de las fases presentes en nuestra aleación, y que han sido descritas anteriormente, se ha realizado mediante análisis por difracción de Rayos X de una de las probetas de estudio, en concreto la probeta 7. No se ha considerado necesario analizar otras, habida cuenta que el análisis microestructural anterior a puesto de manifiesto que todas las probetas tienen las mismas fases y microconstituyentes. Para ello utilizamos un difractómetro de rayos X CubiX pro PANalytical

Análisis microestructural por Microscopía Electrónica de barrido SEM(EDX)

Para completar la caracterización microestructural de nuestro material, analizamos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis, la probeta 10 anteriormente descrita, previo ataque con reactivo de Kroll. Se completa el estudio con sonda de microanálisis que nos permite conocer desde el punto de vista cualitativo la composición química de las fases presentes en el material.

3.3.2 Caracterización mecánica

Una vez caracterizado el material microestructuralmente, pasamos a conocer algunas de sus propiedades y características mecánicas más relevantes. En concreto se han llevado a cabo ensayos de dureza de dos tipos para determinar la macro y la microdureza del material, y se ha determinado el módulo elástico del material mediante ultrasonidos.

Ensayo de Macrodureza Vickers

Para la determinación de la macrodureza de las probetas en estudio, se ha seleccionado el ensayo de dureza Vickers, que se lleva a cabo de la siguiente manera. Se coloca la probeta en un durómetro previo acondicionado de la misma, para conseguir una superficie totalmente recta y lisa. Se aplica mediante un penetrador de diamante en forma de pirámide, una carga de 31,25 kg durante 30 segundos y se retira. Este proceso se realiza cuatro veces por muestra dibujando un triángulo equilátero. Se dispone por tanto de cuatro improntas por muestra cuyos resultados deben coincidir.

Con la ayuda de un microscopio y el software de análisis de imagen se miden las huellas que ha dejado el penetrador sobre la superficie. Para ello se determina mediante análisis de imagen las dos diagonales que se han formado al penetrar la pirámide de diamante, y que ha generado una huella en forma de rombo, figura 11.

La macrodureza Vickers se calcula mediante la siguiente ecuación, (ec.5).

$$HV = 1.8543 \frac{P}{l^2} \text{ (ec.5)}$$

P : carga aplicada en (kgf)

l : Diagonal media de la huella (mm)

Este procedimiento lo haremos con las cuatro huellas que tenemos en cada muestra para sacar su media y desviación estándar y tener una variabilidad estadística más acotada.

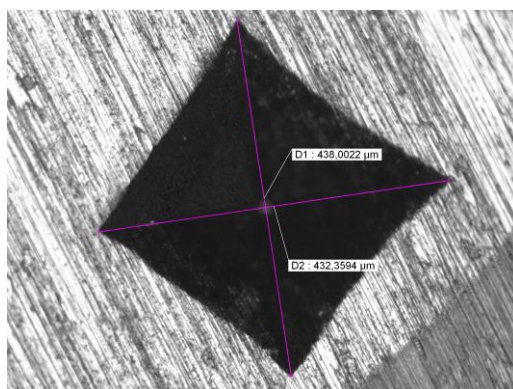


Figura 11: Medida diagonales huella, por software análisis de imagen



Las tablas de apartado 4.1.2, nos muestran los resultados obtenidos en cada probeta para las cuatro improntas, así como la media y la desviación estándar. Los ensayos se consideran válidos cuando la cuarta medida realizada en el interior del triángulo equilátero coincide con la media de las otras tres más/menos la desviación estándar.

Ensayo de Microdureza Vickers

En el ensayo de macrodureza se analiza la resistencia superficial de todo el material incluidos los poros. En el caso de los ensayos de microdureza se trata de evitar estos poros y por tanto se evalúa la dureza de las diferentes fases y microconstituyentes que integran nuestro material.

Los ensayos de microdureza se han realizado en un microdurómetro marca Matsuzawa MXT7, figura 12, con una carga de 100 g y un penetrador de diamante en forma piramidal. El procedimiento es similar al de macrodureza, con la diferencia que la medida nos la da el microscopio de forma automática, ya que el propio equipo nos permite medir a 400 aumentos las diagonales de las huellas generadas y registra la dureza Vickers automáticamente.

Previa preparación de las muestras mediante desbaste y pulido, se colocan las muestras en la mordaza y se ajusta la bancada hasta que tengamos una visión nítida de la muestra con 100 aumentos. Se selecciona las escalas de dureza en la que deseamos medir, en nuestro caso dureza Vickers.

Se sitúa el penetrador de diamante allí donde se quiere generar la huella (evitando los poros), y se realiza automáticamente la huella, a la vez que se indica cuando se ha concluido la aplicación de carga y se pasa al proceso de medida. Se mide la huella que nos ha quedado a 400 aumentos, mediante unas regletas situados en los oculares del microdurómetro, que se mueven de tal forma que acotamos los extremos de la huella piramidal y se miden las dos diagonales de la huella generada. El microdurómetro registra en la pantalla de forma automática el valor de la microdureza, cuando este ya tenga acotadas las dos diagonales, figura 13.



Figura 12: Microdurómetro



Figura 13: Medidas diagonales de la huella

Determinación de Módulo elástico mediante ultrasonidos

Para completar la caracterización mecánica de nuestra aleación se realizará la determinación de su módulo elástico mediante ultrasonidos. Para calcular el módulo de Young o módulo elástico utilizaremos la técnica de ultrasonidos.

Se ha empleado un equipo Krautkramer us10, figura 14.



Figura 14: equipo de ultrasonidos KRAUTKRAMER US10

Para ello, necesitamos obtener las medidas las velocidades de propagación de las ondas acústicas, tanto para las ondas longitudinales como para las ondas transversales.

Para las ondas longitudinales se ha empleado un palpador CLF4 de 15 GHz, con fluido acoplante Shear Wave SW-2 PANAMETRICS-NDT.

Para las ondas transversales se ha usado un palpador v156-RM(6mm) y 5GHz” y fluido acoplante Shear Wave SW-2 PANAMETRICS-NDT.

El procedimiento que seguir ha de tener un ajuste previo de los parámetros del equipo, en los que se defina la puerta a TOF a pico, donde ha de salir nuestra señal etc. Una vez ajustados los parámetros anteriores se procede a la calibración. Previamente se ha ajustado el campo a un valor adecuado a la probeta. Para la calibración se introducen los puntos de referencias para dos ecos. En el grupo de funciones CAL, se introduce el valor de la altura de la probeta y el doble de la altura de la probeta. Se mueve la puerta de tal forma, que se registren los dos ecos anteriores y posteriormente en el grupo de funciones BAS y se lee la velocidad en m/s.

En nuestra imagen 15, podemos ver los ecos de salida, así como la velocidad de onda.



Figura 15: Señal de rebote ultrasonidos

Una vez tenemos nuestras velocidades longitudinales y trasversales del sonido procedemos a calcular el valor del módulo de Young (MPa), (ec.6). [24]

$$E = \frac{3\rho V_L^2 (V_L^2 - \frac{4}{3}V_T^2)}{(V_L^2 - V_T^2)} \text{ (ec.6)}$$

3.4 ENSAYOS DE CORROSIÓN

Nuestra caracterización electroquímica vendrá dada por los ensayos de impedancias, potencial a circuito abierto, y polarización anódica. De esta manera tendremos un claro análisis del comportamiento frente a corrosión de nuestras muestras de estudio. En el capítulo anterior ya hablamos de las características que reflejaban estos ensayos, así como el fundamento teórico en el que se apoyaban. A continuación, describiremos brevemente la manera de proceder que hemos empleado en cada uno de ellos para caracterizar nuestras muestras, analizando los resultados obtenidos en el siguiente capítulo.

Para los ensayos de corrosión, utilizaremos un potenciostato/galvanostato 273A, CorrWare como software para realizar los ensayos, y CorrView como software de análisis de los resultados obtenidos.

El montaje de nuestra celda electrolítica será idéntica para nuestros ensayos, difiriendo estos en las condiciones que imponga nuestro potenciostato, a través de las plantillas para cada ensayo. El montaje se puede ver en nuestra figura 16, celda electrolítica de tres electrodos: el de trabajo (probeta metalográfica), el de referencia (calomelanos) y el contraelectrodo (grafito). Nuestra celda se rellenará con el electrolito que queramos estudiar, KCl, ácido ó PBS. Nuestro ácido lo obtenemos con 133,15 ml de ácido sulfúrico y 146 g de NaCl disuelto en 5 l de agua destilada. Mientras que el PBS (buffer fosfato salino) será solución de NaCl y KCl con fosfato sódico.

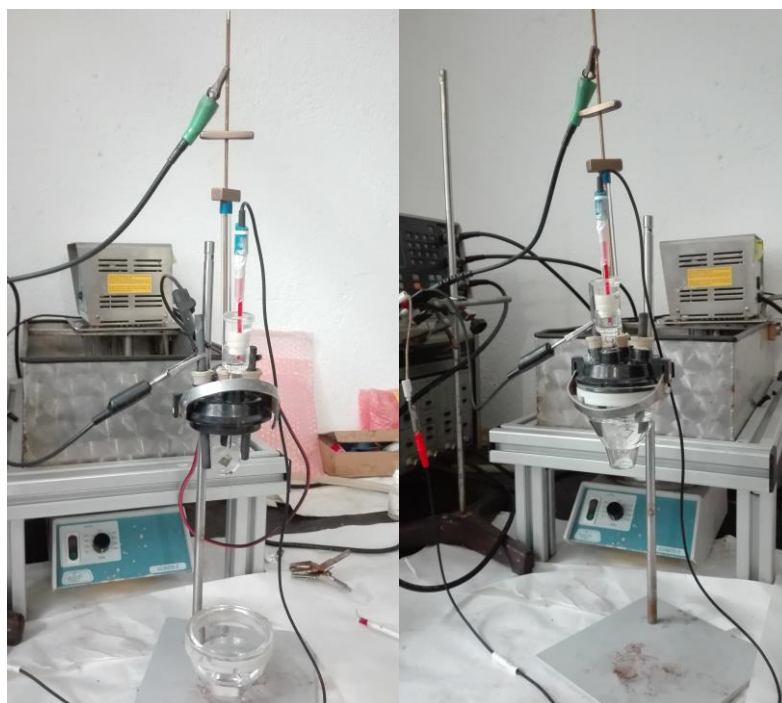


Figura 16: Montaje celda electrolítica para ensayos de corrosión

3.4.1 Espectroscopía de Impedancias

Como paso previo al registro del espectro de impedancias, es preciso mantener al electrodo de trabajo, nuestra probeta, sumergido durante 30 minutos en la disolución para determinar el potencial a circuito abierto, puesto que el ensayo sólo se realizará cuando se haya alcanzado un potencial estable, es la fase conocida como acondicionado.

A continuación, se efectuaron medias de impedancia electroquímica para la aleación de estudio en tres medios de ensayo diferentes (KCl, medio ácido y medio fisiológico). Los ensayos se han realizado sobre varias probetas en el mismo medio, con objeto de observar las diferencias entre las diferentes probetas, todas ellas procesadas con el mismo polvo y en las mismas condiciones. Los ensayos se han realizado a dos valores de potencial, uno es circuito abierto, que es el estándar, y otro imponiendo un potencial en nuestro caso a OV, que es ligeramente más noble que el de circuito abierto, plantilla figura 17.

Para todos los ensayos se utilizó como perturbación una señal sinusoidal con un rango de frecuencias entre 1E6 Hz y 0.01Hz, estabilizando el sistema previamente durante 30 minutos.

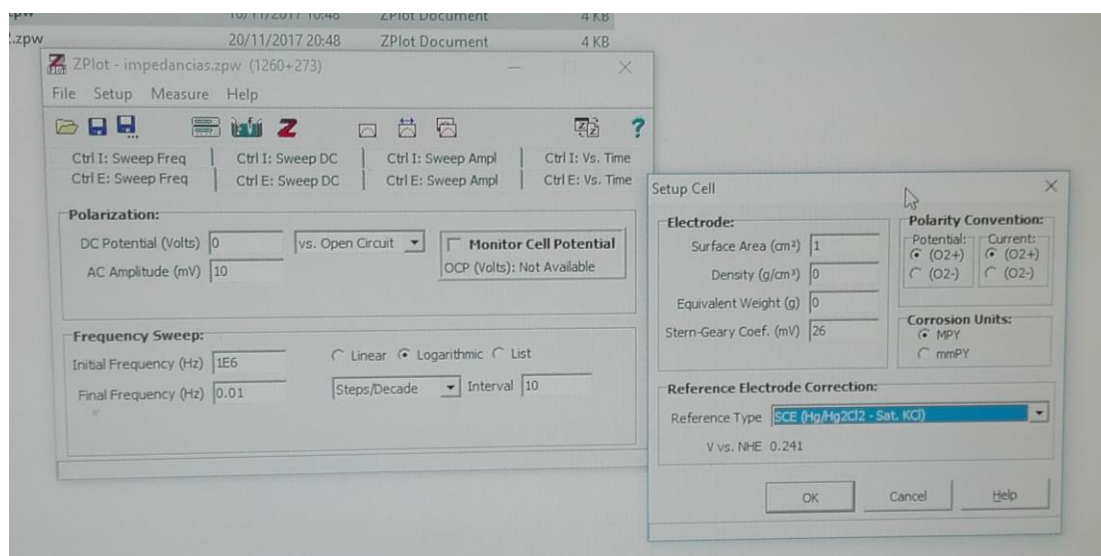


Figura 17: Plantilla potenciostato para impedancias

Los ensayos se realizan con el analizador de impedancias Solatron 1260, utilizando como software para realizar los ensayos el Zplot, y como software para analizar los resultados Zview.



Estos ensayos se realizaron por duplicado o incluso triplicado sin que se aprecien diferencias significativas entre los mismos. Se analizó también mediante esta metodología la evolución en el tiempo que experimenta nuestro material al permanecer sumergido en dos medios de ensayo, PBS y ácido.

Los datos registrados durante los ensayos de impedancias se pueden representar de dos formas distintas:

- Componente real e imaginaria de la impedancia total.
- Módulo de impedancia $|Z|$ y el ángulo de fase φ en función de la frecuencia.

De esta forma, se representan de manera común los datos, utilizando dos tipos de diagramas:

-El diagrama de Nyquist: Se representa la parte imaginaria frente a la parte real de la impedancia. Es el sistema de representación más utilizado, y la información que se obtiene de éste se basa en la forma que adoptan los espectros.

-El diagrama de Bode: se representan el logaritmo del módulo de la impedancia, ($\log |Z|$) y el desfase (φ) en función del logaritmo de la frecuencia ($\log \omega$). A diferencia de los diagramas de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo EIS, ya que las frecuencias se identifican claramente.

En la última parte del trabajo, se utilizará también esta misma metodología, para analizar el efecto de los recubrimientos de polipirrol aplicados al material, y las nanopartículas de plata insertadas en este último.

3.4.2 Ensayo de potencial a circuito abierto

En este ensayo, el potencióstato se encarga de registrar los datos que proporcionará el experimento que ocurrirá en la celda electrolítica. Durante todo el ensayo, reflejará y guardará la curva de potencial-tiempo que se genera a circuito abierto. Se generará una gráfica que servirá para discutir los resultados. Las etapas que caracterizan el ensayo de OCP son:

Preparación de las probetas: Se realiza la preparación metalográfica de modo que la muestra final presenta un acabado con pulido de 1 micra y poros limpios por ultrasonidos. Este procedimiento ya lo vimos en el capítulo anterior.

Montaje del ensayo: Se utiliza medio ácido en unos ensayos y medio fisiológico (PBS) en otros, el montaje será idéntico al de la figura 16.

Configuración del ensayo: El ensayo de OCP se configura de modo que tenga una duración de 3600 segundos.

Finalización del ensayo y registro de datos: Una vez terminado todo el ensayo de OCP comienza el ensayo de polarización anódica. Las curvas de este ensayo quedan guardadas en el ordenador para su posterior estudio.

3.4.3 Polarización anódica

El ensayo se encuentra normalizado tomando como base la norma ASTM G-5. Los ensayos se han realizado utilizando la celda electrolítica, figura 16 y el potenciostato anteriormente referenciado.

Utilizaremos para este ensayo solo dos medios, electrolitos, el medio ácido y el medio fisiológico. Para la realización de este ensayo, es necesario un previo acondicionamiento y preparación de las probetas para una mejor manipulación. El proceso seguido para la preparación de las mismas ha sido el descrito anteriormente en el apartado de caracterización microestructural, y se realizará inmediatamente después del ensayo de potencial a circuito abierto. Las etapas de las que consta el ensayo de polarización anódica los podemos ver en la figura 18.

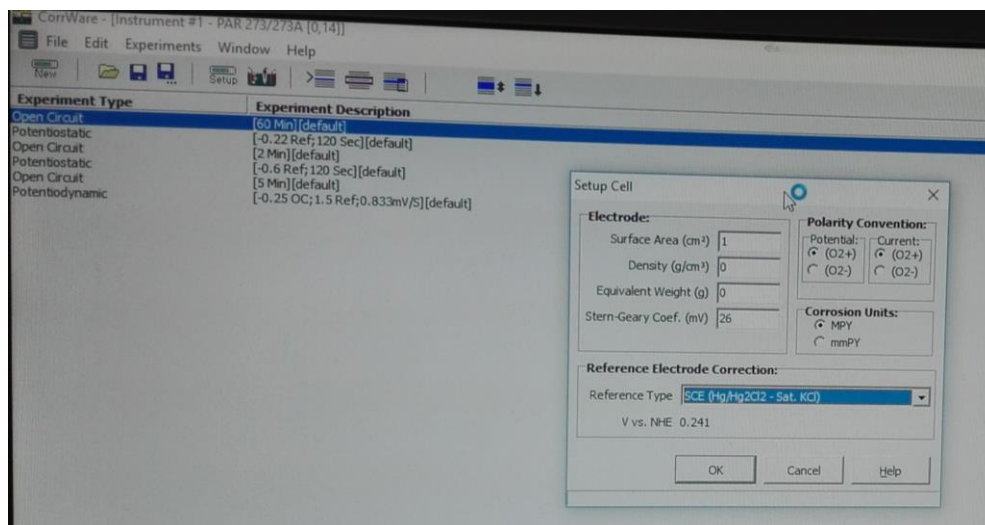


Figura 18: Etapas polarización anódica

En él, podemos apreciar un acondicionamiento electroquímico previo, que consta de una fase de ataque anódico a un potencial de $E = -220\text{mV}$ durante 2 minutos, parada de 5 minutos a potencial de circuito abierto y limpieza catódica a potencial $E = -600\text{mV}$ durante 1 minuto. Continúa con un barrido potenciodinámico en dirección anódica. El potencial de partida, $E_{\text{corr}} = -0.35\text{V}$ y el potencial final es $E = 1.2\text{V}$. La velocidad de barrido es de $v = 300\text{mV/s}$.



3.5 RECUBRIMIENTOS

Para dar una mayor protección frente a la corrosión se depositará en las probetas un polímero conductor, pirrol que al polimerizar se transforma en polipirrol. Este polímero ha sido escogido por los resultados que ofreció en otros proyectos. Se ha probado con otros polímeros conductores como la polianilina pero se depositaba peor y, además ofrecía una película protectora más inestable.

Para la generación de la película protectora en las muestras se usarán dos métodos, cronopotenciometría y cronoamperometría, ya que la voltametría cíclica también se ha descartado ya que daba lugar a revestimientos de peor calidad.

En una segunda fase añadiremos nanopartículas de Ag a la disolución de pirrol y dopante, para conocer su efecto desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión y comprobar si el recubrimiento mejora con esta adicción. Estos recubrimientos se pretenden mejorar el ya presumible buen comportamiento de nuestro material frente a la corrosión en general y a la biocorrosión en particular. Como ya se mencionó el uso de nanopartículas de Ag, resulta de gran interés en el uso biomédico debido a su efecto antibacteriano. El uso de nanopartículas distribuidas en una matriz polimérica a su vez podría mejorar la biocompatibilidad del revestimiento, pero esto será objeto de posteriores estudios.

3.5.1 Generación del recubrimiento polipirrol

Generación disolución

La solución de síntesis se prepara en un matraz de 100 ml, en el que se introduce 700 μ l de pirrol 0.2M, que la enrasaremos con la disolución acuosa de DBSA 0.1M ($C_{18}H_{29}NaO_3S$), que actuará como dopante, para ello:

Pesamos 1.7424 g de DBSA en una balanza de alta precisión, y lo diluimos en un matraz con agua desionizada sin que se supere los 50 ml de disolución. Mediante una pipeta, cogemos los 700 μ l de pirrol y los vertimos en la disolución anterior.

Metemos nuestro matraz en un baño de ultrasonidos durante cinco minutos hasta que quede la mezcla perfectamente diluida, figura 19.



Figura 19: Disolución en baño de ultrasonidos

Después vertimos nuestra disolución en un matraz aforado de 50 ml, enrasando con agua desionizada hasta la marca de 50ml, de esta forma se consigue la molaridad requerida.

Esta disolución deberá ser protegida de la luz, así como mantenerse refrigerada ya que se oxida con gran facilidad, como ya se comentó en las bases teóricas del pirrol, en adquiriendo un tono más oscuro. Por lo que el tiempo de utilización será limitado unas 48 horas, en las que se deberán hacer las deposiciones.

Una vez tengamos nuestra disolución formada, pasaremos a generar la película sobre las probetas con nuestras técnicas electroquímicas, haciendo que la disolución polimerice y se transforme en polipirrol. Esto es posible gracias a que nuestro polímero es semiconductor eléctrico.

Generación película

Para la generación de nuestra película lo haremos en una celda electroquímica, en la que se utilizará como electrodo de trabajo nuestras probetas metalográficas preparadas anteriormente. Como contraelectrodo una placa de platino de 2 cm^2 (figura 20), y como electrodo de referencia se usará Ag/AgCl 0.1M (figura 21).



Figura 20: Chapa de platino



Figura 21: Electrodo de Ag/AgCl-KCl

El contraelectrodo tiene la función de conducir la corriente eléctrica desde nuestra fuente a nuestro electrodo de trabajo, probeta, a través del medio, disolución de pirrol. Nuestro electrodo de referencia medirá la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo.

Nuestro electrodo de trabajo creará el contacto eléctrico a través de la varilla de latón roscada en nuestra probeta, por lo que deberá tener un contacto eléctrico constante y estable.

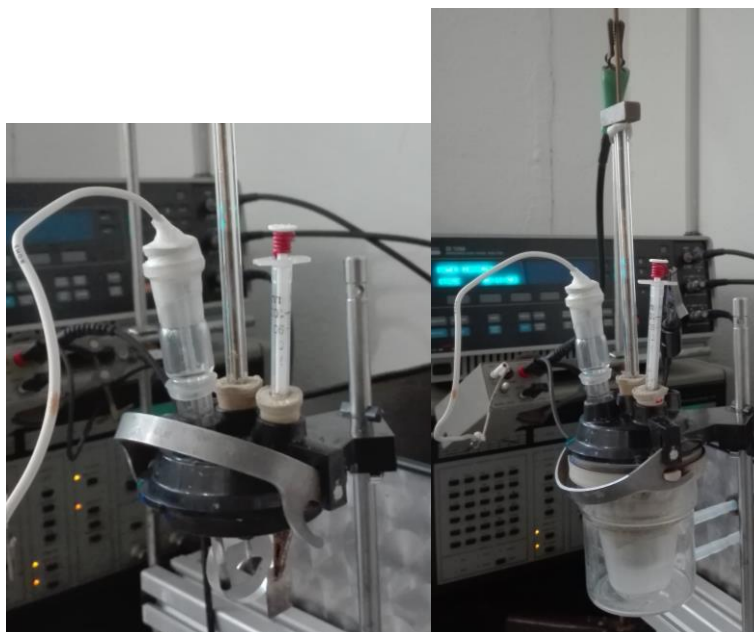


Figura 22: Celda electrolítica para deposición del polipirrol

Conectamos todos los electrodos a nuestro potenciostato, quedando en la disposición de montaje que muestran las figura 22, para comenzar con los ensayos, que se harán bajo dos técnicas, cronopotenciometría y cronoamperometría.



Cronopotenciometría (CP)

Mantendremos una densidad eléctrica constante, para conseguir llegar hasta el potencial de oxidación del pirrol, y conseguir que comience la polimerización. Para ello se crea un setup en nuestro programa (*Corware*), que impone las condiciones de trabajo que mantendrá nuestro potenciostato, y que constará de una etapa de 5 s de estabilización del potencial. A continuación, y durante un tiempo de 1800 segundos se mantendrá una intensidad de 2.25 mA, haciendo que nuestro potencial se estabilice entorno a los 0.9-1 voltios, figura 23. El pirrol polimeriza a ese potencial creando cadenas cada vez más largas sobre nuestra probeta, electrodo de trabajo, formándose el recubrimiento.

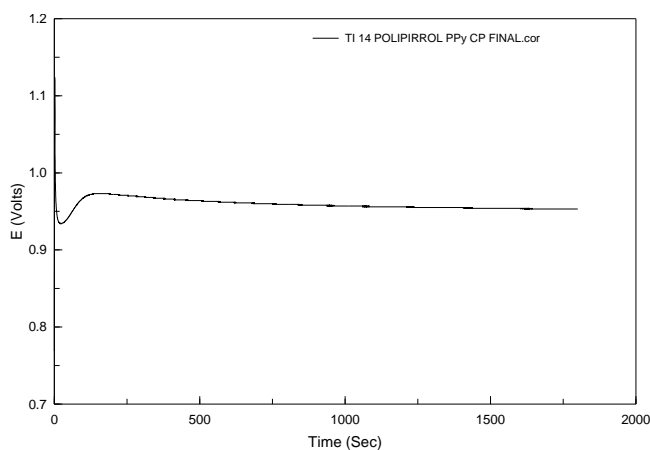


Figura 23: Gráfica deposición polipirrol por CA

Cronoamperometría (CA)

La deposición por será imponiendo a nuestra probeta gracias a la aplicación en nuestro potenciostato de un potencial de polimerización. Mediante el mismo software (*Corrware*) aplicamos las nuevas condiciones de ensayo: el potenciostato aplica durante 1800 segundos un potencial de 1 voltio cte, consiguiendo una densidad de estabilización entre 0.00025 y 0.0005 Amps/s², densidad de polimerización, figura 24.

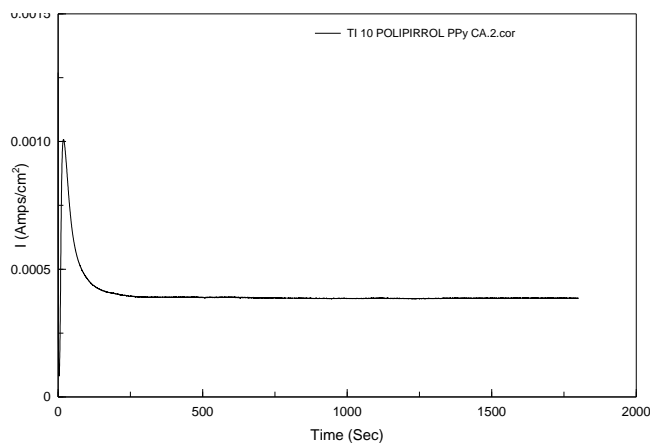


Figura 24: Gráfica deposición polipirrol por CA



3.5.2 Generación recubrimientos polipirrol y NPs de Ag

Cada vez es más utilizado el uso de nanopartículas en la investigación con materiales, debido a sus excelentes propiedades conductoras, químicas, antibacterianas y catalíticas.

Generación de nanopartículas Ag

Utilizaremos el método más común para la síntesis de estas partículas, que es el método de Creighton. Este método se basa en la reducción de AgNO_3 con el reductor NaBH_4 , como ya mencionamos en el capítulo anterior.

Para ello, pesamos 0,008g de NaBH_4 en una báscula de alta precisión, y lo llevamos a 100 ml de agua, consiguiendo así una concentración 2 mM. A continuación, pesamos 0.0168 g de AgNO_3 , y lo diluimos en 100 ml de agua, consiguiendo una concentración de 1mM.

Colocamos 30 ml de NaBH_4 en un baño de hielo, bajo agitación vigorosa durante 3 minutos, al que iremos añadiendo gota a gota 10 ml de AgNO_3 .

La síntesis de estas nanopartículas nos da una disolución como la mostrada en la figura 25. En ella introduciremos un agitador magnético para evitar la formación de concentraciones de estas, y que se mantengan dispersas.



Figura 25: Disolución nanopartículas de Ag



Generación del recubrimiento

El procedimiento será exactamente al de generación de la película de polipirrol, utilizaremos los mismos valores de potencial para las dos técnicas, CA y CP, durante el mismo periodo de tiempo, 1800 segundos. Nuestra diferencia radicará en que nuestra disolución estará compuesta en partes iguales por la disolución de pirrol con dopante y la disolución anteriormente sintetizada, de esta forma cuando nuestra película se deposite en nuestra probeta, será una película de polipirrol con nanopartículas de Ag. Las figuras 26 y 27 muestran las condiciones en las que se deposita nuestra película.

cronopotenciometría (CP)

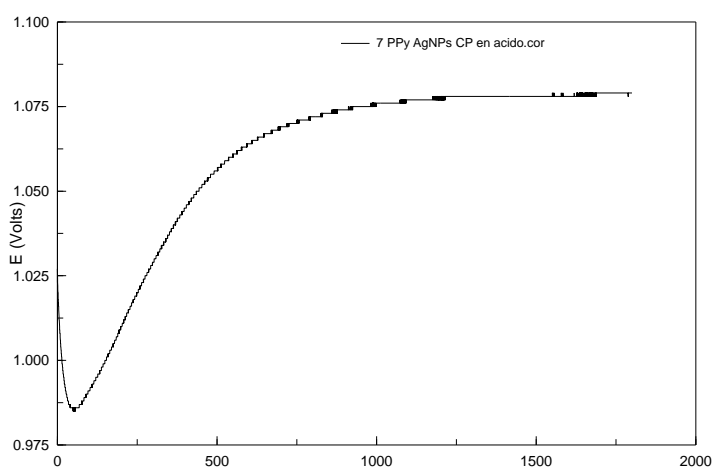


Figura 26: Curva deposición Polipirrol con Ag por CP

Cronoamperimetría (CA)

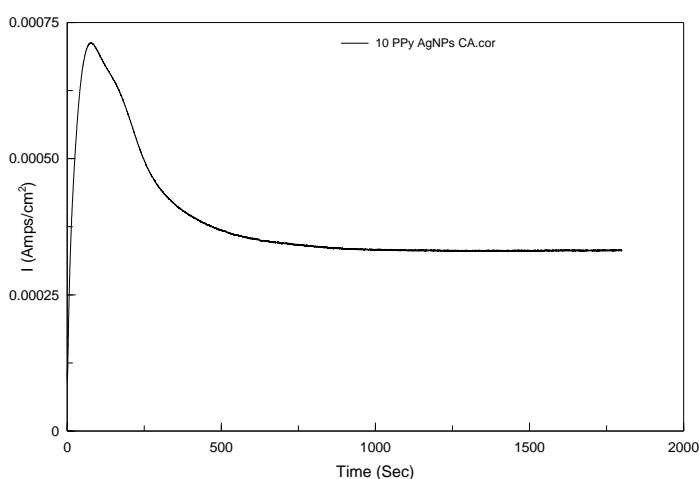


Figura 27: Curva deposición Polipirrol con Ag por CA

4. RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL

4.1.1 Caracterización microestructural

Medida de la Porosidad

En la tabla 1 se recogen los resultados medios medidos en los diferentes campos para cada una de las seis muestras seleccionadas.

	Muestra 19	Muestra 11	Muestra 17	Muestra 14	Muestra 10	Muestra 7
Porosidad	5,38%	5,03%	5,65%	6,10%	2,53%	3,42%
Tamaño	125,6638 μm^2	161,3839 μm^2	142,3222 μm^2	179,7707 μm^2	99,2791 μm^2	160,5503 μm^2
Perímetro	56,7206 μm	56,3885 μm	57,8460 μm	61,3661 μm	46,8313 μm	55,8244 μm
Esfericidad	0,4436	0,4958	0,4896	0,528	0,4635	0,5665

Tabla 1: Valores porosidad análisis mediante análisis de imagen

Nuestro estudio mediante técnicas de análisis de imagen nos da además del porcentaje de porosidad medio, los datos medios de esfericidad, área y perímetro de los poros de las siete regiones analizadas. La tabla anterior nos muestra de forma resumida los valores obtenidos. En los anexos se incluyen todos los resultados obtenidos en este estudio.

Como vemos por los resultados obtenidos, en todos los casos, los valores de porosidad son bajos y similares entre las diferentes muestras y son valores cercanos los valores teóricos de porosidad cerrada (entorno al 5%) suministrados para las muestras 11, 17 y 19. No obstante, los valores de porcentaje de porosidad son ligeramente inferiores en las muestras 7 y 10. Estas dos probetas son las que tienen una densidad relativa mayor, por lo que los resultados serían coherentes, como ya se ha dicho la densidad está directamente con la porosidad, a menor porosidad mayor densidad del material.

Por otra parte, debemos considerar que los datos globales de la probeta suministrados por la Universidad Politécnica de Valencia consideran las secciones superficiales que son siempre más porosas que la sección central considerada en este estudio.



Las características de los poros relativas a su tamaño medio, esfericidad, así como la cantidad de estos que hay en nuestras superficies, son altamente dependientes del nuestro proceso de preparación superficial, de ahí que se observen algunas variaciones entre los distintos campos.

Por lo que, si en el proceso anterior no hemos conseguido sacar bien los poros, los resultados no serán buenos. A pesar de ello, vemos que los valores medios de los perímetros, así como la esfericidad son muy parecidos entre las distintas muestras como era de esperar. En lo relativo al tamaño medio de los poros resulta destacable la probeta 10, que es la que muestra poros de tamaño claramente inferior que el resto, y que además coincide con el menor grado de porosidad en su interior. Las variaciones entre los campos están todas dentro de lo esperado, lo que indica que el material es homogéneo, y que el proceso de preparación ha sido correcto.

Medida de la Densidad

En la tabla 2, podemos ver los resultados de densidad obtenidos por el método de Arquímedes realizado con un picnómetro de 50,04ml, de acuerdo con el procedimiento descrito en el capítulo anterior.

Se muestran los datos de las pesadas realizadas en el procedimiento, así como los resultados finales para cuatro de las muestras objeto de estudio que después serán caracterizadas y analizadas desde el punto de vista de su resistencia a la corrosión.

	Probeta 7	Probeta 10	Probeta 11	Probeta 14
Pp	48,5341	48,5341	48,5341	48,5341
Pp+M	49,2497	49,25117	49,1984	49,2564
PP+M+H2O	98,9964	98,9983	98,9428	99,0024
Pp+ H2O	98,4271	98,4276	98,4272	98,4268
M	0,7156	0,71707	0,6643	0,7223
A	49,893	49,8935	49,8931	49,8927
Ag	49,7467	49,74713	49,7444	49,746
Densidad	4,89	4,90	4,47	4,92

Tabla 2: Densidades método de Arquímedes

Como se puede ver, los resultados son bastante muy similares entre las diferentes muestras y se asemejan mucho a los valores que nos proporcionó la Universidad Politécnica de Valencia, todos ellos están en torno a una densidad relativa de 95,6%.

En la tabla 3 del capítulo anterior, se pudo comprobar que las probetas 7 y 10 son las que tenían densidades más altas, así como las que tenían menor porosidad abierta. Nuestros datos de densidades confirman estos datos.

Análisis microestructural por microscopía óptica

Las diferentes probetas fueron analizadas por microscopía óptica con objeto de identificar las fases y microconstituyentes presentes en las mismas. Las micrografías obtenidas se muestran a continuación.

Probeta 7

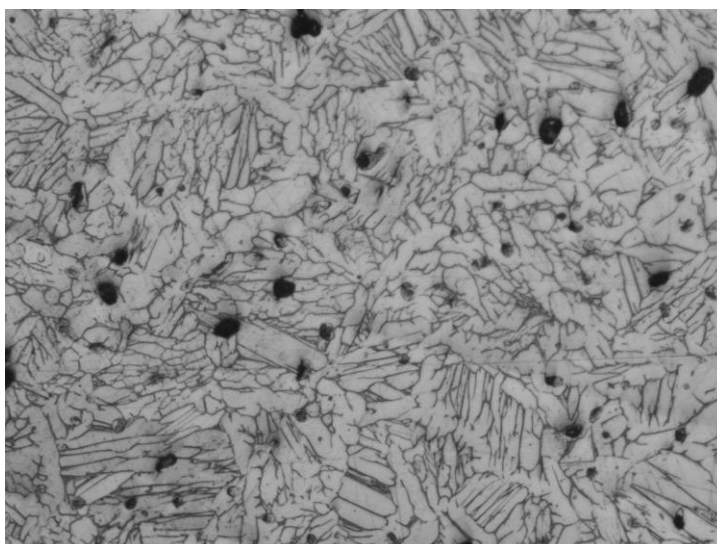


Figura 1: Microestructura a 100 aumentos



Figura 2: Microestructura a 100 aumentos

La figura 1 revela que el probeta está compuesta mayoritariamente por fase α , fase de tonalidad más clara, y sobre esta matriz se distingue la fase β , de tonalidad más oscura. En cuanto a la distribución observamos que la fase α adopta mayoritariamente la forma de placas y que la fase β se localiza de forma intergranular. Algunas zonas presentan morfología más fina y ligeramente orientada, con la típica distribución Widmstattén, figura 2.

Probeta 10

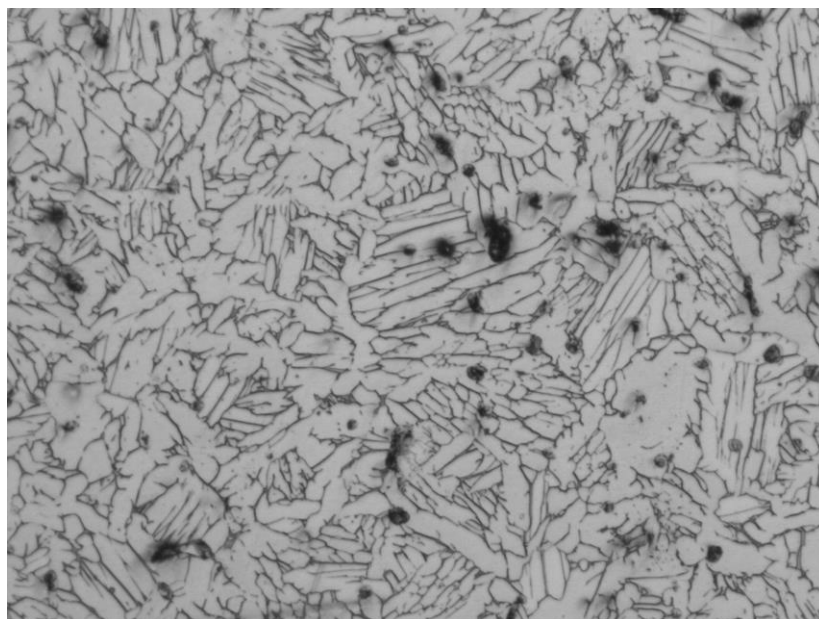


Figura 3: Microestructura a 100 aumentos

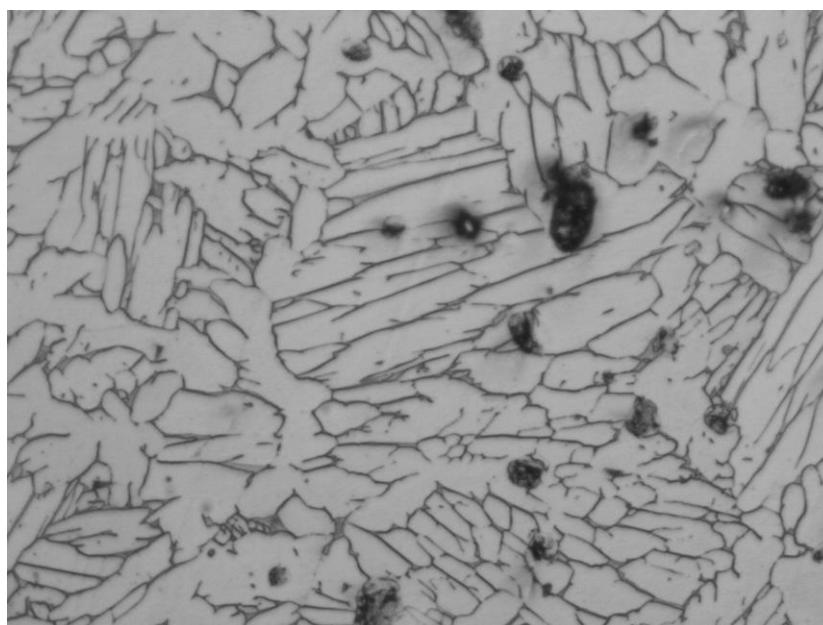


Figura 4: Microestructura a 200 aumentos

En las figuras 3 y 4 podemos observar la misma estructura que hemos comentado con grandes placas de fase α , blanca, en la que se distribuye una fase beta muy fina. Se observan poros de reducido tamaño con tendencia a formarse en la interfase $\alpha+\beta$ o asociados a la fase β . Algunas de las placas de fase α ligeramente más gruesas que las observadas en la probeta 7.

Probeta 11

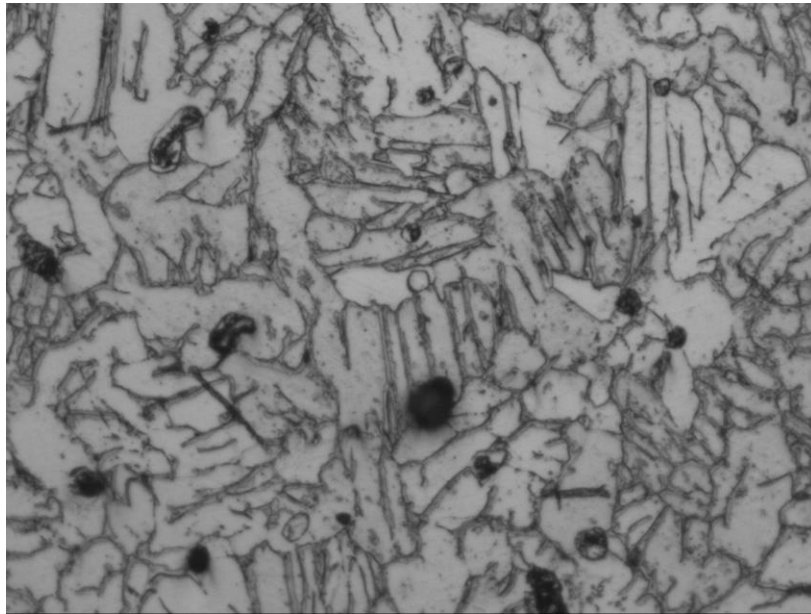


Figura 5: Microestructura a 200 aumentos

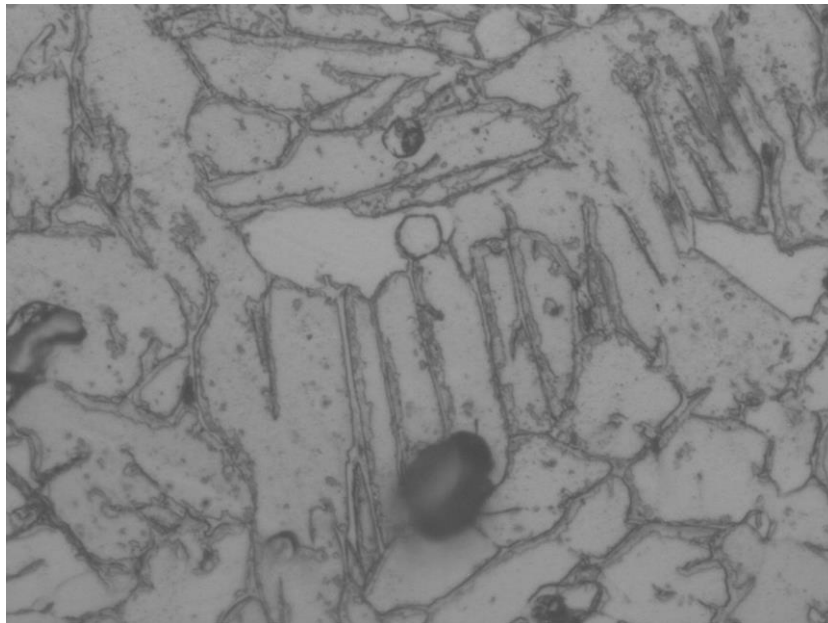


Figura 6: Microestructura a 400 aumentos

Como en los casos anteriores se sigue observando la típica estructura dúplex, con α clara y fase β más oscura, figura 5 y 6. La diferencia con las muestras anteriores es que esta fase β es más gruesa, pues se resuelve completamente a los mismos aumentos en que simplemente se delineaba en otras. Poros ligeramente más voluminosos que en la probeta anterior y distribuidos homogéneamente entre la interfase $\alpha+\beta$.

Probeta 14

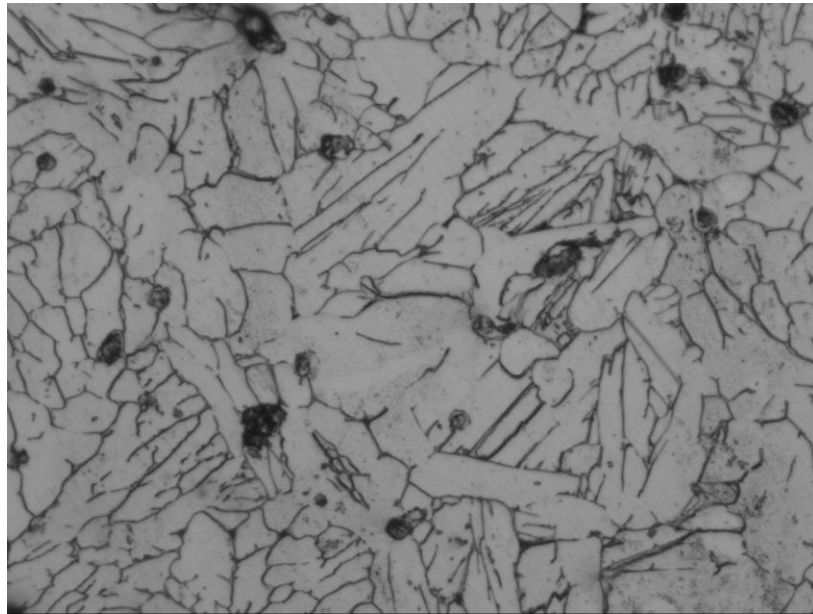


Figura 7: Microestructura a 200 aumentos

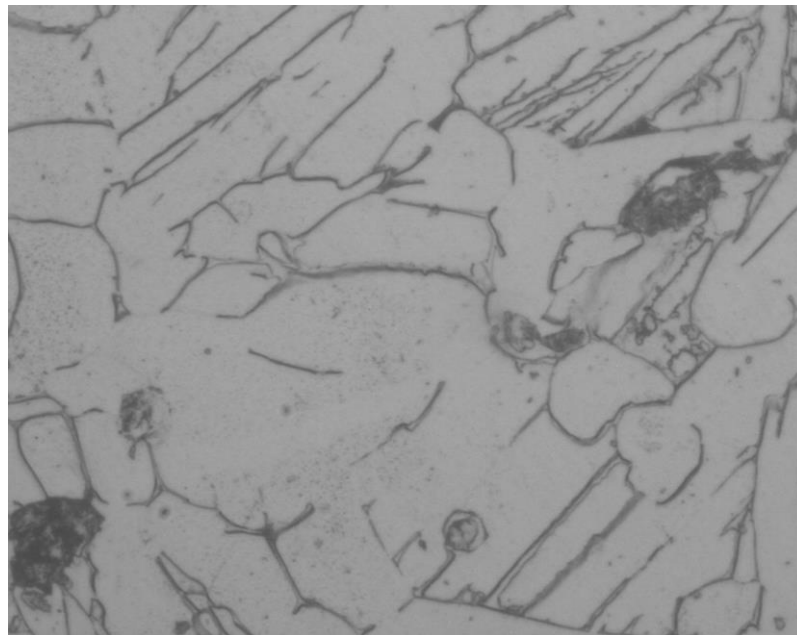


Figura 8: Microestructura a 400 aumentos

Como en el resto se observa también para la probeta 14 la estructura bifásica de placa tipo dúplex α/β , figuras 7 y 8, en forma de placas de fase α en algunos casos con orientación preferencial, aunque también con una estructura de fase β fina como en las probetas 7 y 10 y en menor cantidad que en la probeta 11. Se observan poros más voluminosos que en las probetas anteriores y al igual que estas distribuidos preferentemente en la interfase.

Probeta 17

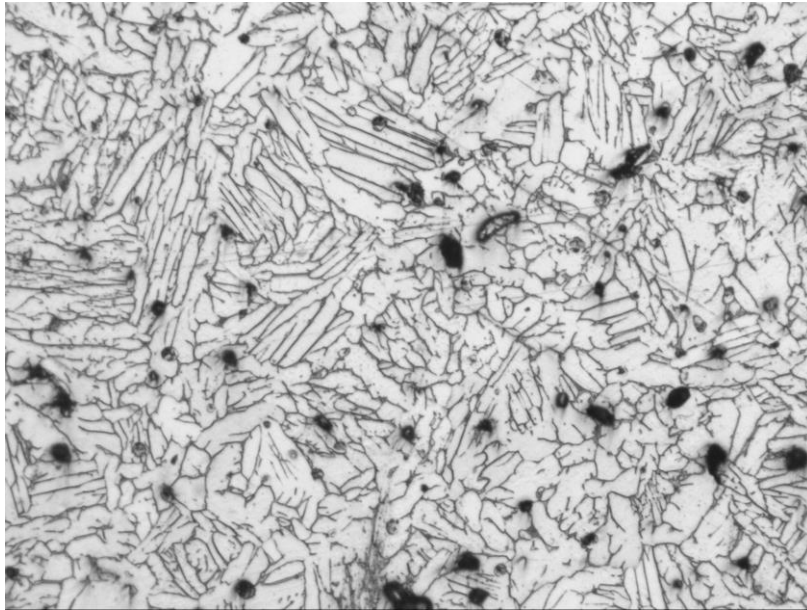


Figura 9: Microestructura a 100 aumentos

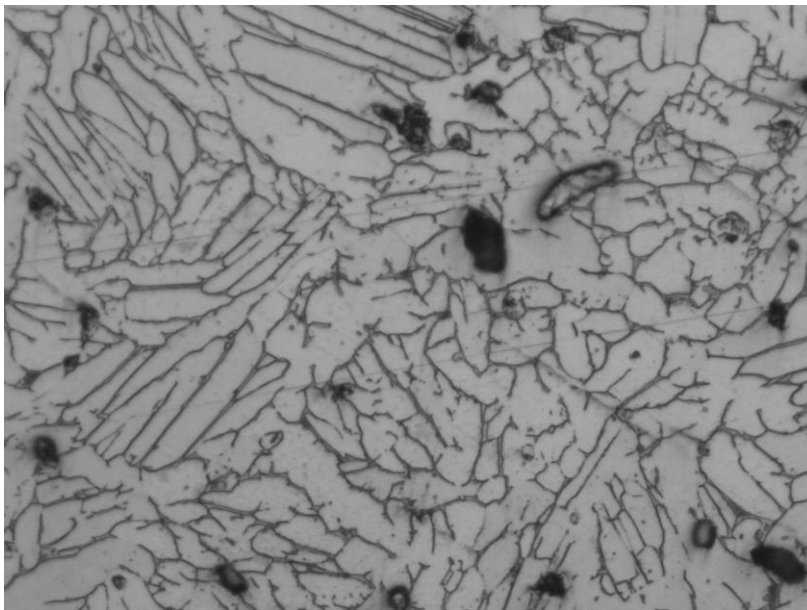


Figura 10: Microestructura a 200 aumentos

Una vez más aparece la estructura α/β muy similar a las probetas 7, 10 y 14, pero con placas de α de mayor tamaño y más direccionadas. La fase β es más fina y en menor cantidad que en la probeta anterior 11. Los poros ligeramente más gruesos que en otras muestras y distribuidos homogéneamente, figuras 9 y 10.



Probeta 19

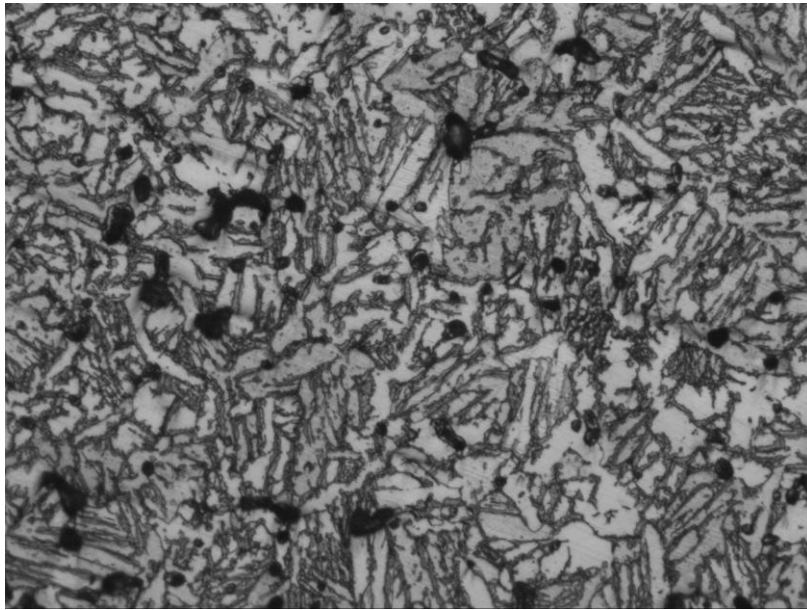


Figura 11: Microestructura a 200 aumentos

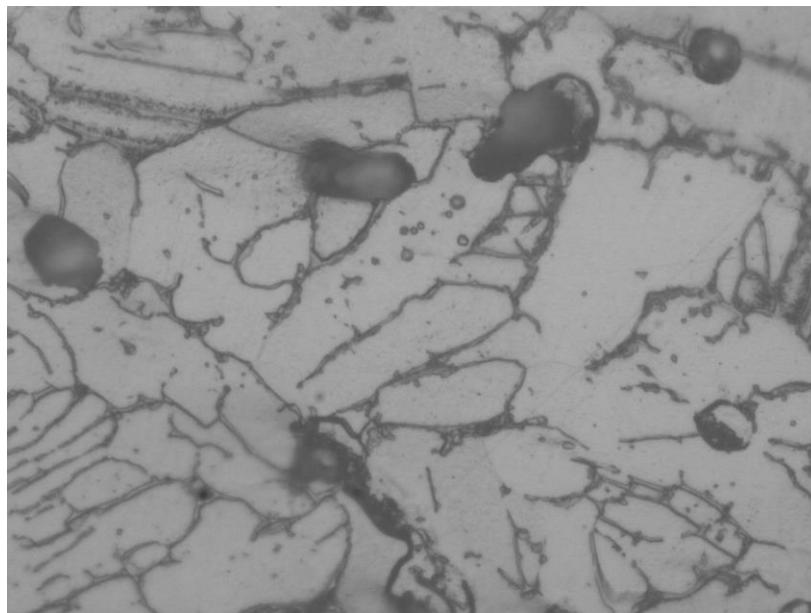


Figura 12: Microestructura a 400 aumentos

Una vez más se observa la típica estructura laminar tipo $\alpha+\beta$ a base de granos de α más claros y placas oscuras y de mayor grosor de base β respecto a otras muestras. También la fase beta aparece en una proporción ligeramente superior que en otras probetas, figura 11 y 12. Parece que los poros están más asociados a esta fase β , interfase $\alpha+\beta$. Se ve una porosidad distribuida de forma homogénea.

Análisis microestructural por difracción de Rayos X

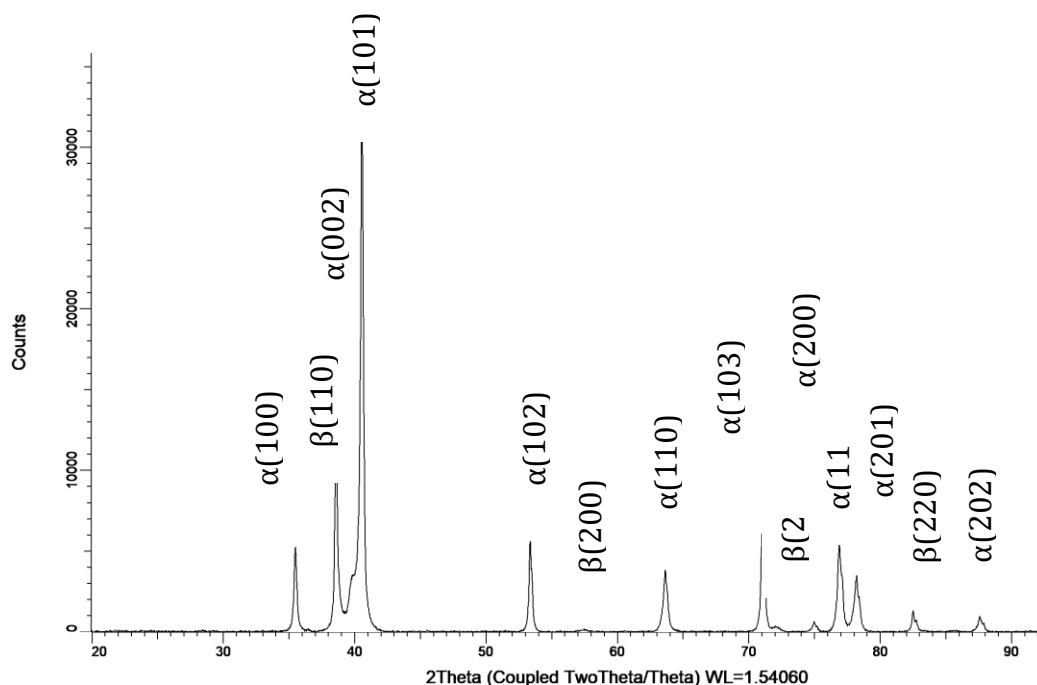


Figura 13: Análisis composicional por difracción de rayos X

La figura 13 nos muestra el espectro de difracción obtenido para esta muestra. Se observa la presencia de dos soluciones sólidas ricas en titanio. La fase alfa que presenta estructura hexagonal compacta y la fase beta que presenta estructura cúbica centrada en el cuerpo. Como era previsible los picos de mayor intensidad son los que corresponden a la fase mayoritaria que es la fase α (estructura hexagonal compacta) aunque también aparecen claros y especialmente intensos para bajos ángulos de difracción los picos correspondientes a la fase β .

Análisis microestructural por Microscopía Electrónica de barrido SEM(EDX)

La figura 14 nos muestra la estructura bifásica que compone nuestro material. En ella observamos mayoritariamente una fase oscura a modo de matriz, sobre la que destaca una fase más brillante en forma de finas placas.

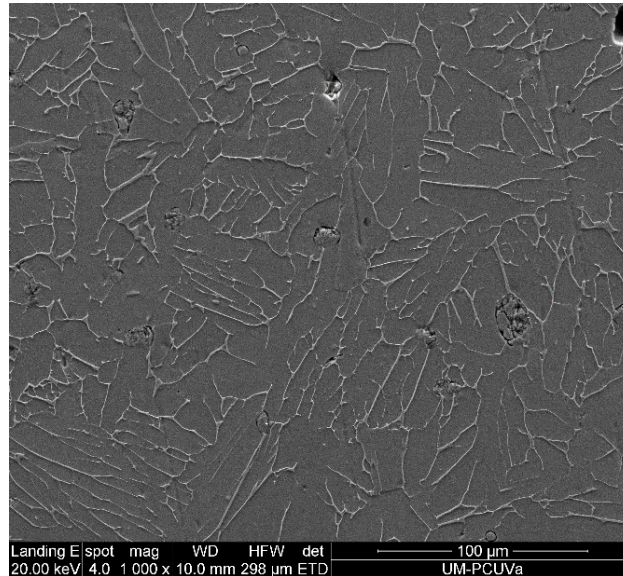


Figura 14: muestra por sem

En la figura 15, podemos ver estas dos fases con más detalle. De acuerdo con el estudio previo, la fase oscura que forma la matriz sería la fase α , constituyente más abundante, transformada está a partir de la fase β al atravesar la temperatura de β -transus. Nos quedarían trazas de fase β residual, β retenida, que vemos que forma una especie de red en forma de placas muy finas.

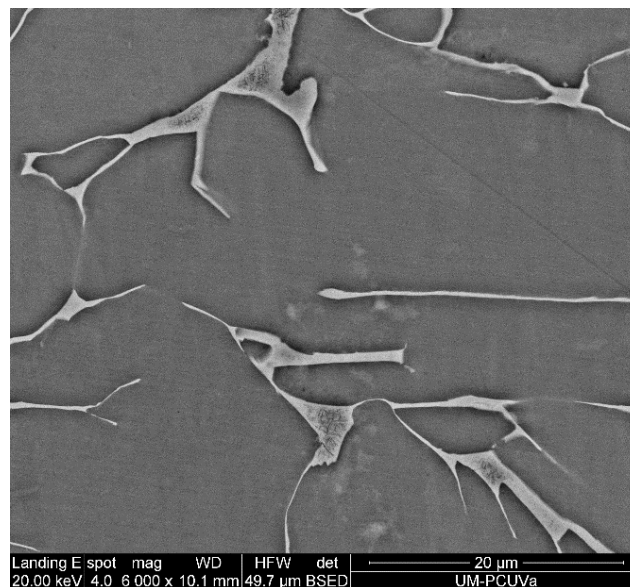


Figura 15: Fase α/β por SEM

Con objeto de conocer la composición química aproximada de estas fases, realizamos un análisis por EDX de las tres zonas mostradas en la figura 16.

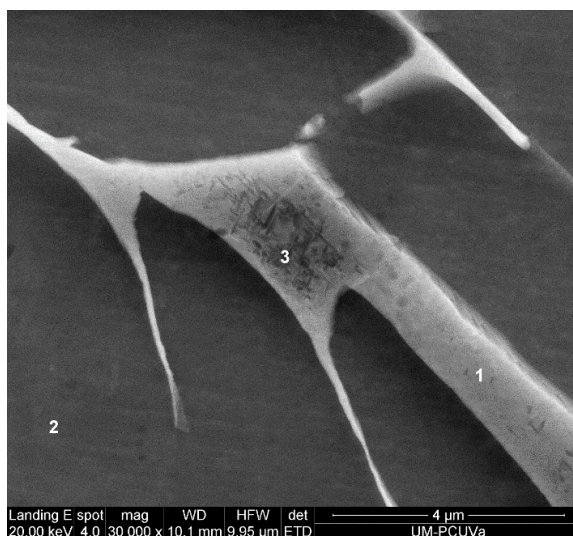
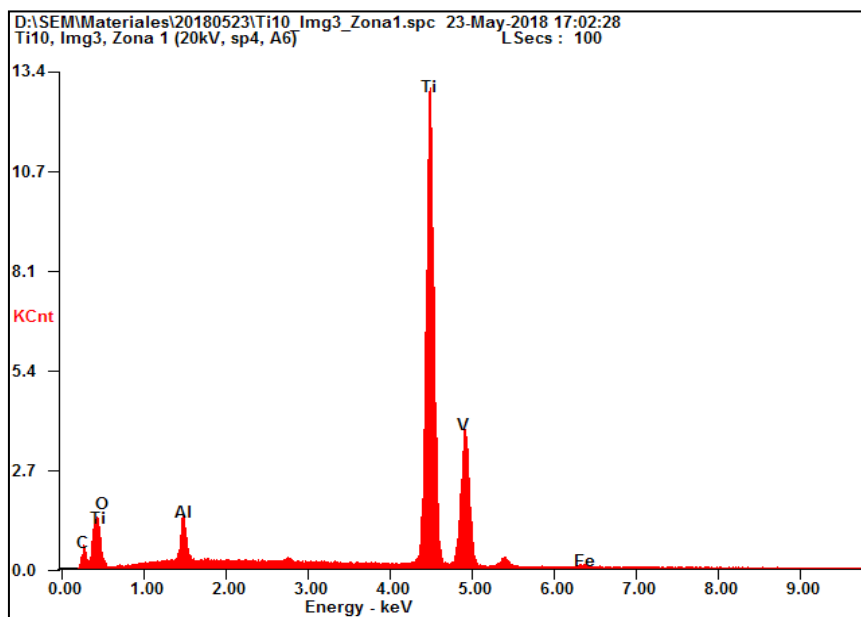


Figura 16: Zonas en las que se harán los ensayos EDX

A continuación, describiremos los resultados composicionales de cada una de las zonas marcadas en nuestra figura 16.



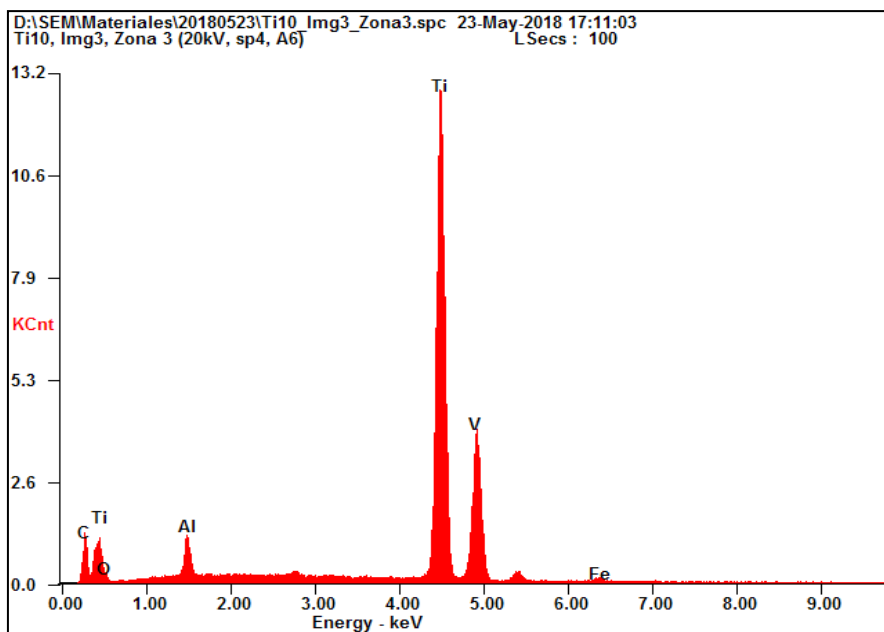
<i>Element</i>	<i>Wt %</i>	<i>At %</i>
<i>AlK</i>	04.11	07.15
<i>TiK</i>	79.22	77.60
<i>V K</i>	15.52	14.29
<i>FeK</i>	01.15	00.97

Figura 17: Análisis composicional probeta 10 por EDX zona 1

La figura 17. nos muestra el resultado del análisis químico cualitativo practicado a la zona identificada como 1 de la micrografía de la figura 16, que corresponde a fase β retenida.

Los resultados obtenidos nos indica que se trata de una fase rica en vanadio, observamos como la proporción de vanadio/aluminio tiene una relación superior a 3/1. Esto es típico de la fase beta que como sabemos está especialmente favorecida por la presencia de elementos estabilizadores de esta fase como es el caso del vanadio.

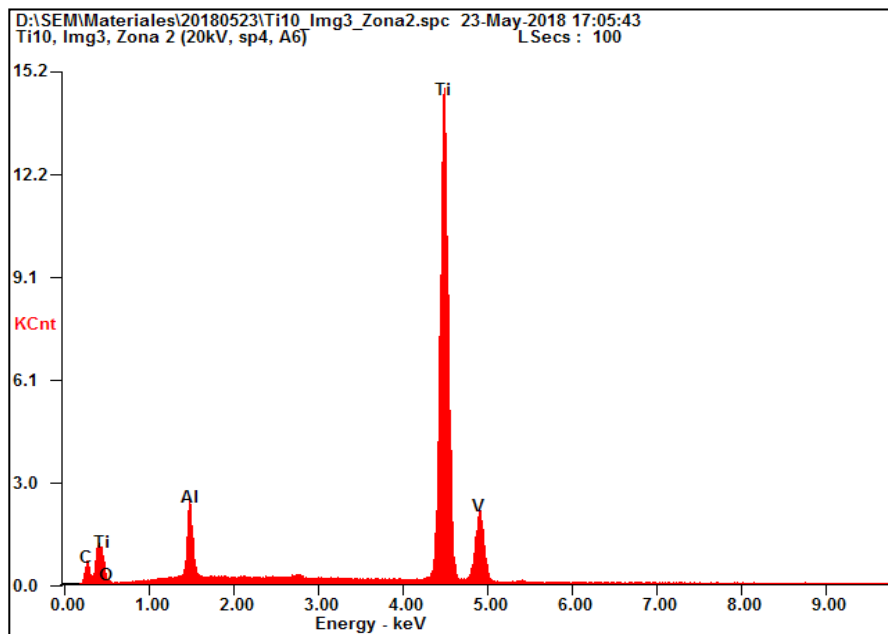
Observamos que en la región central de esta fase se observan pequeñas formas aciculares, zona 3 de la figura 16, que podrían identificarse como fase α' acicular. Se trata de agujas muy finas, con lo que el microanálisis realizado en esta zona no difiere mucho del realizado en el resto de la lámina de fase β (Figura 18)



<i>Element</i>	<i>Wt %</i>	<i>At %</i>
<i>AlK</i>	04.11	07.15
<i>TiK</i>	79.22	77.60
<i>VK</i>	15.52	14.29
<i>FeK</i>	01.15	00.97

Figura 18: Análisis composicional zona 3

Por último, lleva a cabo un análisis de la región 2, que corresponde a la fase mayoritaria de la aleación. En este caso, se observa en la figura 19, que el porcentaje en vanadio es muy inferior al observado en la fase anterior, y claramente aumenta el contenido en aluminio a la vez que el contenido en hierro es prácticamente nulo. Lo más significativo es que la relación aluminio/vanadio aumenta mucho. Esto nos confirma que el análisis corresponde a la fase α especialmente rica en aluminio por su carácter alfégeno.



Element	Wt %	At %
AlK	08.16	13.63
TiK	90.69	85.35
VK	01.15	01.02

Figura 19: Análisis composicional zona 2

4.1.2 Caracterización mecánica

A continuación, se muestran los resultados de macrodureza Vickers obtenidos en las diferentes probetas, con objeto de observar posibles diferencias en función de las ligeras diferencias en porosidad.

Ensayo de Macrodureza Vickers

	Probeta 7		HV
MEDIDA 1	D1	435,65	324,76
	D2	427,7677	
MEDIDA 2	D1	428,4667	325,54
	D2	415,335	
MEDIDA 3	D1	430,487	323,25
	D2	416,3044	
MEDIDA 4	D1	441,1276	302,61
	D2	434,0686	

Dureza probeta 7 → **329.01 ± 10.73**

	Probeta 10		HV
MEDIDA 1	D1	433,21	316,99
	D2	421,9	
MEDIDA 2	D1	443,8127	301,54
	D2	432,93	
MEDIDA 3	D1	440,4074	304,21
	D2	432,47	
MEDIDA 4	D1	430,2254	305,52
	D2	440,7772	

Dureza probeta 10 → **307.06 ± 5.91**



		Probeta 11		HV
MEDIDA 1	D1	425,7794	307,8	
	D2	441,9966		
MEDIDA 2	D1	436,87	310,27	
	D2	427,45		
MEDIDA 3	D1	441,1413	307,64	
	D2	426,8591		
MEDIDA 4	D1	428	313,71	
	D2	431,5669		

Dureza probeta 11 → **309.85 ± 2.8379**

		Probeta 14		HV
MEDIDA 1	D1	433,87	321,13	
	D2	415,6997		
MEDIDA 2	D1	436,14	314,77	
	D2	421,97		
MEDIDA 3	D1	432,327	319,98	
	D2	418,7716		
MEDIDA 4	D1	427,62	306,17	
	D2	442,4578		

Dureza probeta 14 → **315.51 ± 6.81**

		Probeta 17		HV
MEDIDA 1	D1	435,47	311,56	
	D2	427,055		
MEDIDA 2	D1	438,022	305,54	
	D2	432,3594		
MEDIDA 3	D1	420,5196	319,57	
	D2	431,1203		
MEDIDA 4	D1	444,784	301,22	
	D2	432,4291		

Dureza probeta 17 → **308.47 ± 7.956**

		Probeta 19		HV
MEDIDA 1	D1	437,72	307,41	
	D2	430,78		
MEDIDA 2	D1	419,81	316,028	
	D2	436,6		
MEDIDA 3	D1	441,596	309,54	
	D2	423,824		
MEDIDA 4	D1	432,7666	309,71	
	D2	432,3617		

Dureza probeta 19 → **310.67 ± 3.721**

Podemos concluir que el material tiene una macrodureza de aproximadamente **314 HV**

Se observa que hay escasas diferencias entre las distintas muestras, y solo las muestras 7 y 10, que son las que tenían una menor porosidad en la zona central, presentan una macrodureza ligeramente superior. Esto es indicativo de la influencia que la porosidad tiene en la macrodureza del material, no así en la microdureza que se analiza en el siguiente apartado.

Ensayo de Microdureza Vickers

La tabla 3, nos muestra los resultados de microdureza obtenidos para tres probetas seleccionadas. Podemos comprobar que los valores son ligeramente superiores a los de macrodureza, esto es lógico, ya que en este ensayo se minimiza el efecto de la porosidad que siempre disminuye la dureza del material.



	Probeta 14	Probeta 11	Probeta 17
	304,7	347,9	332,3
	300,2	313,7	345,2
	330,1	320,8	341,2
	368	315,6	316,8
	303,2	318,8	323,9
	346,5	319,2	330,1
	353,6	301,5	352,4
	340	330,1	329,5
	374,6	320,4	306,1
	350,1	311,1	343,6
Media (HV)	337,1	319,91	332,11

Tabla 3: Mediciones microdureza

También es destacable que existe una variabilidad entre muestras más grande que en el ensayo de macrodureza. Las diferencias entre las distintas mediciones pueden relacionarse con las medidas de las diagonales, pues se necesita hacer mediciones con gran precisión. Por lo que cualquier desviación en la acotación de nuestras diagonales nos podrá dar valores fluctuantes entre ± 20 HV. Las mediciones también dependerán de en qué zona de la superficie en la que se hagan al no ser completamente homogénea.

Por una parte, se trata de una estructura bifásica, y las variaciones pueden ser debidas a la diferente dureza de las dos fases α y β que integran nuestros materiales. La dureza variará dependiendo de si la medición se hace cerca de la porosidad, ya que a pesar de que se seleccionan zonas sin poros es posible que estos existan por debajo de la impronta lo que altera el valor de dureza registrada

Finalmente podemos concluir que todas las probetas a nivel de macro y microdureza tienen valores superiores a las 300HV, y por tanto, características mecánicas suficientes para la mayoría de las aplicaciones en el campo biológico e industrial.

Determinación de Módulo Elástico mediante ultrasonidos

De forma teórica para el titanio grado comercial puro, los valores de las velocidades de propagación de las ondas longitudinales y de las transversales son 6.100 km/s y 3.120 km/s, respectivamente. El valor del módulo elástico teórico es de 100-110 GPa teniendo en cuenta que la densidad teórica del titanio es 4500 kg/m³. [25]

Con los datos de nuestra tabla 3 del capítulo anterior, todas las probetas están alrededor de la misma densidad, entorno a 4250 kg/cm³, muy parecido al teórico.



Sabiendo la densidad de cada una de nuestras probetas, tabla 3 capítulo 3, y con los resultados de las velocidades de propagación calculamos ya su módulo elástico.

Hacemos el mismo procedimiento para 4 muestras, los resultados obtenidos fueron:

Probeta 4C

$$\begin{aligned} V_T &= 3247 \text{ m/s} & \rho &= 4254 \text{ kg/cm}^3, \\ V_L &= 6081 \text{ m/s} \\ E &= 1,1663 \times 10^{11} \text{ Pa} \approx 116 \text{ GPa} \end{aligned}$$

Probeta 10

$$\begin{aligned} V_T &= 3178 \text{ m/s} & \rho &= 4261 \text{ kg/cm}^3, \\ V_L &= 6034 \text{ m/s} \\ E &= 1,1279 \times 10^{11} \text{ Pa} \approx 112 \text{ GPa} \end{aligned}$$

Probeta 14

$$\begin{aligned} V_T &= 3197 \text{ m/s} & \rho &= 4240 \text{ kg/cm}^3 \\ V_L &= 6082 \text{ m/s} \\ E &= 1,134616 \times 10^{11} \text{ Pa} \approx 113 \text{ GPa} \end{aligned}$$

Probeta 19

$$\begin{aligned} V_T &= 3186 \text{ m/s} & \rho &= 4258 \text{ kg/cm}^3 \\ V_L &= 6103 \text{ m/s} \\ E &= 1,1388 \times 10^{11} \text{ Pa} \approx 113 \text{ GPa} \end{aligned}$$

Como podemos comprobar todas las probetas arrojan valores muy parecidos entre ellos, así como valores muy cercanos a los teóricos tanto de velocidades de onda como de módulo elástico.

Podemos concluir que el módulo de Young de nuestro material es de:

113 GPa



4.2 COMPORTAMIENTO EN SERVICIO, CORROSIÓN.

4.2.1 Espectroscopía de Impedancias

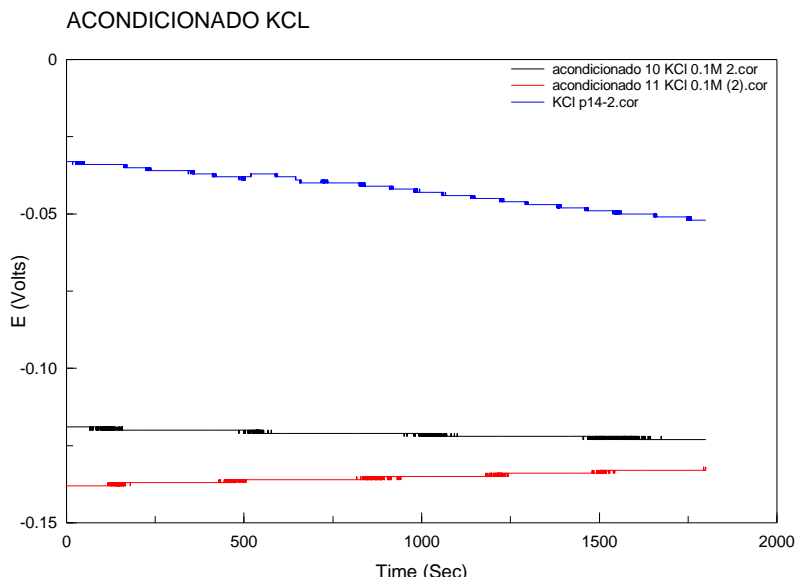
En este apartado se presentan los resultados correspondientes a la aplicación de la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) mediante la cual se va a obtener información acerca de las propiedades eléctricas de la película pasiva, así como conocer los mecanismos de difusión y/o adsorción que tienen lugar sobre la superficie de la aleación Ti6Al4V.

Se han realizado los ensayos sobre las probetas sinterizadas anteriormente descritas, y en tres medios de ensayos distintos: KCl, H₂SO₄+NaCl y PBS, con objeto de analizar el efecto del medio de ensayo. También se han realizado ensayos a diferentes tiempos, con objeto de conocer la evolución de la capa pasiva con el tiempo en los diferentes medios de ensayo.

Previo al registro del espectro de impedancias se realiza una etapa previa de acondicionamiento durante 30 minutos., que tiene por objeto estabilizar el sistema, pero que también analizaremos para conocer el potencial a circuito abierto de la aleación en función del medio de ensayo. Posteriormente se analizan los resultados del espectro de impedancias mediante un análisis gráfico de los resultados obtenidos a partir de la representación de los diagramas de Nyquist y Bode. Los ensayos de impedancias se han realizado también a dos potenciales diferentes: 0 V y circuito abierto.

Ensayos en KCl

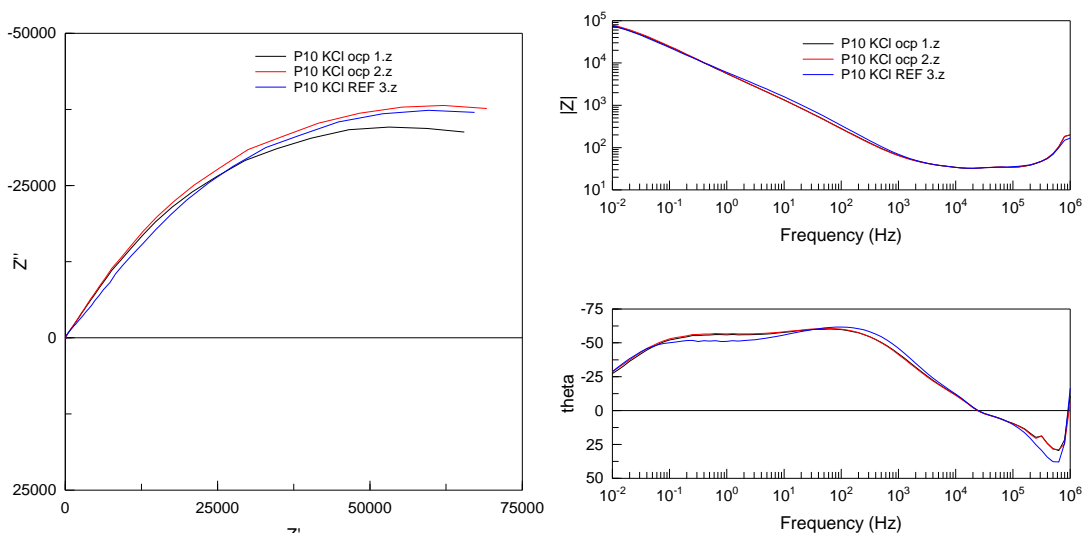
La grafica 1, muestra la evolución de las probetas 10, 11 y 14, en KCl 0.5M durante la etapa de acondicionado. Se observa que en las probetas 10 y 11 (línea roja y negra), el potencial es estable durante todo el registro y más negativo que en el caso de la probeta 14 (línea azul), en la que se observa una ligera disminución del potencial con el tiempo. Esta última probeta es la que presenta el potencial más noble.



Gráfica 1: Ensayo acondicionamientos en KCl

Las graficas 2 y 3, muestra los diagramas de Nyquist y Bode obtenidos para la probeta 10, realizados todos ellos a circuito abierto. Estos nos permiten concluir que existe una buena repetitividad en la técnica de ensayo. Los ensayos se han realizado en todos los casos por duplicado o triplicado, sin que se haya observado diferencias importantes entre los mismos.

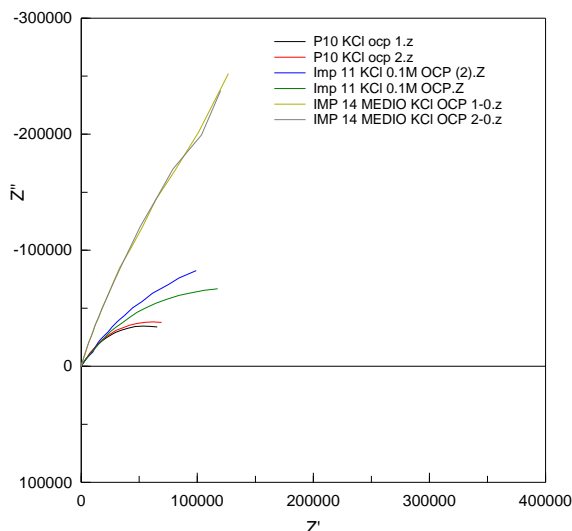
En todos los ensayos se observa en el diagrama de Nyquist un semicirculo incompleto con un gran radio, que indica que la resistencia a la transferencia electrónica y por tanto la resistencia a la corrosión es elevada. La misma información puede extraerse del diagrama de Bode que muestra un elevado módulo de impedancias a bajas frecuencias.



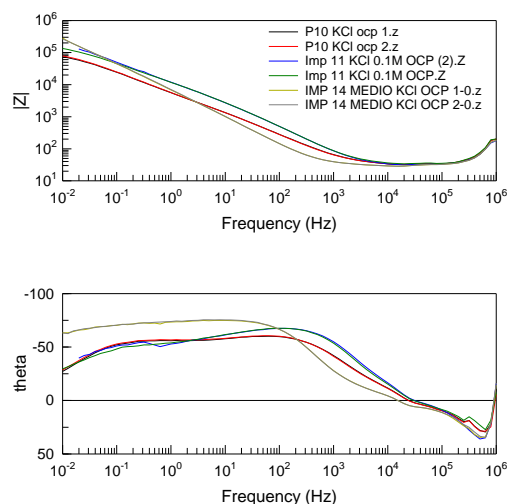
Gráficas 2 y 3: Nyquist y Bode para P10 KCl a ocp y ref



En las gráficas 4 y 5, podemos observar las diferencias existentes entre las tres probetas de ensayo, donde además se muestran dos ensayos para cada una de ellas y todos ellos al mismo potencial, circuito abierto.



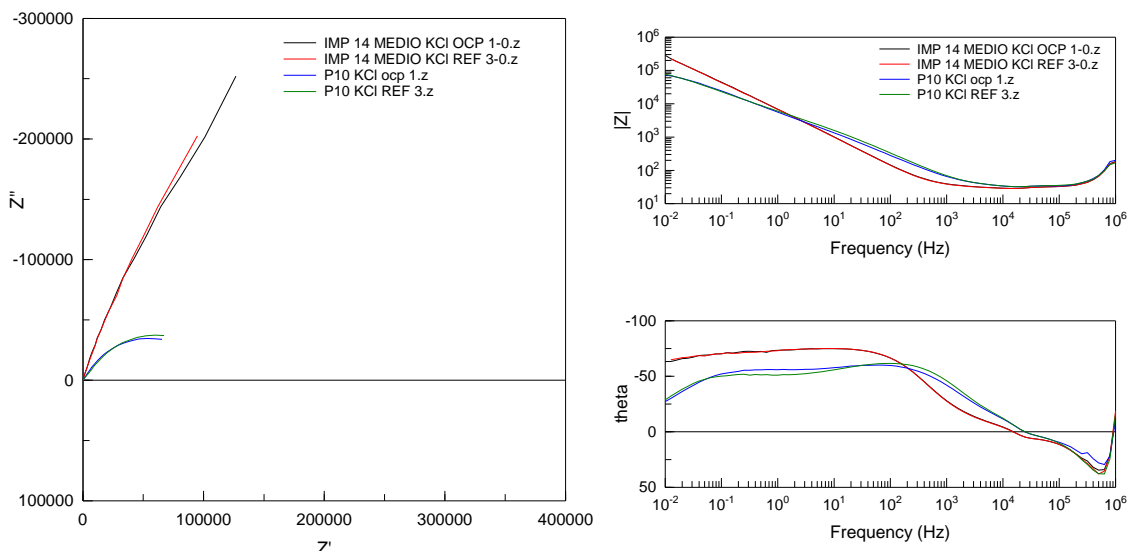
Gráficas 4: Nyquist P10,11,14 en KCl



Gráfica 5: Bode P10,11,14 en KCl

Apreciamos que en todas ella la morfología no cambia, pero si hay cambios importantes en función de la probeta, mientras que las diferencias entre los diferentes ensayos para la misma muestra son mínimas. Se observa que la probeta 14 (líneas ocres) que es la que mostraba un potencial claramente más noble en la etapa de acondicionado, es la que muestra un semicírculo de radio claramente superior, y también un módulo de impedancias ligeramente más elevado en el rango de bajas frecuencia. La evolución del desfase con la frecuencia es claramente característica de cada probeta. Por tanto, podemos concluir que a pesar de que todas las probetas se han fabricado con el mismo polvo y de la misma forma, el espectro de impedancias es característico de cada una de ellas.

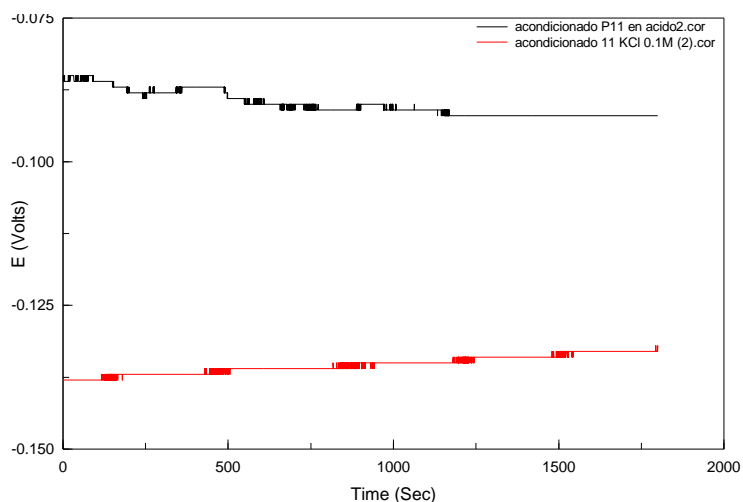
Finalmente, se analiza en este medio el efecto del potencial sobre dos de las probetas en estudio, la probeta 10 y la probeta 14, que mostraban un comportamiento electroquímico claramente distinto a circuito abierto. En las gráficas 6 y 7, podemos observar el efecto del potencial no es significativo en el diagrama de Nyquist ni en el módulo de impedancias, aunque si se aprecia un pequeño cambio en la evolución del desfase con la frecuencia.



Graficas 6 y 7: Nyquist y Bode para P10 y P14 a potencial de ref y a potencial abierto

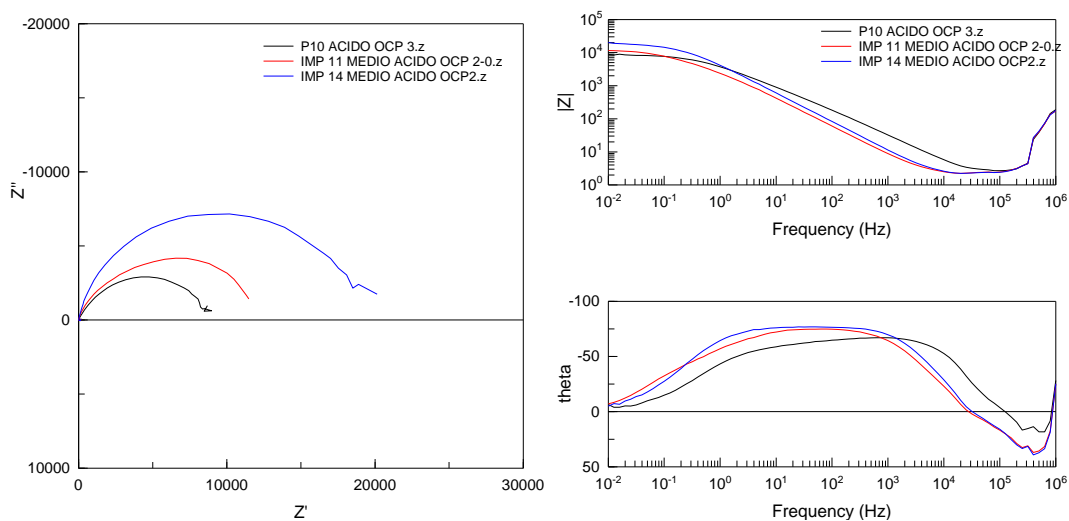
Ensayos en Medio Ácido

La gráfica 8 muestra el efecto del medio sobre la probeta 11. Se observa que en medio ácido el potencial es superior (línea negra). Esto podría indicar que el medio ácido, mucho más agresivo, es capaz de formar una capa pasiva más estable termodinámicamente. También se consigue en medio ácido alcanzar un potencial estable como se requiere como etapa previa al registro de impedancias.



Gráfica 8: Comparativa acondicionamiento P11 en medio ácido y KCl

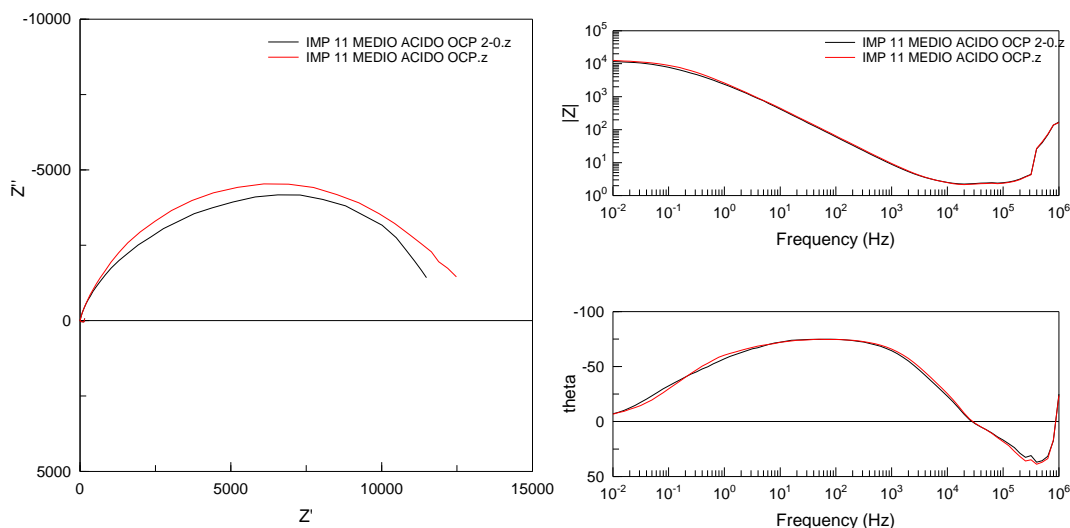
Las gráficas 9 y 10 muestran los diagramas de Nyquist y Bode obtenidos a circuito abierto sobre distintas muestras, probetas 10, 11 y 14.



Gráfica 9 y 10: Diagramas de Nyquist y Bode para P10,11,14

Se observa que también en medio ácido el espectro de impedancias es característico de cada muestra, a pesar de tratarse de muestras muy similares. Una vez más, es la probeta 14 (curva azul), es la que presenta un semicírculo de radio mayor, así como un mayor módulo de impedancias a frecuencias bajas, y por tanto mejor comportamiento frente a la corrosión también en este medio.

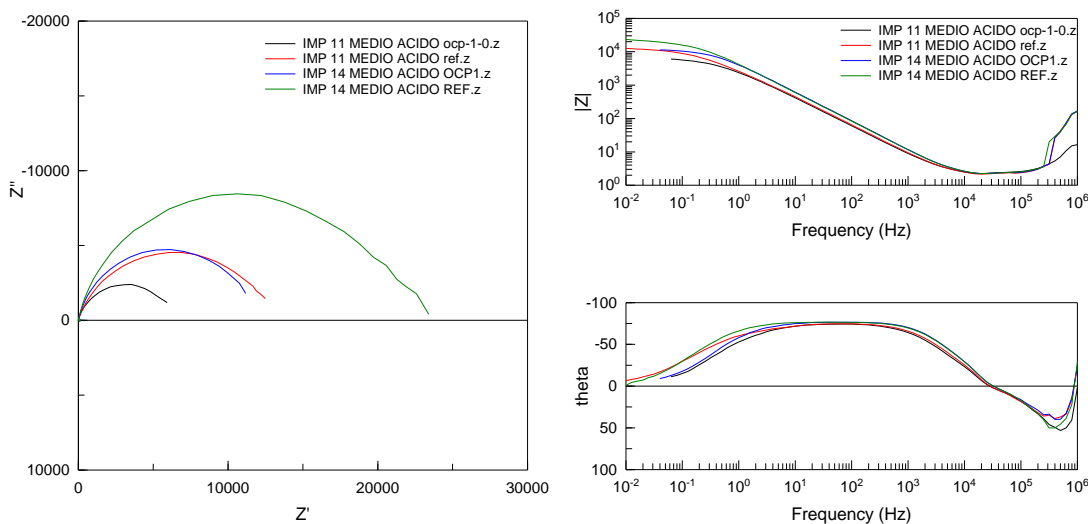
En cuanto a la reproducibilidad, en las gráficas 11 y 12 podemos apreciar la similitud de los resultados obtenidos para la misma probeta en este medio a potencial a circuito abierto.



Gráfica 11 y 12: Diagramas de reproducibilidad de Nyquist y Bode P11



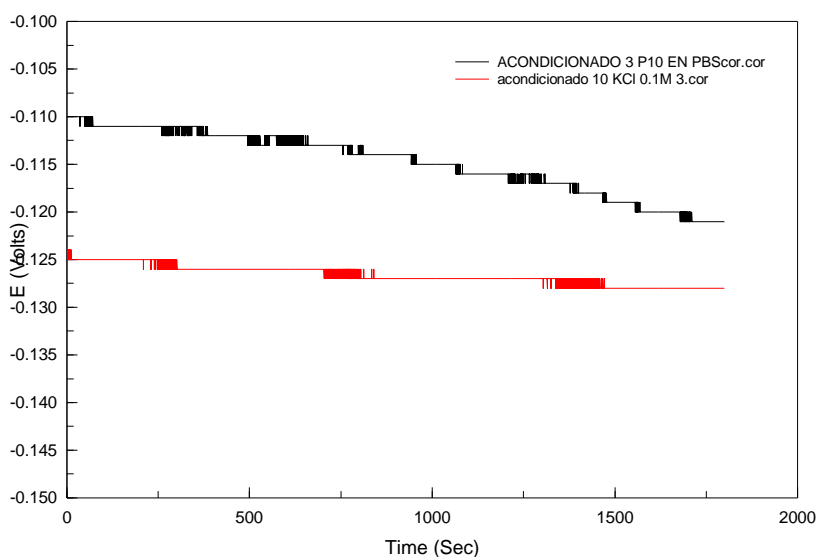
En medio ácido el efecto del potencial del potencial es mucho más significativo, gráfica 13. Se observa claramente que, para las dos probetas analizadas, 11 y 14, los resultados realizados a potencial de 0V (curva verde y roja) son los que dan lugar a una mayor resistencia ante los procesos de transferencia electrónica, y mayor módulo de impedancias en comparación con los realizados a circuito abierto. Las diferencias entre las dos muestras se mantienen.



Graficas 13 y 14: Comparativa medio ácido P10 y P14

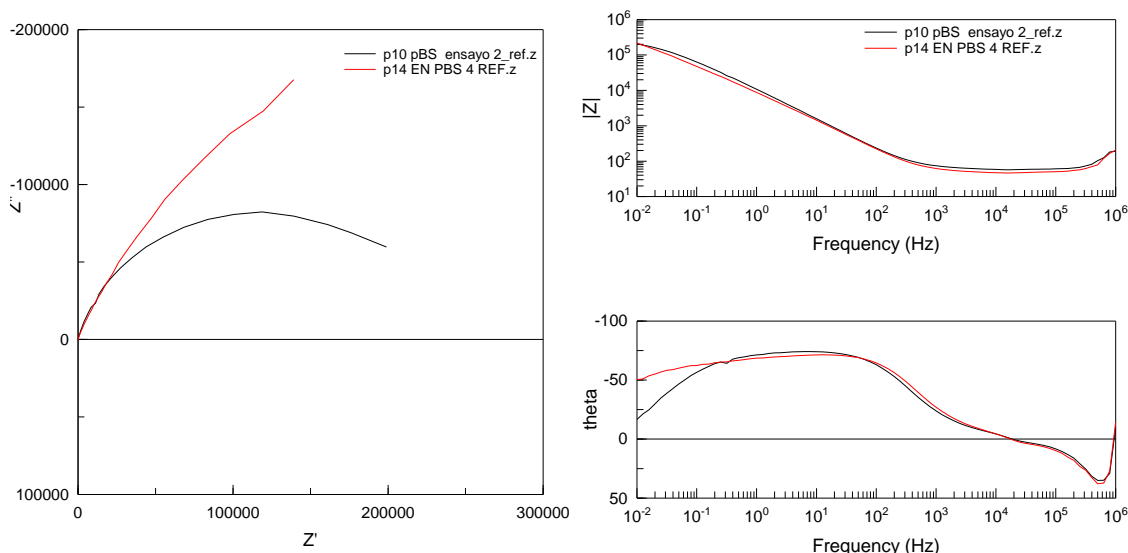
Ensayos en Medio Fisiológico

Los ensayos se han realizado también en PBS, medio que trata de simular las condiciones del material en medio fisiológico, en la gráfica 15 se observa que las diferencias en cuanto a potencial entre este medio y el KCl son mucho menores que las observadas entre medio ácido y KCl.



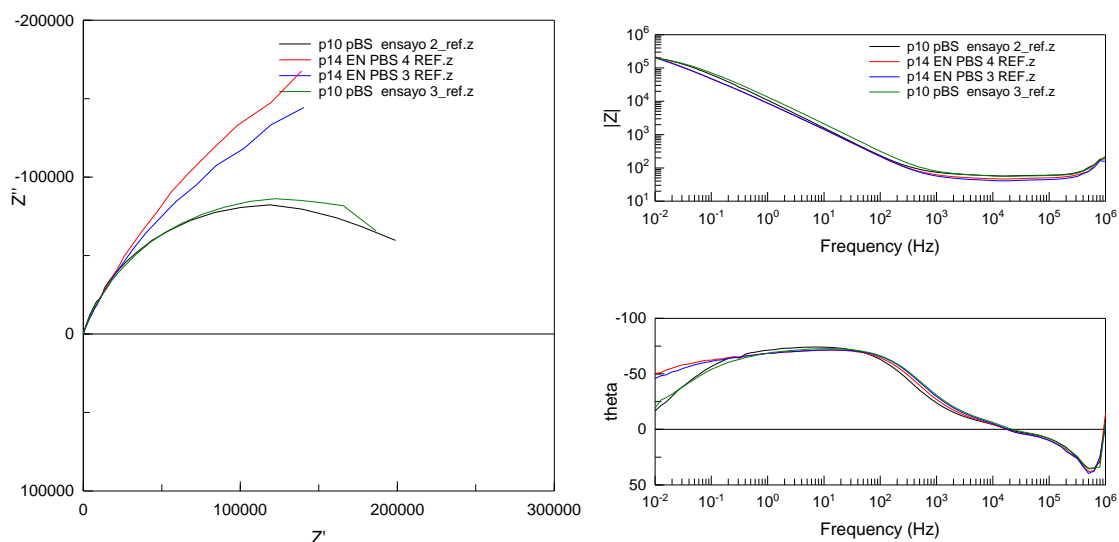
Gráfica 15: Acondicionamiento P10 en PBS y KCl

Una vez más, observamos el diferente comportamiento de las distintas probetas, siendo la probeta 14 la que una vez más presenta una mayor resistencia a la transferencia electrónica. Podemos ver que las diferencias entre las muestras en este medio son menores que en los otros dos medios de ensayo, gráficas 16 y 17.



Gráfica 16 y 17: Diagramas Nyquist y Bode en PBS para P10,14.

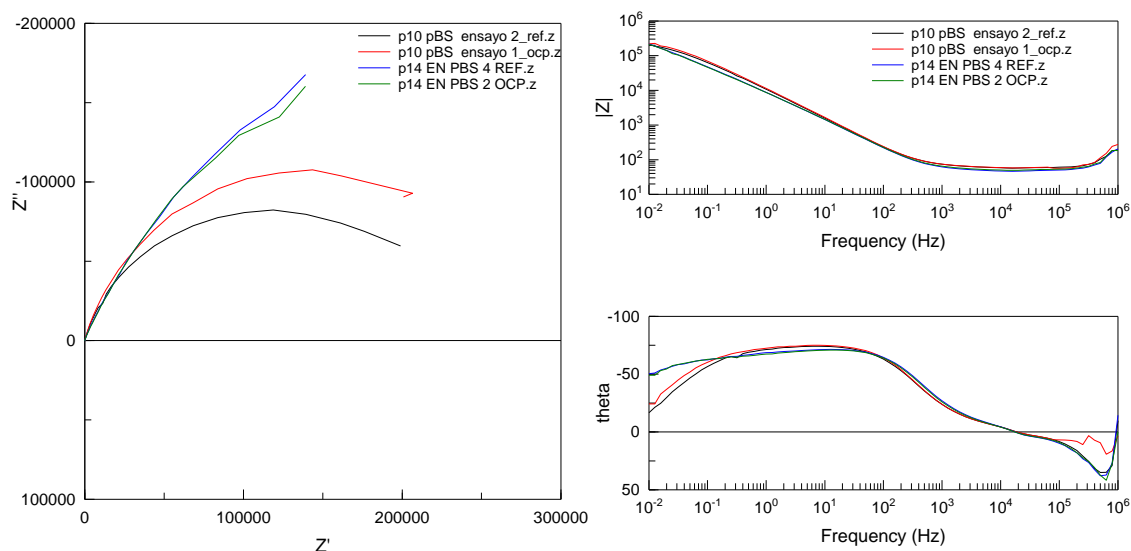
Las gráficas 18 y 19, muestran que la reproducibilidad del ensayo es alta también en medio fisiológico, los espectros de impedancias son característicos de cada probeta y sin apenas diferencias entre las mismas.



Gráfica 18 y 19: Diagramas Nyquist y Bode reproducibilidad en PBS para P10,14.



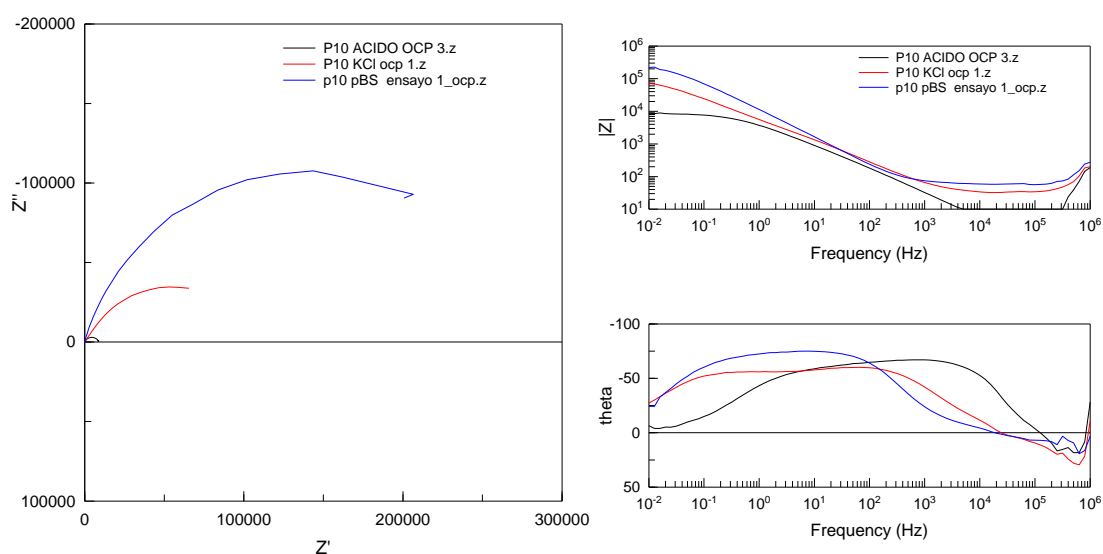
El efecto del potencial en el registro de impedancias es para este medio mucho menos acusado que el detectado en medio ácido, graficas 20 y 21, y similar al observado en KCl.



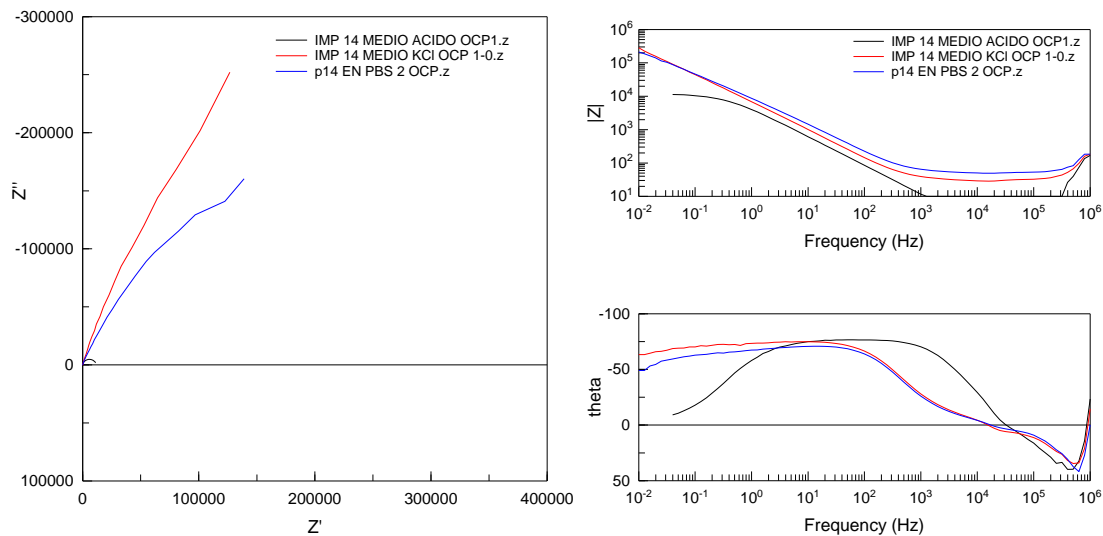
Gráfica 20 y 21: Diagrama de Nyquist y Bode en PBS P10,14

Comparativa Medios de Ensayo

Finalmente analizamos las diferencias entre los tres medios de ensayos. Las gráficas 22,23 y 24, 25 nos muestran los diagramas obtenidos para las probetas 10 y 14 en los tres medios de ensayo a circuito abierto.



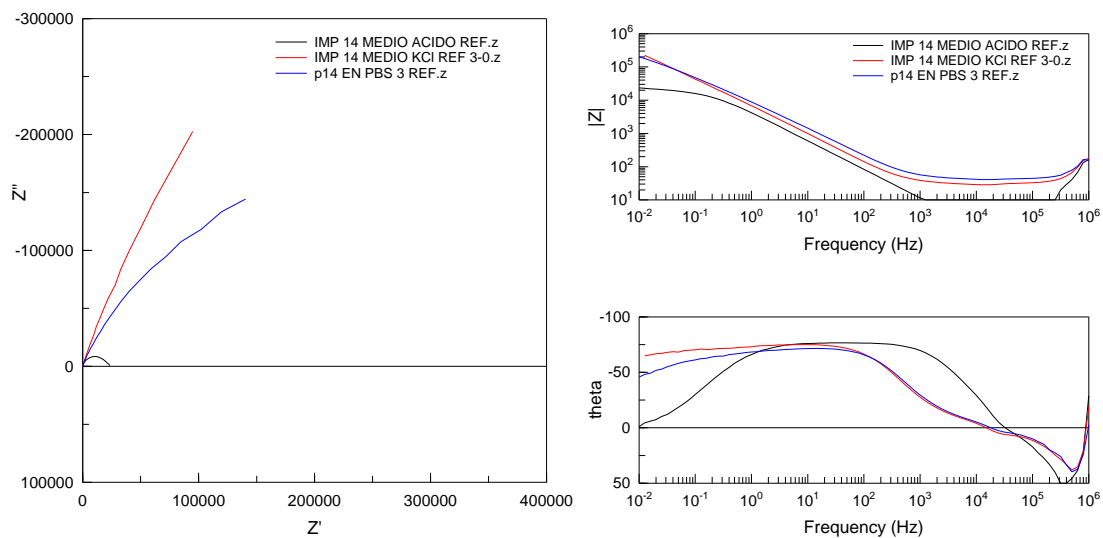
Gráfica 22 y 23: Comparativa P10 en PBS, ácido y KCl



Gráfica 24 y 25: Comparativa P14 en PBS, ácido y KCl, 0V

Para las dos muestras se observa un comportamiento similar. Se observa que el medio es la variable más significativa en el ensayo de impedancias. Las muestras ensayadas en medio ácido (curva negra) son las que muestran una menor resistencia a la transferencia electrónica y menor módulo de impedancias, lo que indica que la resistencia a la corrosión es claramente menor, como era previsible ya que es el medio de mayor agresividad.

Esta conclusión es válida también en los ensayos realizados a potencial de referencia, gráficas 26 y 27, podemos observar que también a este potencial los ensayos en medio ácido (curva negra) dan lugar a una resistencia a la transferencia electrónica y una impedancia total mucho menor que en los otros dos medios, mucho menos agresivos.



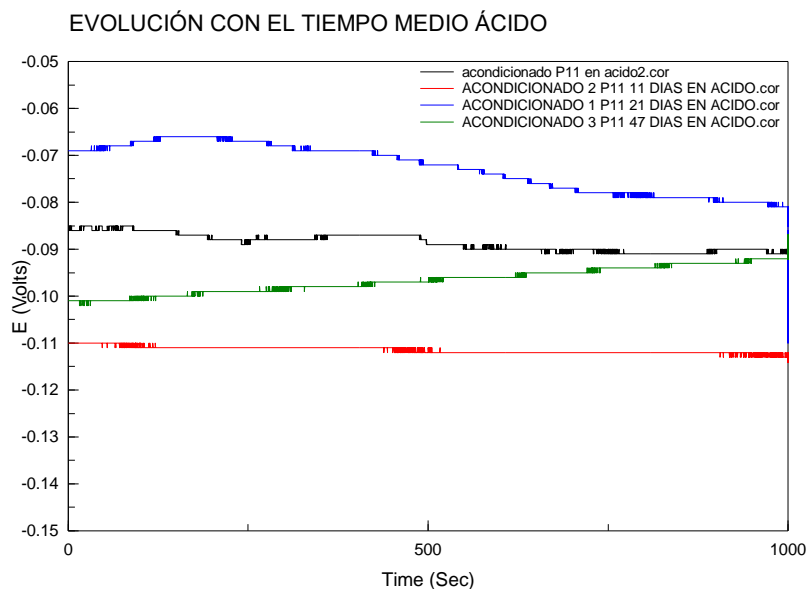
Gráfica 26 y 27: Comparativa P14 en PBS, ácido y KCl ref

Teniendo en cuenta que los resultados registrados en medio fisiológico y KCl son escasas, la evolución del material con el tiempo se realiza solo en dos medios de ensayo: ácido y fisiológico.



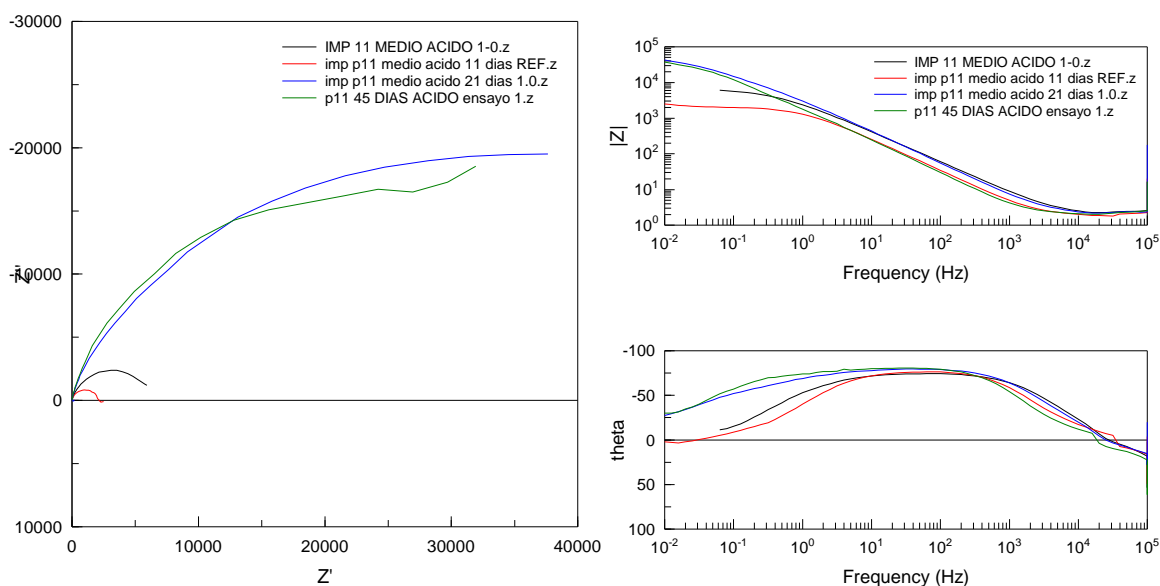
Evolución con el tiempo

La gráfica 28, nos muestra el registro de potencial a circuito abierto durante la etapa de acondicionado para la muestra 11, para diferentes tiempos en los que la muestra ha permanecido sumergida en medio ácido. Los potenciales se mantienen en todos los casos en valores muy similares y no se aprecian diferencias significativas.



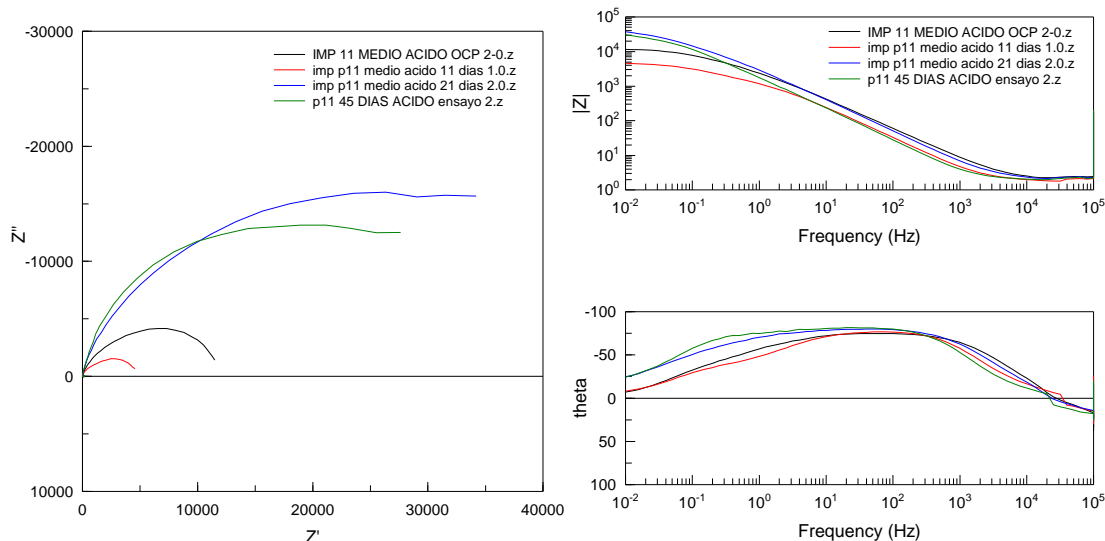
Gráfica 28: Evolución en el tiempo P11 medio ácido

Sin embargo, en los espectros de impedancias registrados a circuito abierto si se aprecian, como podemos ver en las gráficas 29 y 30, cambios importantes con el tiempo. Se observa que para los primeros 11 días de ensayo (curva roja) la resistencia a la corrosión disminuye y también lo hace la impedancia real e imaginaria; sin embargo, a partir de 20 días (curva azul) se observa un importante incremento en el radio del semicírculo del diagrama de Nyquist y en el módulo de impedancias, que indica que el material es mucho más resistente a la corrosión, y por tanto, su comportamiento mejora con tiempo al formarse una capa pasiva más estable.



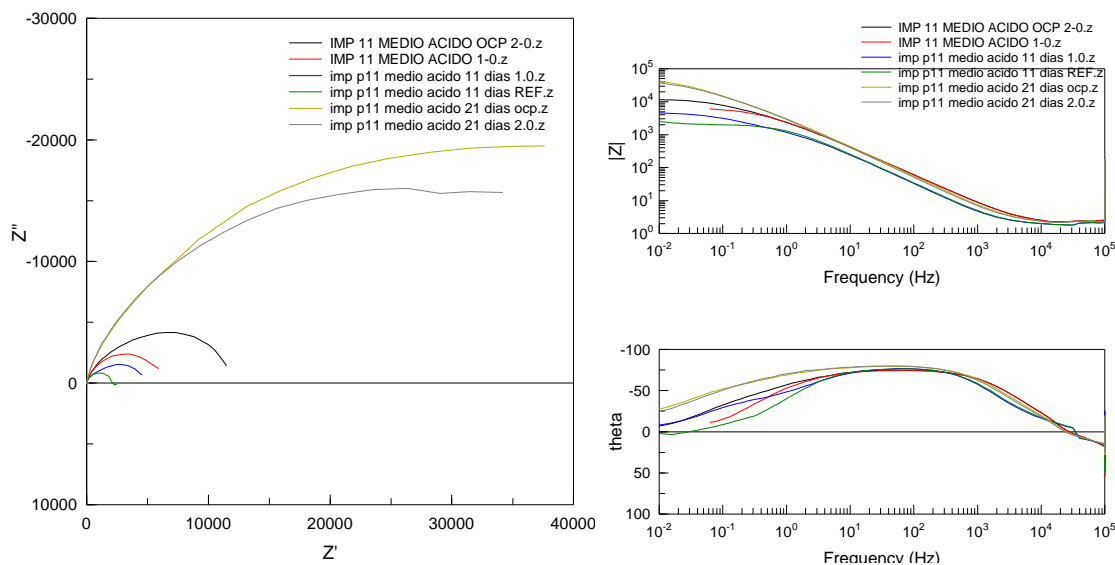
Grafica 29 y 30: Evolución en el tiempo Nyquist y Bode en medio ácido P11 a ref.

La evolución con el tiempo sigue la misma cinética en los ensayos realizados a OV, gráficas 31 y 32. Se observa también una disminución de la resistencia a la transferencia electrónica tras 11 días de ensayo para posteriormente aumentar claramente y permanecer prácticamente estable tras 45 días de inmersión en el medio (curva azul).



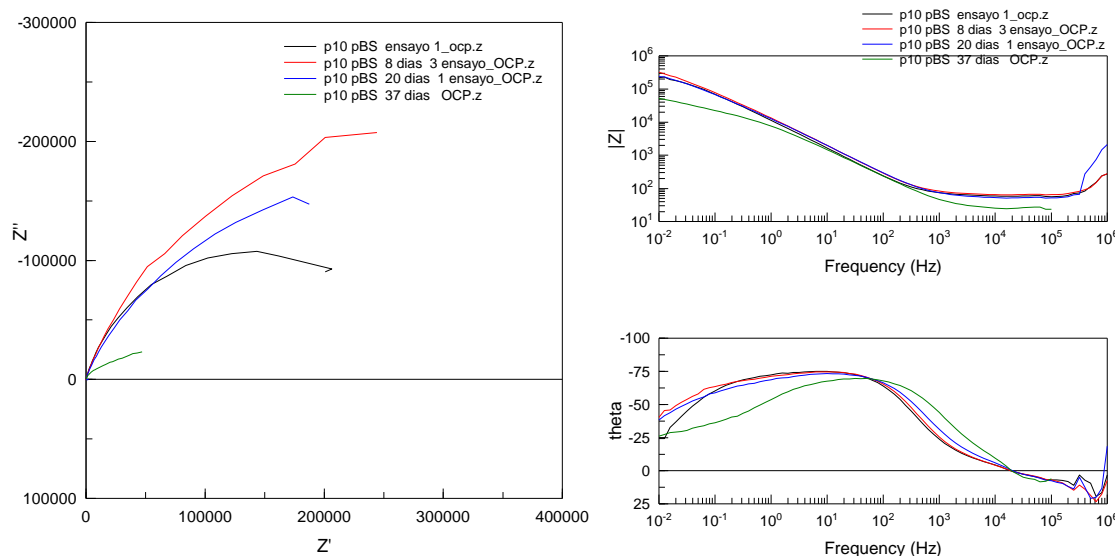
Grafica 31 y 32: Evolución en el tiempo en medio ácido P11 a 0V. (Nyquist y Bode)

En cuanto a la diferencias entre los dos potenciales de estudio, las gráficas 33 y 34 nos muestran que las diferencias son escasas. Para todos los tiempos de ensayo, los registros realizados a circuito abierto muestran un semicírculo algo mayor en el diagrama de Nyquist, y un módulo ligeramente más alto en el Diagrama de Bode que los registrados a OV, como también se observaba en los ensayos iniciales.



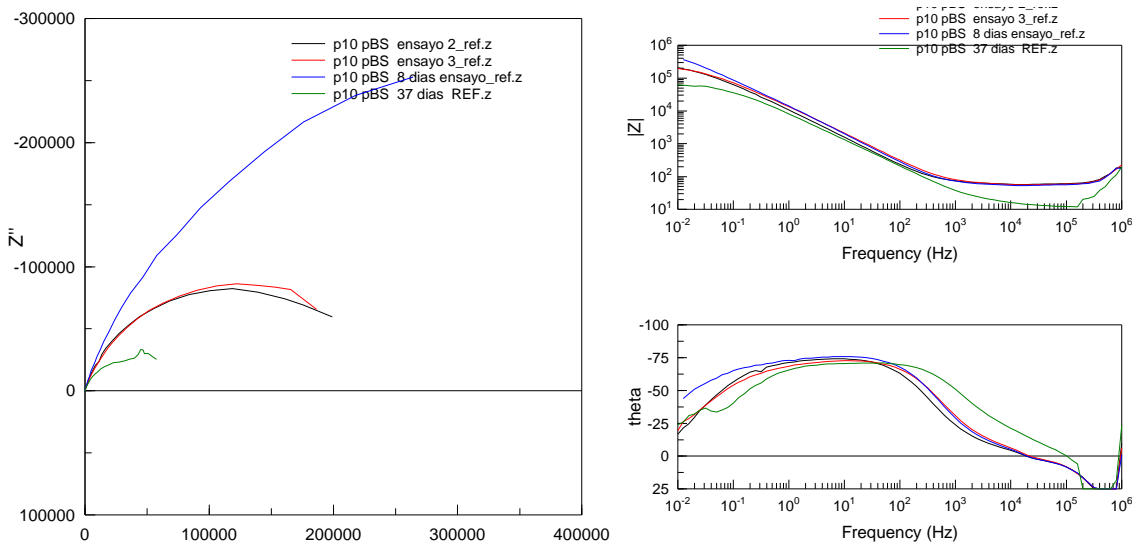
Gráfica 33 y 34: Evolución en el tiempo en ácido P11 respecto a 0V y REF. (Nyquist y Bode)

También se ha estudiado la evolución con el tiempo de la probeta 10 en medio fisiológico, PBS. Las gráficas 35 y 36 nos muestran los resultados obtenidos en los ensayos a circuito abierto.



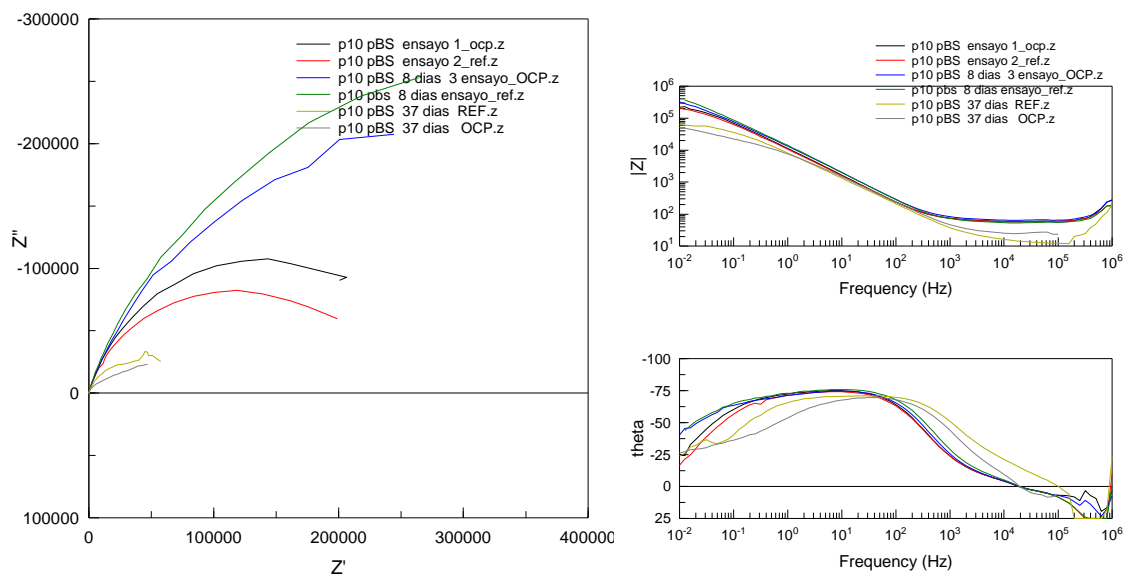
Gráfica 35 y 36: Evolución en el tiempo Nyquist y Bode en PBS P10. (Nyquist y Bode)

Se observa un incremento importante de la resistencia a la transferencia electrónica tras los primeros 8 días de ensayo (curva azul), pero posteriormente, un mayor tiempo de inmersión supone un claro deterioro del comportamiento, que da lugar a una importante disminución del módulo de impedancias tras 45 días de ensayo (curva verde). Esta misma evolución es la que se observa en los ensayos realizados a 0V, gráficas 37 y 38.



Grafica 37 y 38: Evolución en el tiempo en PBS P10, (Nyquist y Bode)

Finalmente, en las gráficas 39 y 40, observamos que los espectros de impedancias son característicos del tiempo de ensayo, más que del potencial aplicado en el ensayo. En todos los casos se observa una resistencia ligeramente mayor en los ensayos a OV.



Grafica 39 y 40: Evolución en el tiempo en PBS P10 para ref y a OV. (Nyquist y Bode)

Por tanto, podemos concluir que la evolución de nuestra aleación con el tiempo es totalmente diferente para los dos medios de ensayo. En medio ácido, el material tras una primera fase de disolución se hace más resistente, mientras que en PBS, los mayores tiempos de ensayo suponen un claro deterioro en el comportamiento corrosivo. El efecto del potencial es menos importante, pero también es distinto en los dos medios de estudio. En medio fisiológico, la aplicación de un potencial a OV permite obtener mayor resistencia a la transferencia electrónica, mientras que en medio ácido las impedancias son ligeramente más altas en los ensayos a circuito abierto



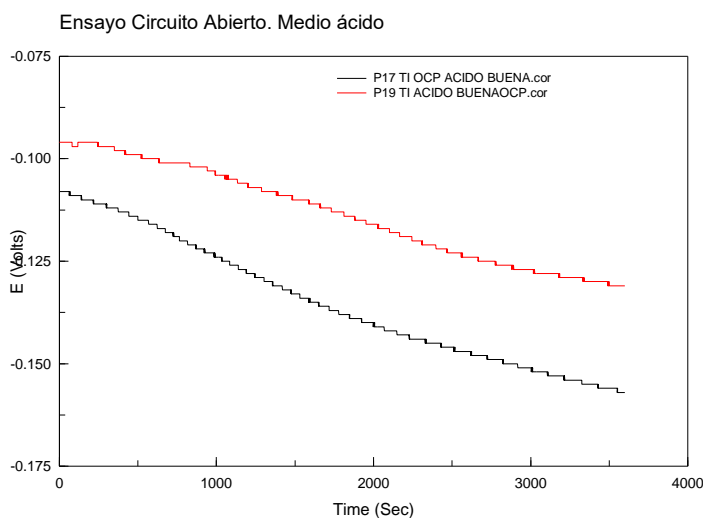
4.2.2 Ensayos Electroquímicos de Corrosión

Ensayo de potencial a circuito abierto

Con objeto de obtener información sobre el comportamiento electroquímico de las muestras de aleación Ti6Al4V, se realizaron ensayos de potencial a circuito abierto en los dos medios de estudio, medio ácido con cloruro (simulando medios industriales muy agresivos), y medio PBS simulando las condiciones de los fluidos sinoviales.

Los ensayos se llevan a cabo sobre dos probetas distintas 17 y 19, obtenidas a partir del mismo polvo prealeado y en las mismas condiciones de sinterización, pero con pequeñas diferencias en porosidad y densidad. La probeta 19 tiene una densidad un poco mayor debido fundamentalmente a su menor porosidad abierta. Los ensayos se realizan por duplicado sin que se observen diferencias relativas entre ambos ensayos.

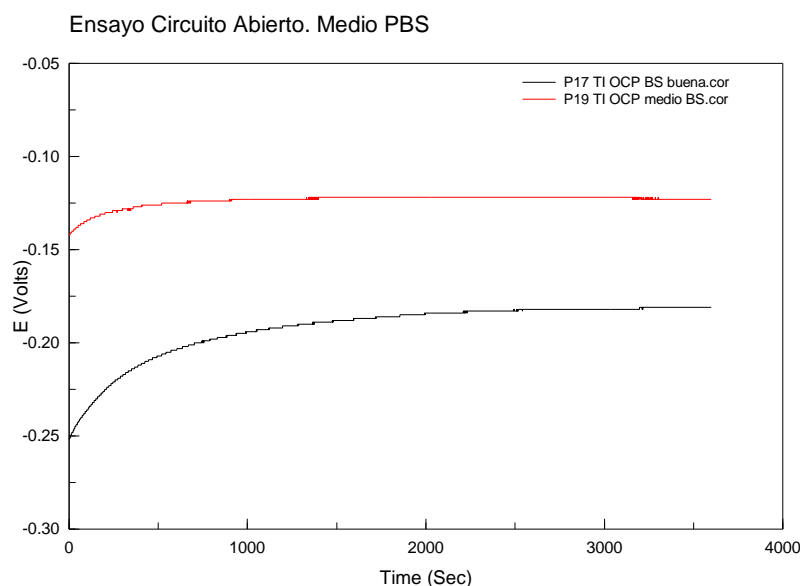
El análisis de los resultados obtenidos, esto es el registro de potencial con el tiempo, se realiza teniendo en cuenta las diferentes variables en estudio. En la gráfica 41 observamos el comportamiento de las dos muestras en medio ácido.



Grafica 41: OCP en medio ácido P17 y P19

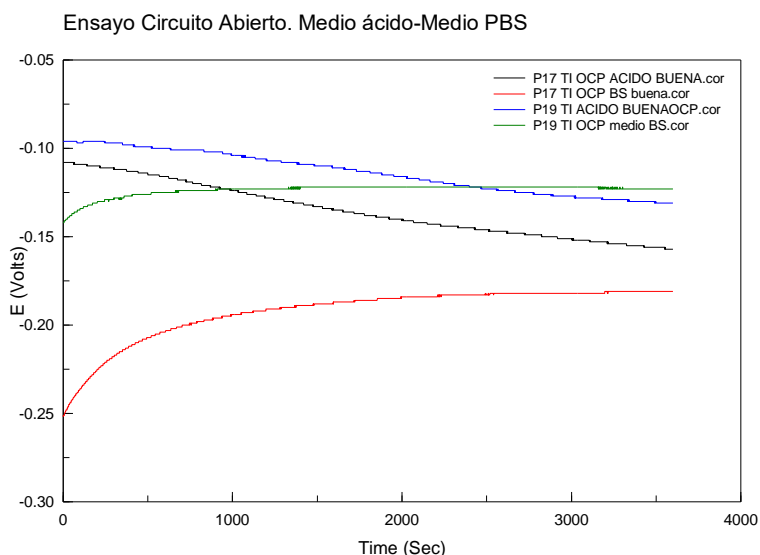
Se observa que el potencial para ambas muestras disminuye con el tiempo, lo que indica que en este medio, la aleación experimenta una disolución continua con cierta tendencia a la estabilización. La probeta 19 con menor porosidad abierta muestra un potencial ligeramente más noble durante todo el ensayo.

La evolución del potencial en medio fisiológico sigue una tendencia diferente, gráfica 42, observamos que para ambas muestras el potencial aumenta con el tiempo hasta alcanzar un valor prácticamente constante a partir de aproximadamente 1000 segundos. Al igual que en medio ácido, la probeta 19 (línea roja) ligeramente más densa posee un potencial más noble durante todo el ensayo.



Grafica 42: OCP en PBS probetas P17 y P19

Finalmente se observa en la gráfica 43, que para las dos probetas en estudio, el potencial en medio ácido (línea azul y negra), es ligeramente superior al registrado en medio fisiológico (línea roja y verde) en las primeras fases del ensayo, pero como consecuencia de la diferente evolución con el tiempo mostrada en los dos medios de ensayos, se observa que el potencial es muy similar en las fases finales del ensayo. La evolución es similar a la observada en los ensayos de acondicionamiento previos al ensayo de impedancias comentado previamente.



Grafica 43: comparativa OCP en medio PBS y ácido para P17 y P19



Ensayo de polarización anódica

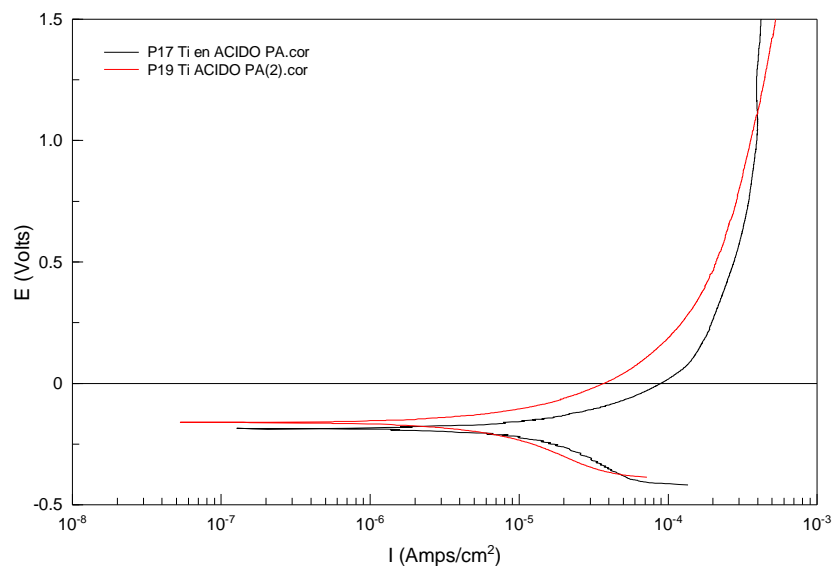
A continuación, se muestran los resultados del ensayo de polarización anódica realizado sobre estas dos probetas, 17 y 19, en los dos medios de estudio: medio ácido y medio fisiológico. Los ensayos se realizan por duplicado sin que se aprecien diferencias notables entre los dos ensayos. Se realizarán varias comparativas de las curvas de polarización anódica, en función del tipo de muestra y en función del medio de ensayo. Adicionalmente se llevará a cabo un estudio cuantitativo de la velocidad de corrosión a través del análisis del potencial de corrosión y de la velocidad de corrosión mediante el análisis de Tafel.

Todos los barridos de polarización tienen una morfología similar, se distingue un primer tramo en el cual la densidad de corriente disminuye, correspondiente a la zona de polarización catódica, a continuación, la densidad de corriente cambia de signo mostrando lo que se conoce como potencial de corrosión (E_{corr}). En este punto se distingue la transición catódica-anódica, puesto que a partir de E_{corr} , la densidad de corriente empieza a aumentar hasta alcanzar un valor máximo que es característico del comportamiento anódico del titanio. A continuación, se observa un tramo de pasividad más o menos estable y finalmente, un aumento brusco de la densidad de corriente, que indica la rotura de la película pasiva por un proceso de corrosión localizada o comienza la transpasividad.

La gráfica 44 muestra las curvas de polarización registradas en medio ácido. La morfología de las curvas coincide para las dos muestras. Tras alcanzar el potencial de corrosión la densidad de corriente aumenta al aumentar el potencial hasta alcanzar un valor prácticamente constante que se mantiene hasta el final del ensayo. La muestra 19 (curva roja), ligeramente más densa posee un potencial de corrosión ligeramente más noble y una densidad de corriente algo más baja durante la mayor parte del barrido.



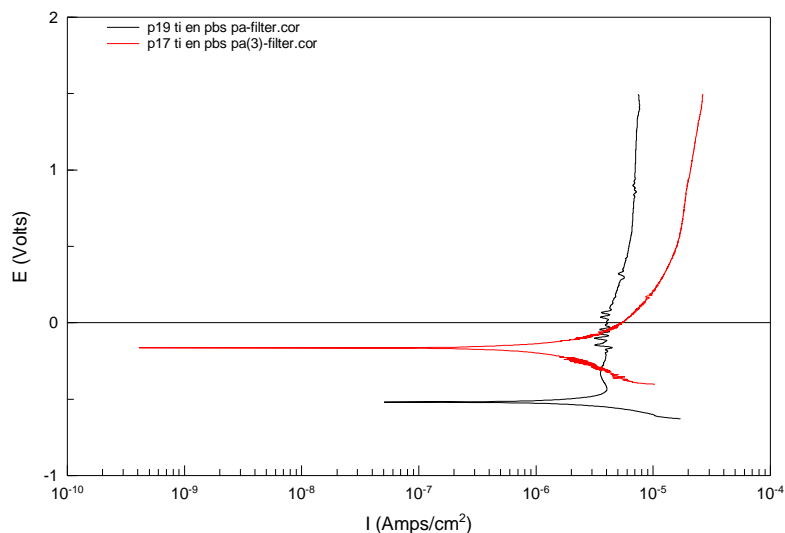
Ensayo Polarización Anódica. Medio Ácido



Grafica 44. Polarización anódica en medio ácido para P19 y P17

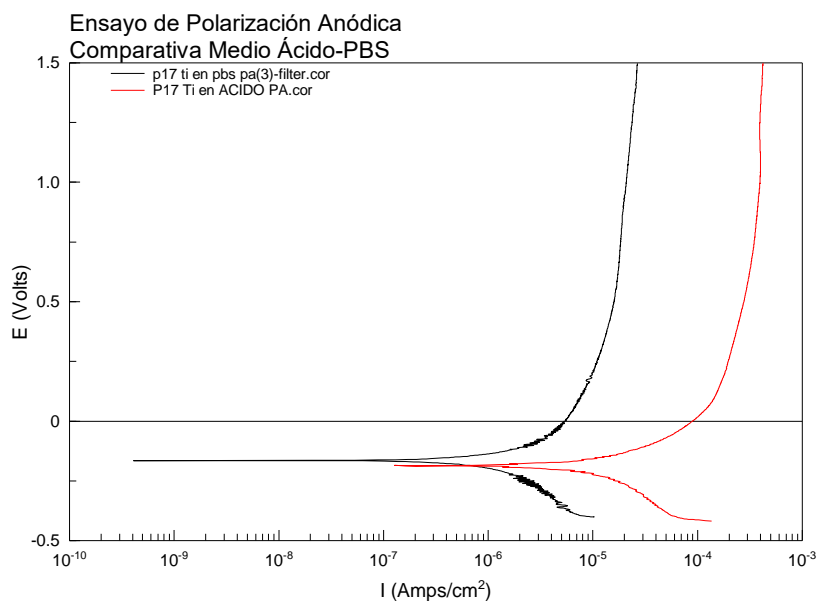
En el caso del ensayo en medio fisiológico, grafica 45, se observan mayores diferencias entre las dos muestras. La probeta 17 (curva roja) es la que muestra un potencial más noble, pero es la probeta 19, la que registra tras un breve rango de disolución una zona de pasividad más estable y con una densidad de corriente claramente menor.

Ensayo de Polarización Anódica en Medio PBS



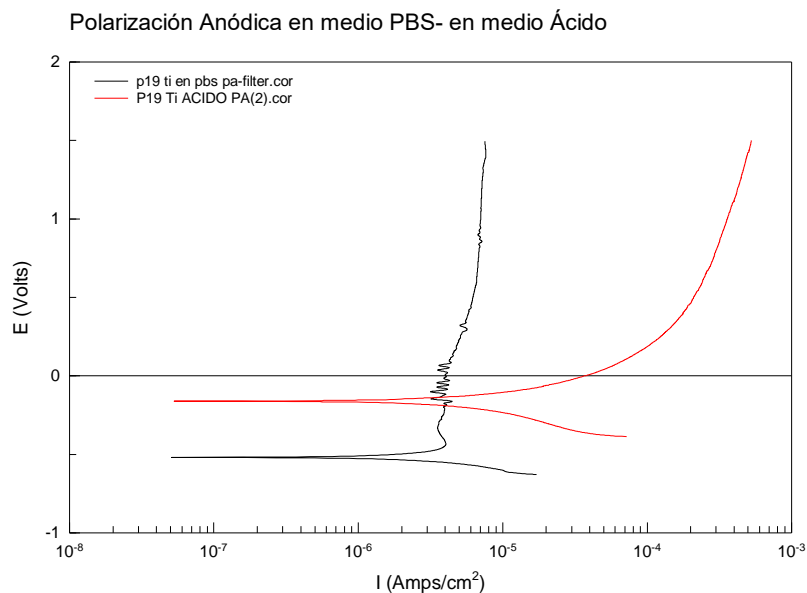
Gráfica 45: Comparativa polarización anódica P17 y P19 en PBS

En lo que respecta al estudio comparativo entre los dos medios de ensayo, grafica 46, para la probeta 17 en medio ácido (curva roja) origina un importante desplazamiento de las curvas hacia la derecha, lo que da lugar a un aumento de la densidad de corriente de la zona pasiva de casi dos órdenes de magnitud respecto al ensayo en medio fisiológico (curva negra).



Gráfica 46: Comparativa polarización anódica P17 en medio ácido y PBS

El comportamiento observado en la probeta 19 es similar, grafica 47. El ensayo en medio ácido (curva roja) origina un fuerte desplazamiento hacia densidades de corriente más elevadas, si bien en este caso, en buena correlación con los ensayos a circuito abierto, el potencial de corrosión es más noble en medio ácido.



Gráfica 47: Comparativa polarización anódica P19 en medio ácido y PBS



Los resultados del análisis mediante las pendientes de Tafel obtenidas se muestran en la tabla 4, donde se observa la variación que experimenta el potencial de corrosión (E_{corr}), la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) de cada material y los datos de las pendientes anódica (Ba) y catódica (Bc).

	Medio	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
P17	Ácido	-0.816	1.84 E-5	226.89	439.77
P17	PBS	-0.645	1.94 E-6	208.84	376.80
P19	Ácido	-0.161	4.57 E -6	126.46	170.13
P19	PBS	-0.519	1.13 E-6	58.36	29.09

Tabla 4: resultados del análisis de las pendientes de Tafel

Podemos observar en el análisis de las corrientes de Tafel cómo la probeta 19, ligeramente más noble, presenta en ambos medios un potencial de corrosión más noble y una densidad de corriente menor que la probeta 17 lo que indica un mejor comportamiento frente a la corrosión.

Las densidades de corriente son mucho más elevadas para las dos muestras en medio ácido, lo que sin duda es indicativo de su mayor grado de agresividad, que conducirá a velocidades de corrosión mayores de acuerdo con la ley de Faraday. Las pendientes anódicas y catódicas son menores para la muestra 19 de mayor densidad y son claramente inferiores en medio fisiológico.

De los ensayos de corrosión podemos concluir que, la muestra ligeramente más densa presenta desde el punto de vista termodinámico, y de modo mucho más notable desde el punto de vista cinético, mejor comportamiento. El medio de ensayo influye en el comportamiento anódico de los materiales de modo más decisivo que en el registro de potencial a circuito abierto. Se observa que es el medio ácido el que origina un importante incremento de las densidades de corriente, tanto a circuito abierto como en la zona de pasividad.



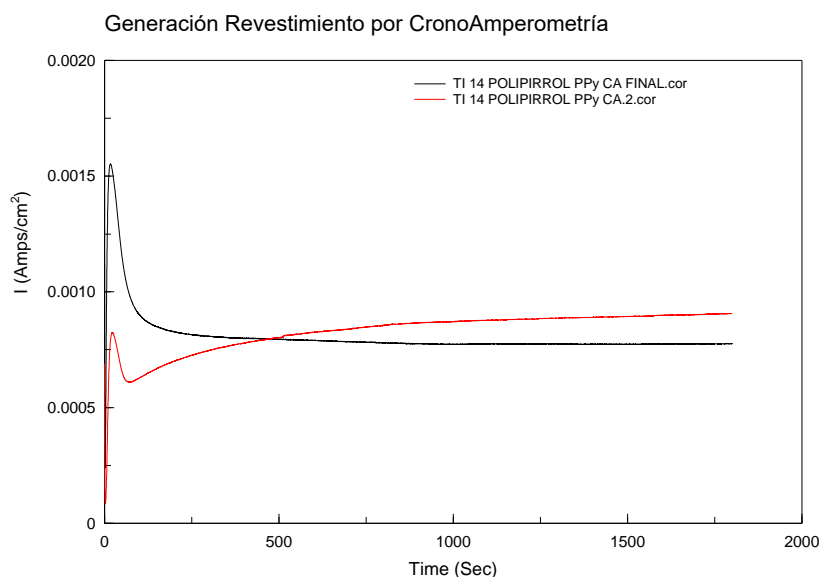
4.3 MEJORA DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSION

4.3.1 Recubrimientos de Polipirrol

En este apartado se presentan los resultados correspondientes a la aplicación de un revestimiento de polipirrol, mediante técnicas electroquímicas sobre la aleación Ti6Al4V, con objeto de mejorar su comportamiento frente a la corrosión en los dos medios de estudio.

La generación del revestimiento se ha realizado mediante dos técnicas electroquímicas diferentes: Cronopotenciometría y Cronoamperimetría.

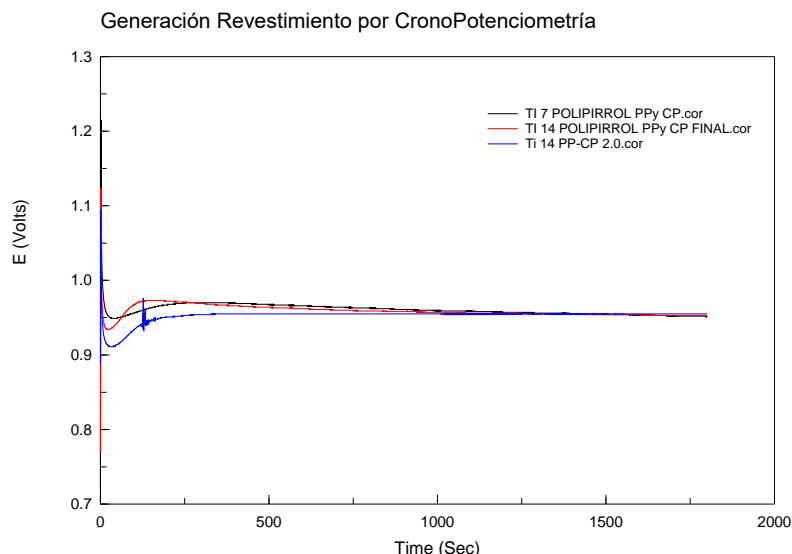
La grafica 48 nos muestra el registro obtenido en la deposición del revestimiento sobre la probeta 14 mediante cronoamperimetría. Todos los ensayos se han realizado al menos por duplicado sin que se hayan detectado diferencias significativas entre los mismos.



Grafica 48: Generación revestimiento polipirrol sobre P14 por CA

En el ensayo a potencial constante de 0.8V, se observa en todos los casos un fuerte incremento de la densidad de corriente, que después cae también de forma significativa, lo que corresponde a la fase de nucleación, y posteriormente se mantiene constante a medida que progresa la formación del revestimiento.

La grafica 49 nos muestra el resultado de la generación de los revestimientos sobre las probetas 14 y 7 a densidad de corriente constante, por cronopotenciometria.



Grafica 49: Generación revestimiento polipirrol sobre P14 y P7 por CP

Se observa también un potencial inicial muy alto que desciende bruscamente en la primera fase del ensayo, nucleación, a partir de este punto el potencial crece ligeramente y se estabiliza durante el resto del ensayo, alcanzando en todos los casos el potencial de polimerización en torno a 0.9V.

Se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) los revestimientos sin que se encontraran diferencias significativas en función de la técnica de electrodeposición. En ambos casos se obtuvieron revestimientos continuos, bien adheridos y con la morfología típica de “coliflor” característica del polipirrol. La figura 20 y 21 nos muestra el revestimiento a diferentes aumentos realizado sobre la probeta 14 mediante cronopotenciometría.

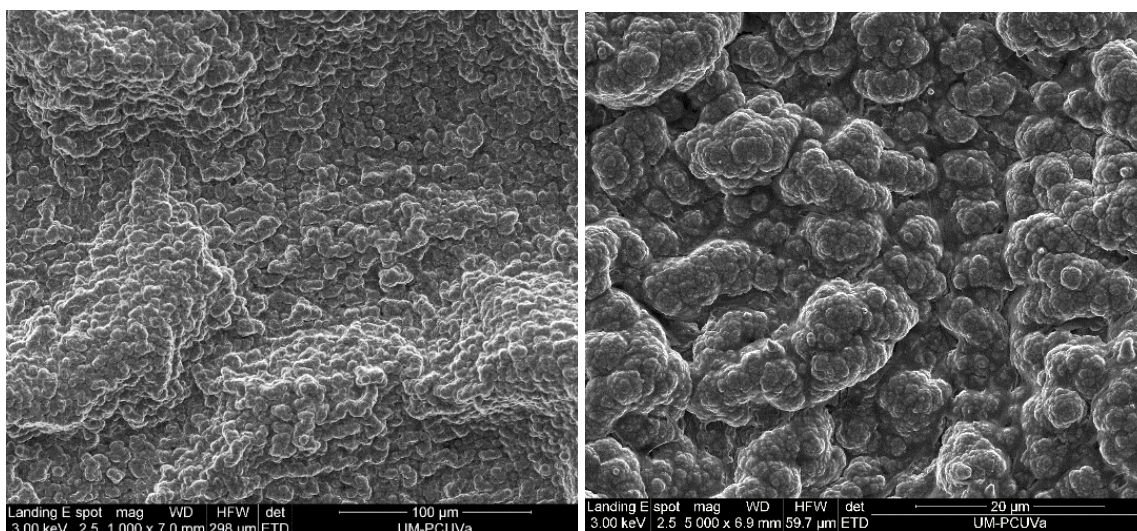
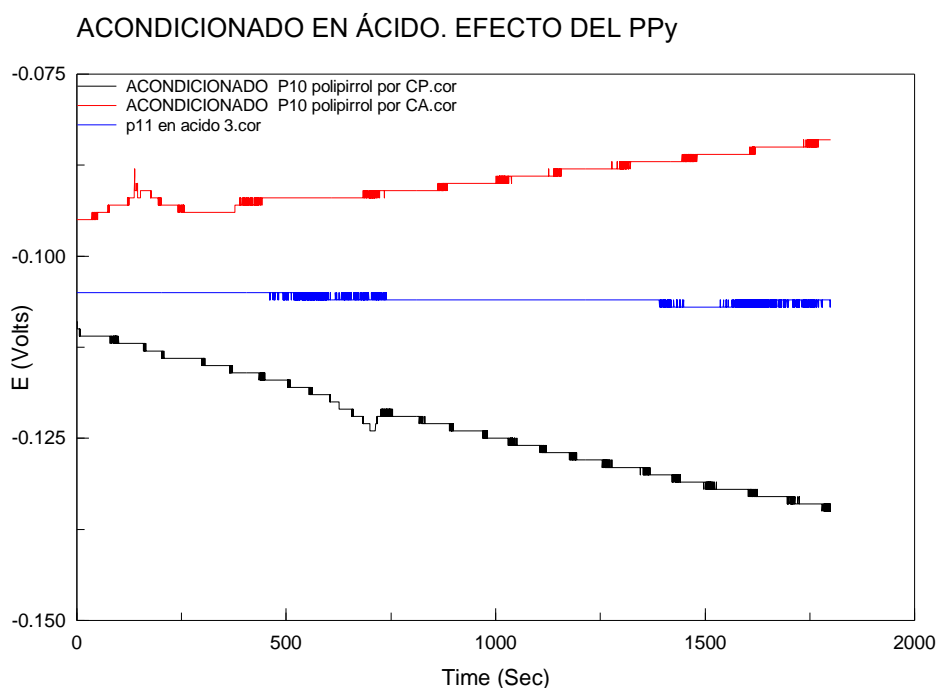


Figura 20 y 21: Revestimiento polipirrol mediante SEM a diferentes aumentos



Para la caracterización de las muestras recubiertas con polipirrol, se llevaron a cabo ensayos de impedancia electroquímica previo acondicionado del material, con objeto de conocer el efecto del revestimiento, y además, observar las diferencias entre las dos técnicas de electrodeposición. El estudio se realizó para los dos medios de ensayo: medio ácido y medio fisiológico.

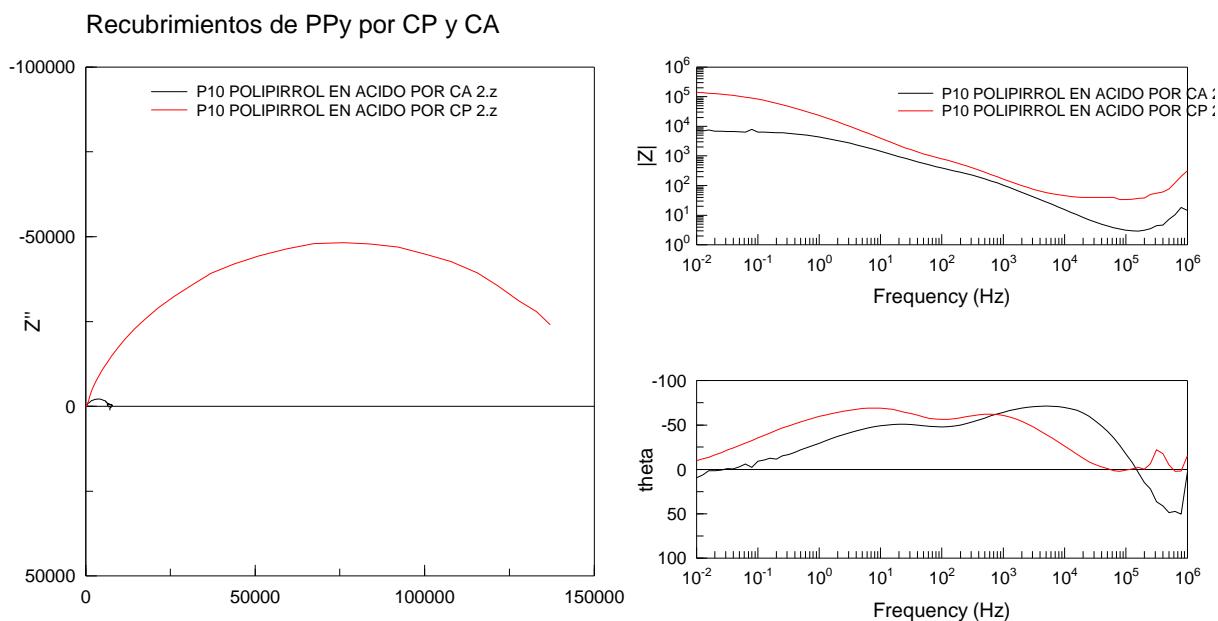
La gráfica 50 nos muestra la evolución del potencial con el tiempo, de las muestras recubiertas en medio ácido. Se observa un potencial ligeramente más noble para las muestras depositadas por cronoamperimetría (línea roja). Comparando con el material sin revestimiento (línea azul), se observa que este tiene un potencial más estable e intermedio entre los de las muestras revestidas por cronoamperimetría y cronopotenciometría.



Gráfica 50: Comparativa acondicionado de muestras en ácido con y sin recubrimientos



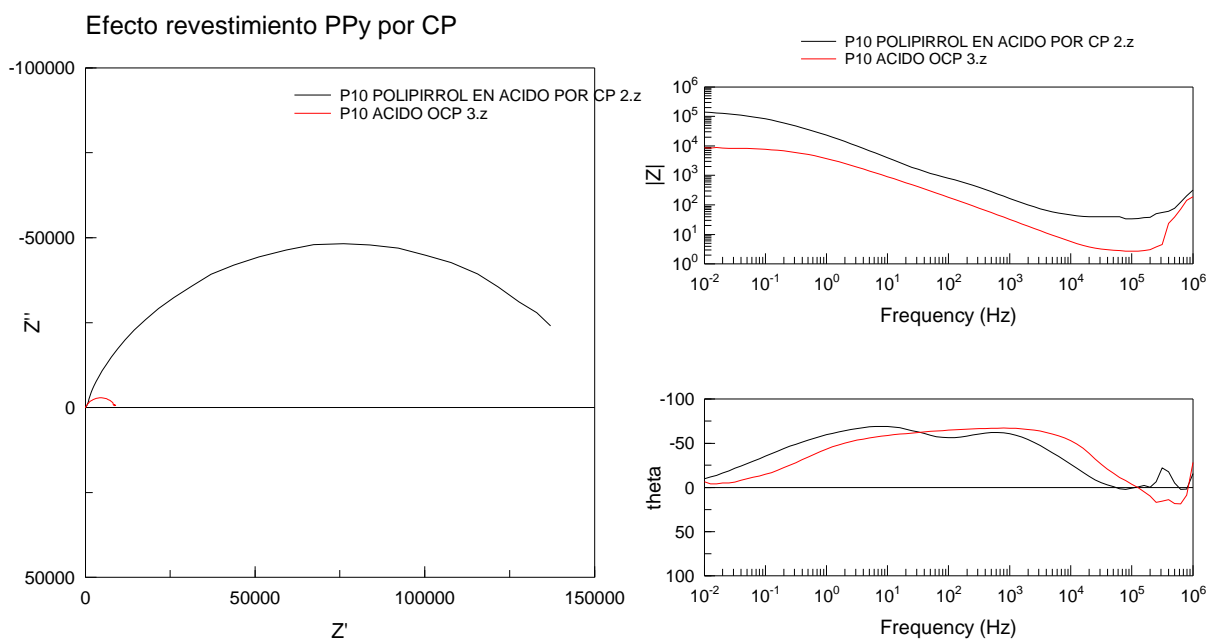
Los diagramas de Nyquist y Bode de las gráficas 51 y 52, muestran importantes diferencias entre las dos técnicas de electrodeposición utilizadas para recubrir la misma muestra. Se observa que la probeta recubierta por cronopotenciometría presenta en medio ácido (curva roja), un semicírculo mucho más grande, y un módulo de impedancias que a bajas frecuencias es más de un orden de magnitud mayor que el observado en la muestra recubierta por cronoamperimetría (curva negra).



Grafica 51 y 52: Nyquist y Bode comparativa recubrimientos por CA y CP

Por tanto, el recubrimiento por cronopotenciometría presenta en medio ácido una resistencia a la transferencia electrónica y por tanto a la corrosión en medio ácido claramente superior.

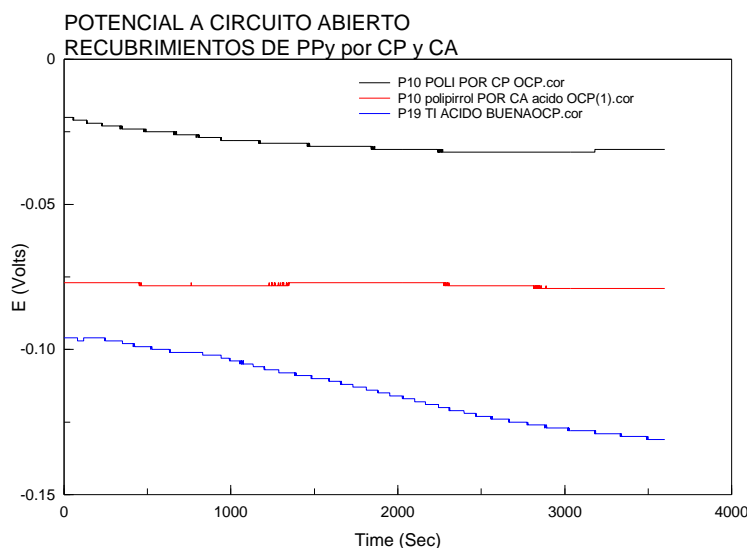
El efecto beneficioso de la aplicación del revestimiento sobre la probeta 10 es igualmente visible en las gráficas 53 y 54. Se observa que la muestra revestida con polipirrol tiene un radio de semicírculo inferior, un módulo de impedancias superior a cualquier frecuencia, y en el diagrama de Bode del ángulo de desfase muestra claramente dos constantes de tiempo frente a una única constante de tiempo en el material sin recubrir. Esto sería indicativo de la doble barrera que ofrece el revestimiento, el polímero conductor y la capa pasiva de la aleación.



Gráficas 53 y 54: Comparativa diagrama de Nyquist y Bode P10 con y sin recubrimiento

Para comprobar esta mejora en el comportamiento corrosivo de las muestras recubiertas con polipirrol se procede a la realización de los ensayos de corrosión en medio ácido.

La grafica 55 nos muestra los resultados del ensayo de potencial a circuito abierto obtenidos en comparación con el material de referencia sin recubrimiento.

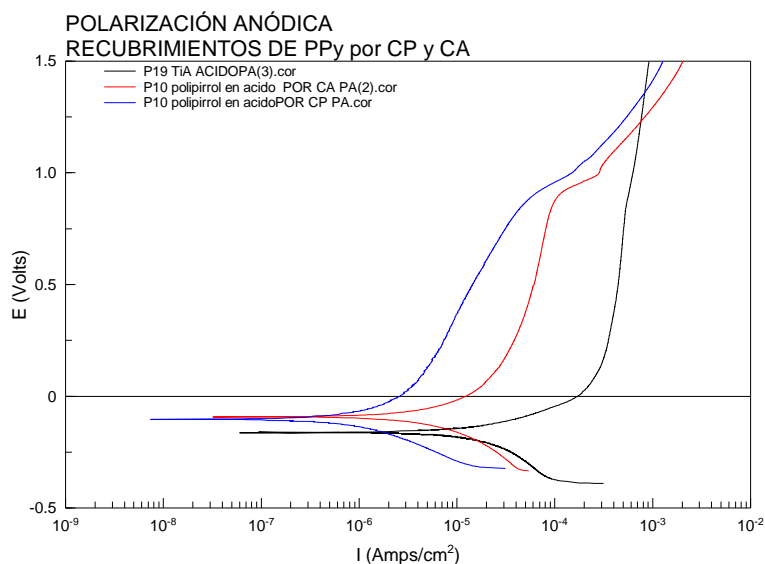


Gráfica 55: Emsayo OCP efecto en acido con y sin recubrimientos por CA y CP

Podemos observar que en el ensayo las muestras recubiertas muestran un potencial más estable y más noble que el de la aleación sin revestimiento (curva azul). El material recubierto por cronopotenciometría (curva negra) es el que presenta durante el ensayo el potencial más noble.



En los ensayos de polarización anódica, gráfica 56, realizados en medio ácido, podemos corroborar el buen comportamiento que presentan las muestras recubiertas, desplazamiento de las curvas hacia arriba (potenciales más nobles), y hacia la izquierda (densidades de corriente menores), respecto a la curva de polarización anódica de la aleación sin revestimiento (curva negra). Observamos igualmente que la muestra con revestimiento obtenido por cronopotenciometría (curva azul), es la de menor densidad de corriente durante todo el ensayo.



Gráfica 56: Polarización anódica en ácido con y sin recubrimientos por CA y CP

La morfología de las curvas de polarización anódica cambia radicalmente con la aplicación del revestimiento. En las muestras revestidas el potencial de corrosión y la densidad de corrosión es claramente menor, tabla 5 que muestra los resultados del análisis de Tafel.

	Medio	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	Ba(mV)	Bc(mV)
P10-PPy-CP	Ácido	-0.104	6.63 E-7	161.7	75.64
P10-PPy-CA	Ácido	-0.096	8.91 E-7	70.40	69.9
P19-Sin PPy	Ácido	-0.161	4.57 E -6	126.46	170.13

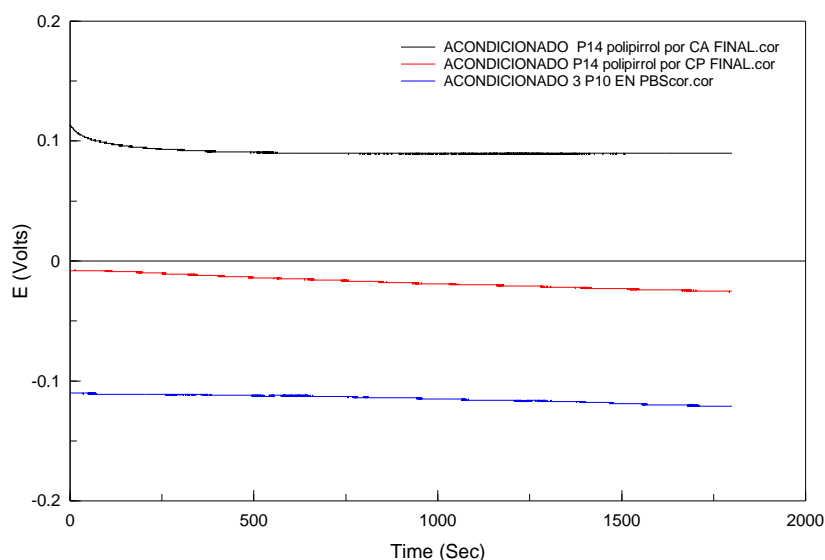
Tabla 5: resultados del análisis de las pendientes de Tafel en ácido

La densidad de corriente pasiva, sin embargo, a partir de un determinado potencial en torno a 1V la densidad de corriente crece, lo que podría indicar procesos de corrosión.



A excepción de este hecho, la densidad de corriente de la muestra recubierta por cronopotenciometría disminuye casi dos órdenes de magnitud, y la recubierta por cronoamperimetría un orden de magnitud. Con ello confirmamos que la electrodeposición por cronopotenciometría resulta ser el método óptimo para materiales sometidos a medios ácidos altamente agresivos.

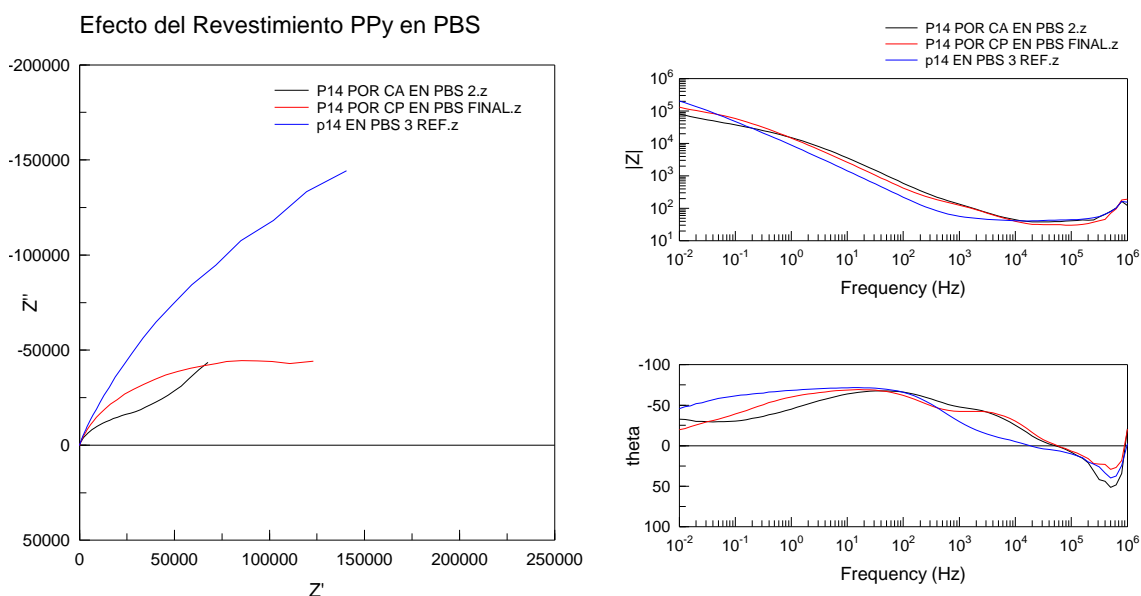
El efecto de la aplicación de recubrimientos de polipirrol en el comportamiento frente a la corrosión en medios fisiológico ha sido igualmente estudiado. La gráfica 57, nos muestra el proceso de acondicionamiento previo a la realización del análisis de impedancias, observado en las muestras revestidas en comparación con el observado en la muestra de referencia, sin revestimiento (curva azul).



Grafica 57: Comparativa acondicionado de muestras en PBS con y sin recubrimientos

Observamos que en este medio las muestras recubiertas tienen un potencial muy estable, al igual que la de referencia, pero se registran valores mucho más positivos. En este medio, es la muestra con revestimiento obtenido por cronoamperimetría, la que presenta un potencial mucho más noble (curva negra).

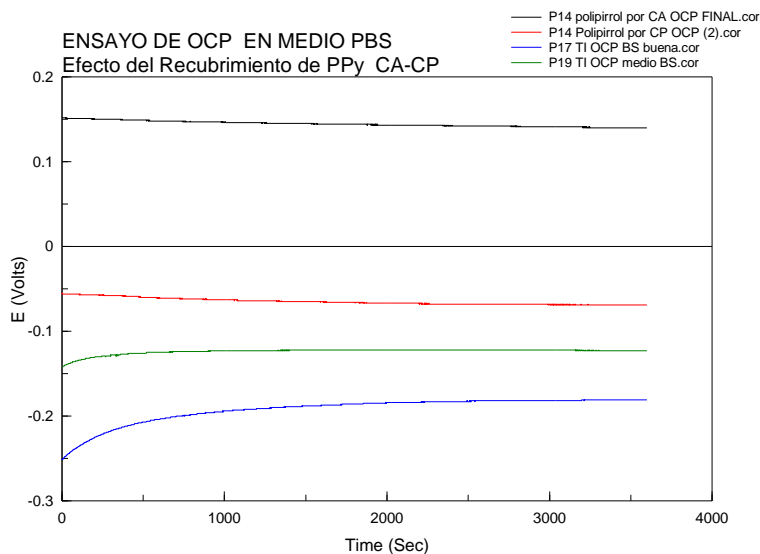
En los espectros de impedancias realizados en PBS el efecto del revestimiento no es tan claro como el observado en medio ácido. Las gráficas 58 y 59 nos muestra los diagramas de Nyquist y de Bode de las muestras recubiertas por CA y CP en comparación con la no recubierta.



Grafica 58 y 59 :Diagramas Nyquist y Bode efecto revestimiento P14 en PBS

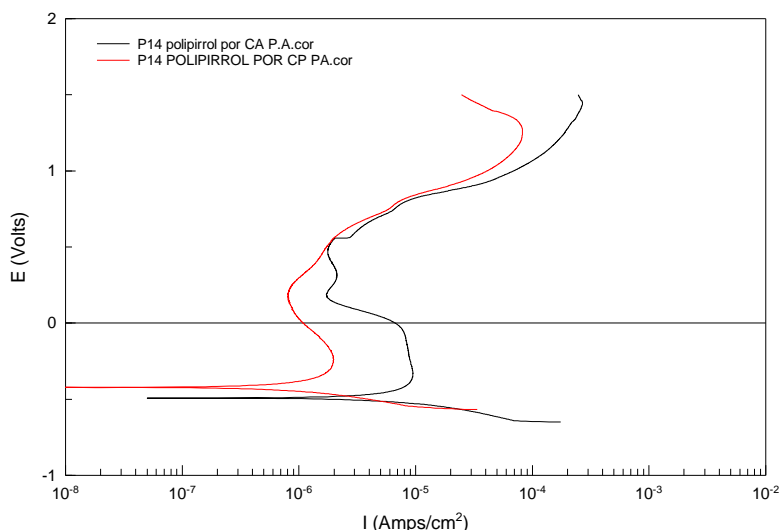
En este medio observamos que las muestras recubiertas presentan al igual que en medio ácido dos constantes de tiempo. En el diagrama de Bode del desfase indican que el revestimiento cambia el mecanismo de reacción, pero sin embargo, en este medio, las muestras recubiertas presentan un semicírculo de menor tamaño y un módulo de impedancias menor que el de la muestra de referencia.

A pesar de lo anterior, los ensayos de potencial a circuito abierto realizados en PBS, gráfica 60, se observa que las muestras recubiertas tienen potenciales más nobles (negra y roja) que las muestras sin revestimiento (azul y verde). Al igual que se observó en los ensayos de acondicionamiento, son las muestras recubiertas por cronoamperometría, las que presentan los potenciales más positivos durante todo el barrido, lo que es indicativo de una mejor resistencia del material desde el punto de vista termodinámico.



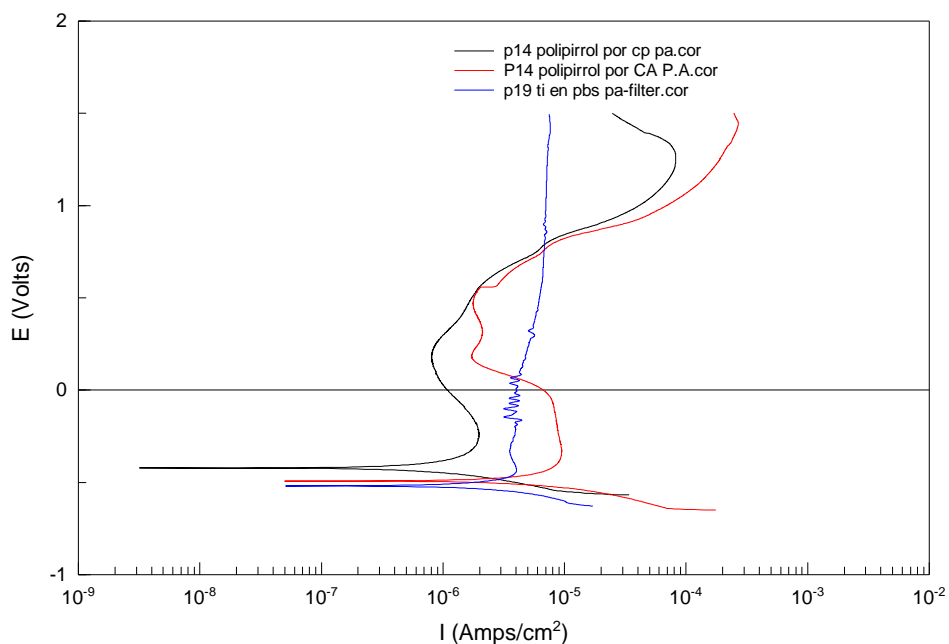
Gráfica 60: ensayo OCP en medio PBS efecto del recubrimiento

En las medidas de polarización anódica, grafica 61, se observa que la electrodeposición de polipirrol modifica completamente la morfología de las curvas. Para las dos técnicas de electrodeposición se observa que, tras superar el potencial de corrosión se produce una disolución importante del material, con una densidad de corriente máxima, a partir de este potencial la densidad de corriente disminuye y se obtiene una capa pasiva con una densidad de corriente mínima. La pasividad no es estable, y se observa que la densidad de corriente crece de nuevo, para que a potenciales muy altos parece que vuelve a formarse una nueva capa pasiva.



Gráfica 61: Polarización anódica en medio PBS con recubrimientos por CA y CP

Comparándolo con las curvas de referencia, gráfica 62, como ya hemos comentado disminuye la estabilidad de la capa pasiva, pero la densidad de corriente de la capa pasiva es menor en las muestras recubiertas, y especialmente en la muestra depositada por cronopotenciometría.



Gráfica 62: Polarización anódica efecto revestimiento en PBS

Los resultados del análisis de Tafel realizado, nos muestra que también en medio fisiológico las muestras con recubrimiento presentan potenciales de corrosión ligeramente más nobles, y densidades de corrosión menores, aunque en este caso las diferencias son menos acusadas que las observadas en medio ácido con cloruros.

	Medio	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	Ba(mV)	Bc(mV)
P10-PPy-CP	PBS	-0.421	2.97 E-7	48.12	43.93
P10-PPy-CA	PBS	-0.492	9.02E-7	36.99	25.08
P19-Sin PPy	PBS	-0.519	1.13 E-6	58.36	29.09

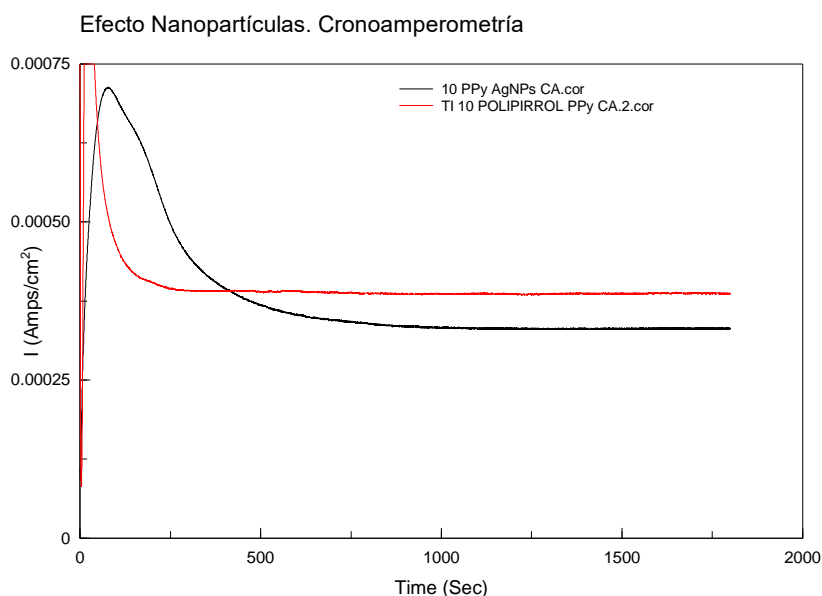
Tabla 6: resultados del análisis de las pendientes de Tafel en PBS



4.3.2 Recubrimientos de Polipirrol y Nanopartículas de Plata

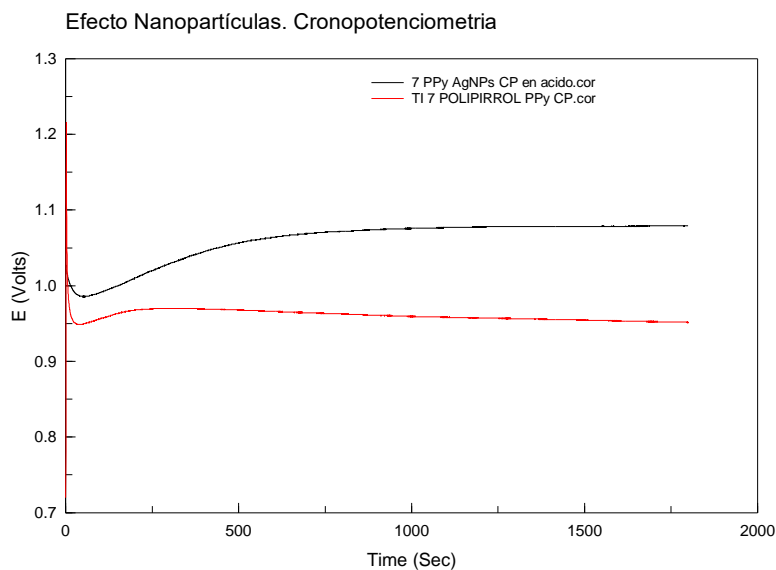
Como última fase de este trabajo fin de grado, se propuso la realización de revestimientos de polipirrol y nanopartículas de plata. Estos fueron obtenidos por adición de la disolución coloidal de nanopartículas de plata a la disolución de pirrol y antes de iniciar el proceso de electropolimerización. Se realizaron los recubrimientos mediante cronoamperometría y cronopotenciometría.

La gráfica 63 nos muestra la variación de potencial con el tiempo durante la generación del revestimiento con nanopartículas, respecto al revestimiento simple sobre la probeta 10. Se observa que el comportamiento de los dos procesos es similar, y sólo en la fase de nucleación hay algunas diferencias. En el caso del revestimiento sin nanopartículas la densidad de corriente en la zona de nucleación es más elevada, mientras que en el caso de la generación de revestimientos con nanopartículas, el tiempo que conlleva esta fase de nucleación es mayor. La fase de crecimiento es similar en los dos casos, con una densidad de corriente ligeramente inferior en el revestimiento con nanopartículas.



Gráfica 63: Efecto generación de recubrimientos con y sin NPs de Ag por CA

Tampoco hay grandes diferencias en el caso de los recubrimientos generados por cronopotenciometría entre los revestimientos realizados con y sin nanopartículas, como se observa en la gráfica 64, el proceso sigue idéntica cinética de formación, ligeramente más alto en el caso de revestimientos con nanopartículas.



Gráfica 64: Efecto generación de recubrimientos con y sin NPs de Ag por CP

Se realizó un estudio microestructural mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), con objeto de identificar las nanopartículas de plata en el recubrimiento de polipirrol. No se observaron diferencias entre las dos técnicas de electrodeposición.

La figura 22, nos muestra la distribución de las nanopartículas de plata, partículas blancas, integradas dentro del recubrimiento generado por cronoamperometría. Observamos pequeñas partículas dispersas por la matriz plástica, y otras más voluminosas, que a mayores aumentos se resuelven como clústers, esto es, pequeñas asociaciones de nanopartículas.

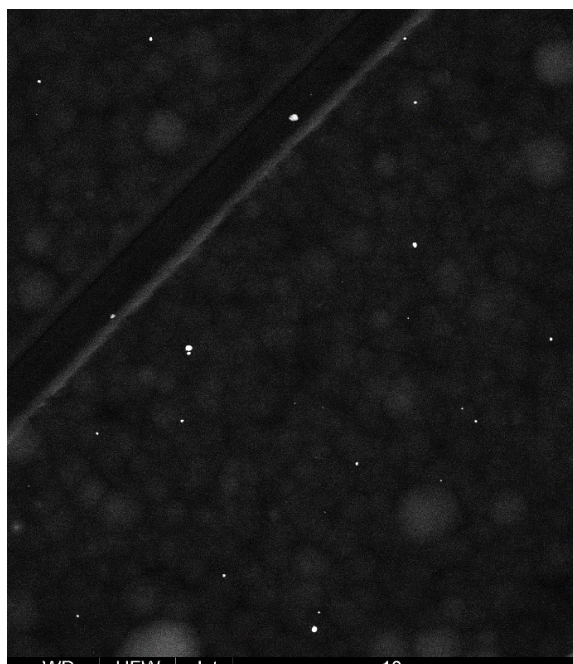


Figura 22: Distribución NPs de Ag en matriz polimérica por CA.

La mayoría de los clusters están formados por dos o tres nanopartículas, figura 23, sin embargo, hay otros más voluminosos formados por una mayor cantidad de partículas como el observado en la figura 24.

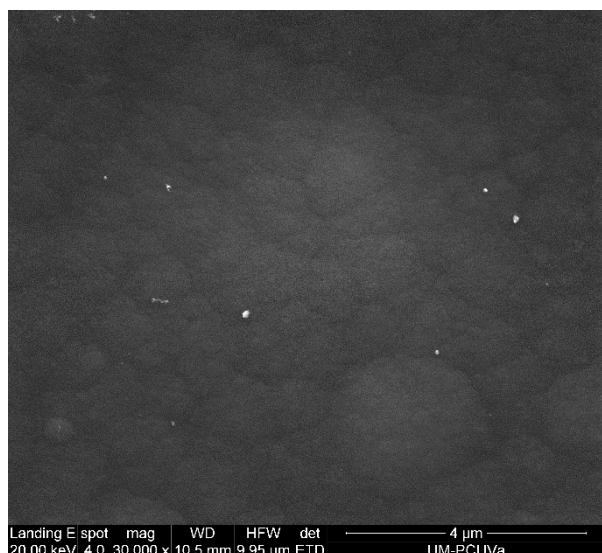


Figura 23: Clúster NPs Ag por SEM

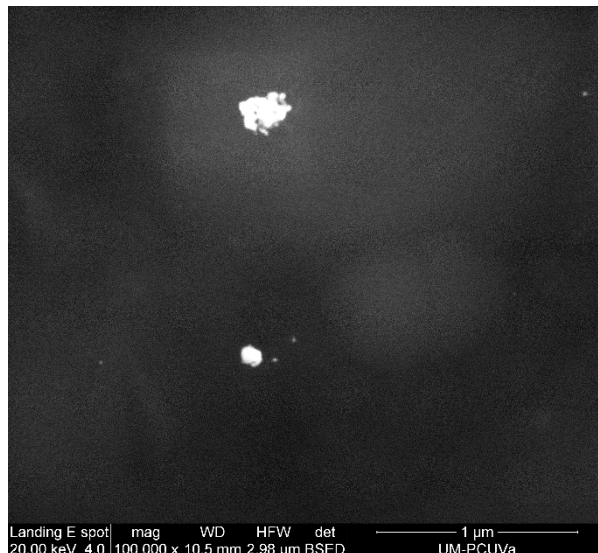
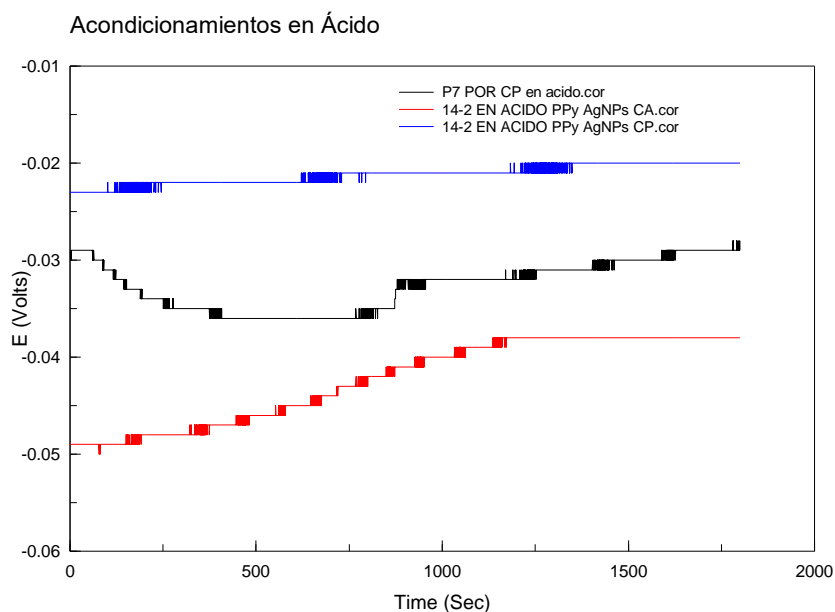


Figura 24: Clúster NPs de Ag por SEM

Las nanopartículas no agregadas son más difíciles de visualizar, pero están dispersas por toda la matriz del polipirrol, teniendo un tamaño muy pequeño, en torno a los 10 nm.

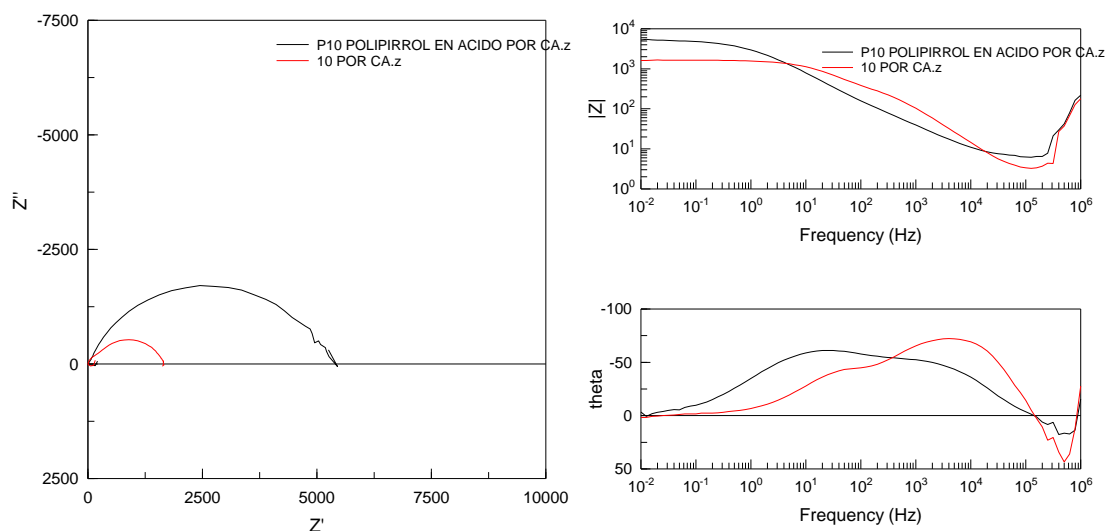
Para conocer el efecto las nanopartículas en la resistencia a la corrosión, se analizó el comportamiento de las muestras revestidas con polipirrol modificado con nanopartículas, mediante los ensayos de impedancias, potencioestático a circuito abierto y potenciocinético en los dos medios de estudio, esto es, en medio ácido y medio fisiológico.

En la fase de acondicionado previo a los ensayos de impedancias se realiza el registro del potencial a circuito abierto durante 30 minutos, gráfica 65, en medio ácido. No hay apenas diferencias entre las dos técnicas de deposición, y el potencial es muy parecido al registrado en el caso de polipirrol sin nanopartículas.



Gráfica 65: Acondicionamientos en ácido con recubrimientos con y sin NPs

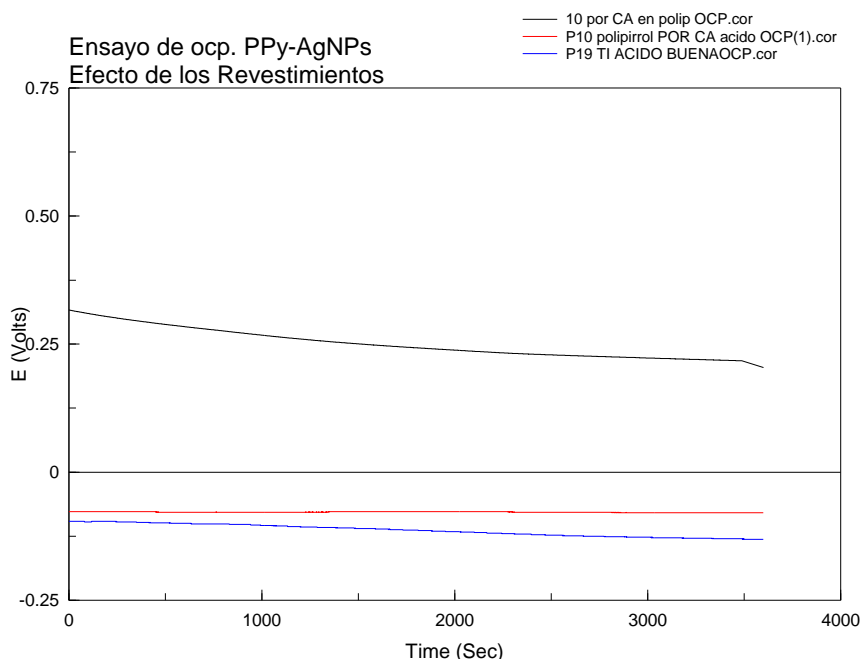
En el espectro de impedancias, la presencia de nanopartículas origina una disminución del radio del semicírculo en el diagrama de Nyquist y del módulo de impedancias registrado en el diagrama de Bode, graficas 66 y 67. Disminuye con la presencia de nanopartículas como podemos observar en la figura correspondiente a la probeta 10 con nanopartículas (roja) y sin revestimiento (negra) obtenidos por cronoamperometría. Esto indicaría que la presencia de nanopartículas disminuye la resistencia a la transferencia electrónica y mejora la resistencia a la corrosión.



Gráfica 66 y 67: Diagrama de Nyquist y Bode en ácido con y sin NPs de Ag

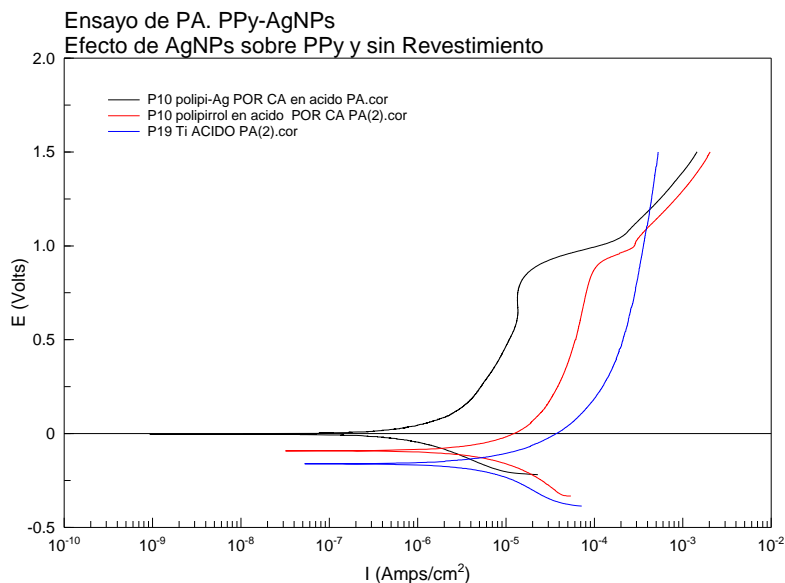


Los ensayos de potencial a circuito abierto en medio ácido, gráfica 68, indican que las probetas recubiertas y modificadas con nanopartículas son las que presentan un potencial mucho más noble. Las diferencias de potencial entre la muestra con nanopartículas (línea negra) y sin ellas (línea roja), son mucho más significativas que las que existen entre la muestra con polipirrol y sin revestimiento (línea azul). Por tanto, la presencia de nanopartículas de plata tiene un efecto altamente beneficioso en la corrosión desde el punto de vista termodinámico.



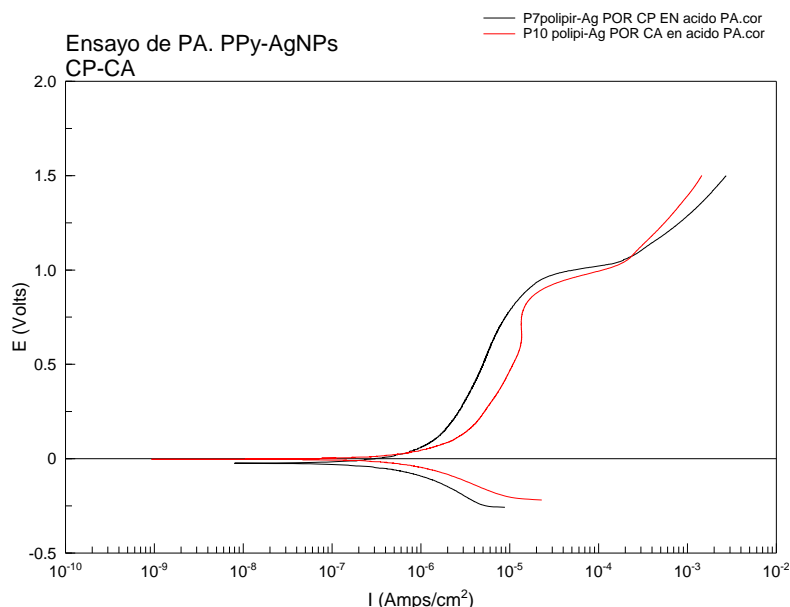
Gráfica 68: Ensayo ocp efectos de los revestimientos en medio ácido

Los ensayos de polarización anódica en medio ácido con cloruros confirman el efecto beneficioso de las nanopartículas de plata, en la gráfica 69. Observamos que no solo el potencial de corrosión es mucho más noble, sino que las densidades de corriente se reducen de modo significativo para las muestras con nanopartículas (curva negra), con respecto a la recubierta solamente con polipirrol (curva roja). Las dos muestras revestidas tienen una morfología similar con un claro potencial de rotura de pasividad que no se aprecia en la muestra sin revestimiento (curva azul). Como ya mencionamos las muestras sin recubrir presentan una capa pasiva mucho más estable.



Gráfica 69: Polarización anódica efecto recubrimientos en medio ácido

Con respecto a la técnica de electropolimerización, en la gráfica 70 observamos que la muestra con nanopartículas depositada por cronopotenciometría (curva negra) tiene una densidad de corriente ligeramente menor, que la depositada por cronoamperometría (curva roja), a la vez que una pasividad más estable. Sin embargo, el potencial de corrosión y la densidad de corrosión son muy parecidas.

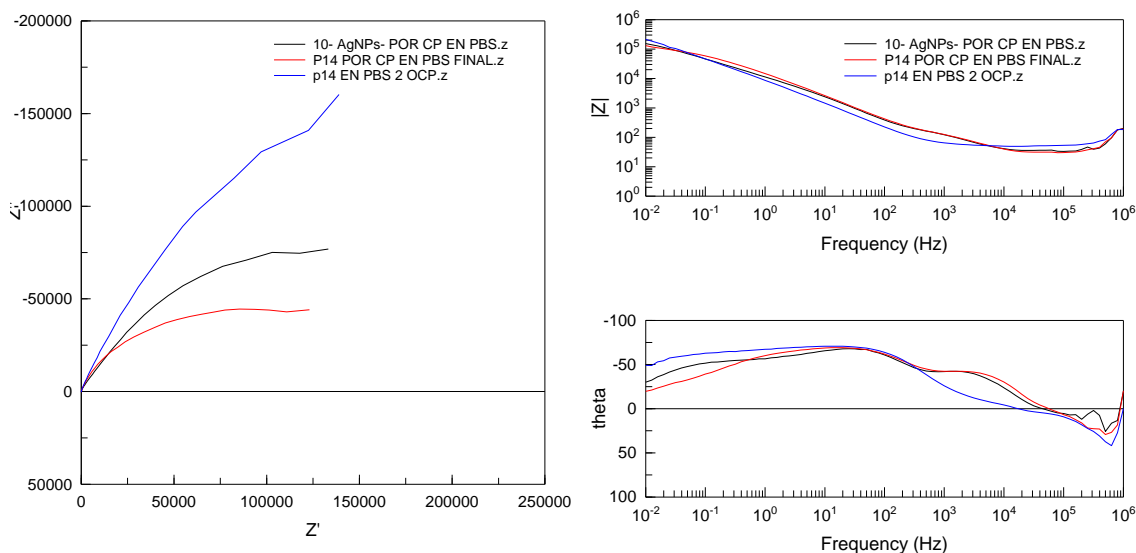


Gráfica 70: Comparativa polarización anódica métodos de deposición de NPs

Finalmente analizamos el efecto de la adicción de nanopartículas en el comportamiento de nuestro material en medio fisiológico. Para ello, analizamos en primer lugar el espectro de impedancias, gráficas 71 y 72.

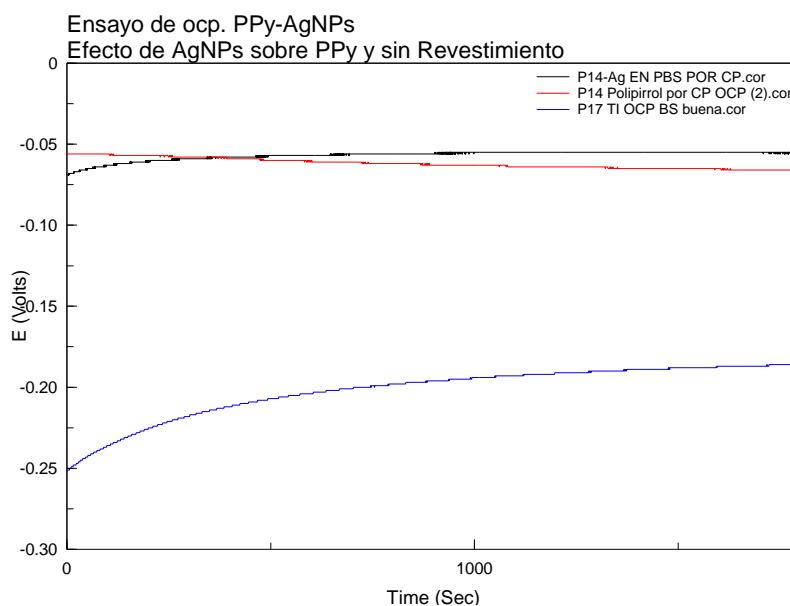


Se observa que a diferencia de lo que se observaba en medio ácido en este caso las diferencias entre las muestras recubiertas y con nanopartículas (curva negra) y las simplemente recubiertas con polipirrol (curva roja) son poco significativas. El módulo de impedancias a bajas frecuencias es también muy similar al observado en la muestra sin revestimiento (curva azul)



Gráficas 71 y 72: Diagramas de Nyquist y Bode efectos de los recubrimientos en PBS

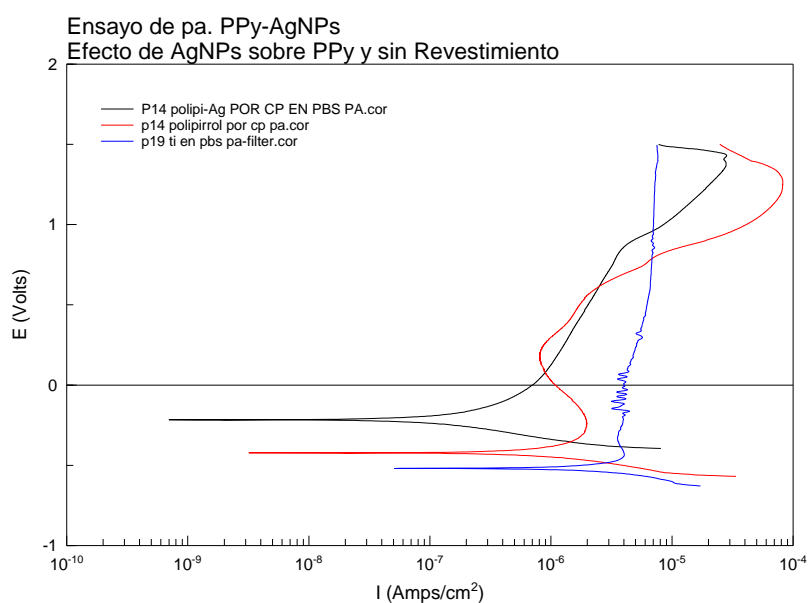
En el ensayo a circuito abierto tampoco el efecto de las nanopartículas es destacable, los potenciales de las muestras recubiertas con nanopartículas (línea negra) y sin nanopartículas (línea roja) son muy parecidos, pero mucho más nobles que los registrados por el material sin revestimiento (línea azul).



Gráfica 73: Ensayo ocp efectos recubrimientos en PBS



El efecto beneficioso de las nanopartículas de plata es mucho más visible en los ensayos de polarización anódica, gráfica 74. La muestra recubierta con polipirrol y nanopartículas de plata (curva negra) tiene un potencial de corrosión más noble, y la densidad de corriente de corrosión claramente menor. Además, presenta un rango de pasividad mucho más estable que la muestra recubierta simplemente con polipirrol (curva roja). Las diferencias entre las dos muestras recubiertas son menos importantes en lo relativo a densidades de corriente de pasividad, que no obstante son en todo caso un orden de magnitud menor que las observadas en la aleación sin recubrimiento (curva azul).



Gráfica 74: Polarización anódica efectos recubrimientos en PBS

Por tanto, podemos concluir que las muestras recubiertas con polipirrol y nanopartículas de plata consiguen mejorar el comportamiento corrosivo de la aleación de titanio, y este efecto beneficioso es tanto más evidente cuanto mayor es la agresividad del medio de ensayo, siendo por tanto especialmente recomendable en medios industriales ácidos con cloruros altamente corrosivos.





5. CONCLUSIONES

- 1) La aleación de titanio en estudio es un material bifásico, compuesto por una matriz de fase α con fase β retenida. En cuanto a la morfología, microestructura tipo mill-annealed, formada por granos equiaxiales de α y β intergranular. Distribución de poros asociada a la fase β e interfase α/β , de forma homogénea. Se observa una gran concentración de vanadio en la fase β , relación de 1/3 Al/V, aumentando la concentración de aluminio en la fase α , relación 1/1. La fase α presenta una estructura hexagonal compacta, mientras que β presenta una estructura cúbica centrada en el cuerpo.
- 2) Los datos de porosidad superficial se sitúan en torno al 5%, algunas muestras 10 y 7 con ligera menor porosidad y mayor densidad relativa. Esfericidad, perímetro y tamaño del poro similares en todas las muestras y dentro de los valores esperados, por lo que nuestras probetas han sido conformadas por un proceso adecuado que nos permite obtener material homogéneo con buen acabado superficial.
- 3) Los valores de micro y macro dureza están por encima de los 300 HV, con baja variabilidad estadística. Los valores de modulo elástico son menores que los teóricos para la aleación por el efecto de la porosidad, estando entorno a los 113GPa, y por tanto valores adecuados para su uso como material protésico.
- 4) Los ensayos de espectroscopía de impedancias electroquímica realizados sobre la aleación muestran una alta resistencia a la corrosión en los tres medios de estudio. Las muestras más densas han resultado ser las más resistentes en los tres medios, lo que indica que el procesado tiene influencia en la resistencia a la corrosión. Nuestra reproducibilidad ha sido buena en los tres medios. Los diagramas de Nyquist y Bode se han utilizado con éxito para conocer la resistencia a la corrosión, que es mayor en medios como KCl y PBS que en medio ácido, ya que este es el medio más agresivo. Las diferencias entre PBS y KCl son escasas. El efecto del potencial de realización del barrido de impedancias tiene mayor influencia en medio ácido, siendo ligeramente superior la resistencia en los ensayos realizados a 0V.
- 5) El espectro de impedancias nos revela que la evolución de la aleación con el tiempo es función del medio de ensayo. En medio ácido se observa una primera fase de disolución para posteriormente alcanzar un estado pasivo estable con los días. La cinética no varía con el potencial. En medio fisiológico la resistencia aumenta en las primeras fases del ensayo, pero disminuye notablemente al hacerlo el tiempo de ensayo, los ensayos a potencial de 0V muestran la mayor resistencia.



- 6) Los ensayos electroquímicos a circuito abierto confirman la clara influencia del medio, siendo el potencial en medio ácido más noble que en fisiológico, pero estabilizándose en ambos medios con el tiempo en torno a un mismo potencial, debido a la disolución de la aleación en ácido. Los ensayos de polarización anódica nos muestran también un claro efecto del medio, en medio ácido se registran densidades de corriente mucho mayores que en medio fisiológico. Por otra parte, las muestras de mayor densidad se comportan mejor en ambos medios, presentan un potencial más noble y densidades de corriente menores.
- 7) Los revestimientos con polipirrol suponen mejoras más significativas en medio ácido que en medio fisiológico. Nuestras técnicas de deposición ofrecen recubrimientos estables y homogéneos. En medio ácido las muestras recubiertas presentan una gran mejora en la resistencia a la transferencia electrónica, potenciales más nobles a circuito abierto y densidades de corriente más bajas en los ensayos de polarización anódica. Según los ensayos de corrosión la técnica de deposición por CP ofrece mejores resultados. En medio fisiológico las muestras recubiertas tienen también potencial más noble y densidades de corriente menores, pero no se observa mejora en los ensayos de impedancias. La CA es recomendable como técnica de electrodeposición en este medio.
- 8) Los recubrimientos con polipirrol y nanopartículas de plata ofrecen una gran mejora frente a la corrosión en ambos medios, sobre todo en medio ácido. La agregación de nanopartículas al polipirrol no muestra diferencias significativas en lo relativo al método de deposición. En medio ácido, los ensayos de impedancias nos muestran una gran mejora frente a los recubrimientos de polipirrol, el potencial a circuito abierto es mayor y las densidades de corriente más bajas. En medio fisiológico la adición de nanopartículas no tiene un efecto tan notable, aunque también se observa que en los ensayos de polarización anódica la pasividad es más estable y las densidades de corriente y por tanto la velocidad de corrosión disminuyen con la adición de nanopartículas de plata.



6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. Aparicio- JM.Manero- D.Rodriguez- A.Andrés- JM.Arandés- JA.Planell (2001). "*Aleaciones ligeras*". (F. G. Mur, Ed.) Barcelona: Ediciones UPC Politext.
- [2] Gordillo, J. D. (s.f.). "*Estudio de la influencia sobre la microestructura y las propiedades mecánicas de la altura de fabricación para la aleación Ti6Al4V Eli procesada mediante la tecnología aditiva Electron Beam Melting*". Trabajo Fin de Máster, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia.
- [3] Borrás, A. D. (Julio 2012). "*Caracterización y estudio del comportamiento electroquímico de aleaciones de titanio para uso biomédico*". Trabajo Fin de Máster, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia.
- [4] Jaume, I. D. (junio de 2007). "*Estudio de la corrosión de una aleación ti6al4v utilizada como biomaterial*". Trabajo fin de Grado, Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- [5] Boyer, R., Welsch, G., and Collings, E. W. Material Properties Handbook: Titanium Alloys, ASM International, Materials Park, OH, 2003.
- [6] Polmear I.L., Light Alloys, Metallurgy of the light metals (3rd edition), ISBN 0-340-63207-0, ed. Arnold Great Britain, pp 248-314 (1995)
- [7] Escuder, A. V. (Noviembre 2014). "*Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalurgico*". Trabajo Fin de Máster, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia.
- [8] "Introducción al proceso metalurgico del titanio" Revista de metalurgia,47 (2) marzo-abril, 0-0, 2011.
- [9] W.J. Kroll, Trans. Am. Electrochem. Soc. 78 (1940) 35-47.
- [10] Dominguez Ferrero, P. (Julio de 2016). "*Aceros inoxidable endurecibles por precipitación conformados por pulvimetalurgia para su uso como biomateriales*". Trabajo Fin de Grado, Universidad de Valladolid, Valladolid.
- [11] F.J. GIL Y J.A. PLANELL (1993). "Aplicaciones biomédicas del titanio y sus aleaciones". Biomecánica, vol. 1, núm. 1, p. 34-42]



- [12] Lalana, E. H. (Septiembre 2012). "*Estudio de aleaciones de titanio pulvimetalúrgicas con adición de fe y cr*". Trabajo Fin de Grado, Universidad Carlos III de Madrid, Leganés.
- [13] F.H. Froes y D. Eylon, Inter. Mater. Rev. 35 (3)(1990) 162-182
- [14](s.f.).Obtenido de ee-ducativa.catedu.es:
http://educativa.catedu.es/44700165/aula/archivos/repositorio/4750/4912/html/22_electroquimica_o_galvnica.html
- [15] Martín Saavedra, R. (Marzo de 2014). "*Simulación mediante circuitos equivalentes de la impedancia electroquímica de armaduras de acero inoxidable en mortero*". Trabajo Fin de Grado, Universidad Carlos III de Madrid, Leganés.
- [16] American Society for Testing and Materials (ASTM), norma G15-93(21)
- [17] González Agudo, T. (Julio, 2016). "*Recubrimientos con polimeros conductores para mejorar la resitencia a la corrosión en averos inoxidable auesteniticos*". Trabajo Fin de Grado, Universidad De Valladolid, Valladolid.
- [18] Martín, L. C. (Noviembre,2015). *Recubrimientos de polipirrol con nanopartículas para mejorar la resistencia a la corrosión de aceros inoxidables*. Proyecto fin de carrera, Universidad De Valladolid, Valladolid.
- [19] Puiggali J. "Estructura y propiedades de los polímeros". Física de los polímeros. Barcelona: ESEIB-CPDA.1995.
- [20] Monge, M. (Octubre 2008)."*Nanopartículas de plata: Métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas*". Universidad de la Rioja. Real Sociedad Española de Química.
- [21] J. A. Creighton, C. G. Blatchford, M. G. Albrecht, J. Chem.Soc. Farad. Trans. II, 1979, 75, 790-798
- [22] O. Choi, K. K. Deng, N.-J. Kim, L. Ross, Jr., R. Y. Surampalli, Z. Hu, Water Res., 2008, 42, 3066-3074.
- [23]Rodney Boyer, Gerhard Welsch,E.W.Collings (1994). "*Materials propierties handbook: Titanio alloys*",ASTM Internacional.(4), p.637-667.
- [24] H.W. Müllner, A. Fritsch, C. Hohlhauser, R. Reihnsner, C. Hellmich, D. Godlinski, A. Rota, R. Slesinski and J. Eberhardsteiner. "*Acoustical and Poromechanical Characterisation of Titanium Scaffolds for Biomedical Applications*". 2007: p. 159
- [25] Collins, E. W., "The physical Metallurgy of Titanium Alloys". 1984, Ohio: ASM, Metals Park.

