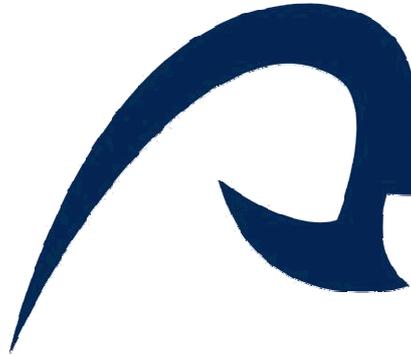


UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA

Programa de Doctorado Tecnología Industrial  
(Bienio 2003-2005)



**TESIS DOCTORAL**

COMPORTAMIENTO DE LA CORROSIÓN DE DIFERENTES ALEACIONES DE  
TITANIO Y TANTALIO EN CONTACTO CON FLUIDOS FISIOLÓGICOS

Memoria presentada, en cumplimiento de los requisitos para optar al grado de  
DOCTOR EN INGENIERÍA INDUSTRIAL, por:  
D. Ernesto Diego Dueñas Santacruz.

Directora:  
Dra. Doña Julia Claudia Mirza Rosca

La Directora

El Doctorando

Las Palmas de Gran Canaria, marzo de 2012



## Agradecimientos

Deseo agradecer de todo corazón a todos aquellos que me han ayudado a llevar a cabo esta tarea.

Quiero mencionar especialmente a:

- Mi familia, a los cuales les he robado parte de ese bien tan escaso que es el tiempo.
- Mi Directora de Tesis, Julia, muchas gracias por tu paciencia y dedicación.



## Resumen

El objetivo fundamental de esta tesis es estudiar el comportamiento de diferentes aleaciones de titanio y tantalio en contacto con fluidos fisiológicos. Por ello, en la parte experimental, se mostrarán los resultados y conclusiones a las que se han llegado tras someter los materiales en estudio a diferentes pruebas mecánicas y electroquímicas de estudio de la corrosión, tanto en corriente continua, como en corriente alterna.

La idea del empleo de estas aleaciones surge en colaboración con el Hospital Universitario de Tenerife, ya que diversos estudios mostraban los buenos resultados obtenidos al emplear tantalio en la construcción de prótesis. Así, se pretende aprovechar las buenas características del titanio y del tantalio, fundamentalmente la buena resistencia mecánica del titanio y la excelente osteointegración del tantalio, favoreciendo este último el crecimiento óseo y la integración con los huesos, quedando fijado de forma sólida. Por otro lado, se sospechaba, y así se verifica en el apartado de conclusiones, que una adición de tantalio a la aleación provoca una disminución del módulo de Young del material resultante. Este hecho es de especial relevancia, puesto que en implantología el empleo de biomateriales con características mecánicas similares al hueso provocan un menor rechazo y mayores posibilidades de éxito de la intervención.

Para caracterizar las aleaciones estudiadas se han empleado ensayos mecánicos y electroquímicos. Respecto a las pruebas electroquímicas seguidas se han realizado las más empleadas actualmente por los grupos de investigación en biomateriales, es decir, en corriente continua la técnica de Potencial de Corrosión o Potencial de Circuito Abierto, y en corriente alterna la de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

La principal ventaja de estas técnicas radica en que permiten simular los procesos electroquímicos de corrosión, obteniendo unos resultados muy precisos en un corto espacio de tiempo.

El Potencial de Circuito Abierto, es el potencial en el cual no hay corriente; es decir los experimentos basados en la medida del potencial de circuito abiertos son experimentos potenciométricos.

En el caso de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, el parámetro medido es la impedancia eléctrica de la aleación en un rango determinado de frecuencias. Los cambios producidos en la respuesta de la impedancia tras realizar un barrido de frecuencias modificando la perturbación aplicada, reflejan un cambio en las propiedades del material, y a través de su estudio, se han extraído conclusiones sobre sus características.

En cuanto a las pruebas mecánicas empleadas para caracterizar las aleaciones en estudio, se han empleado los ensayos de microdureza y flexión.

Los ensayos de dureza han experimentado un gran desarrollo en la práctica, ya que presentan la ventaja de ser sencillos y rápidos. Además, a partir de la cifra de dureza de la aleación, se puede deducir información sobre sus características mecánicas, composición, resistencia al desgaste, influencia de los tratamientos térmicos o mecánicos que haya sufrido, etc.

El ensayo de dureza empleado en esta tesis es el ensayo Vickers, el cual pertenece al grupo de ensayos destructivos estáticos, y que valorará, entre otras propiedades, la cohesión de los materiales en estudio.

Respecto a los resultados obtenidos en las pruebas de ensayo de microdureza, se observó que debido a la elevada reactividad del titanio y a su acusada afinidad por el oxígeno, rápidamente las probetas eran cubiertas por una finísima capa de óxido, formada por  $TiO_2$  y  $Ta_2O_5$ . Esta capa pasiva, gracias a su nivel de compactado y su buena adhesión, proporciona al material una excelente resistencia a la corrosión.

Tras la realización de las medidas, se verificó que existen dos fases cristalinas, una blanda y otra dura. Por otro lado, un aumento de tantalio provoca un aumento del valor de la dureza general del material.

En lo que al ensayo de flexión se refiere, la técnica seguida fue la de flexión en tres puntos. Las pruebas se llevaron a cabo en una máquina de ensayos de la marca BOSE. El módulo de Young y las propiedades mecánicas de las aleaciones TiTa dependen en gran medida del contenido en tantalio, obteniendo para las aleaciones estudiadas Módulos de Young mucho más bajos que los del titanio comercialmente puro.

Como se mencionó con anterioridad, los biomateriales a emplear en implantes deben presentar características mecánicas similares a las del hueso, a fin de que las cargas transmitidas sean compartidas por el implante y el hueso, asegurándose un buen contacto entre los dos. Cuanto más parecidos sean los módulos de elasticidad de los dos materiales y el hueso, mejor será la oseointegración entre el hueso e implante, recibiendo el hueso mayor carga mecánica a través del implante. De esta manera, no quedará en desuso el hueso, produciéndose la degradación de éste y consecuentemente, un aflojamiento de la prótesis.

Los ensayos electroquímicos se llevaron a cabo empleando una disolución Ringer. Ésta simula los fluidos fisiológicos. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente y a 40°C, tratando de simular los procesos febriles que suelen sufrir los pacientes tras ser implantados.

Los valores del potencial de corrosión obtenidos muestran que tras la inmersión de las probetas en la disolución Ringer, éste varía de forma considerable en las primeras horas, demostrando la rápida formación de la capa pasiva de  $TiO_2$  y  $Ta_2O_5$ . Una vez consolidada la capa pasiva, el potencial alcanza un valor constante.

La mejor resistencia frente a la corrosión tras realizar los ensayos en corriente continua, se obtuvieron con la aleación de mayor contenido en tantalio, estando la película protectora formada en la superficie compuesta por óxidos de titanio, óxidos de tantalio, titanato de sodio y tantalato de sodio.

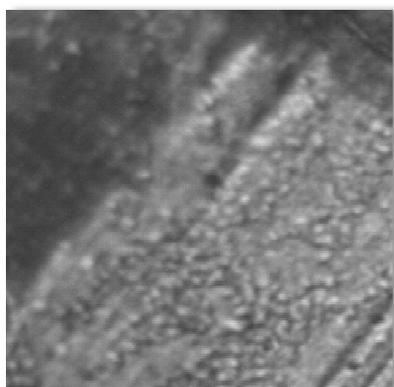
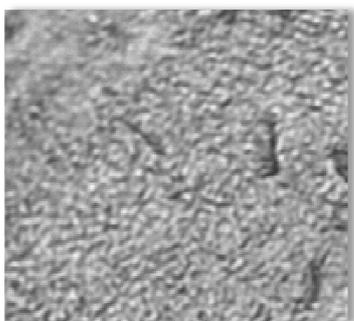
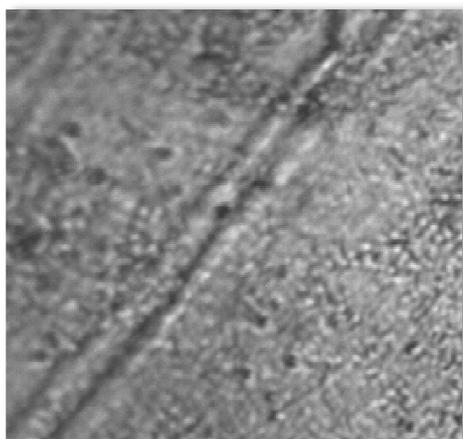
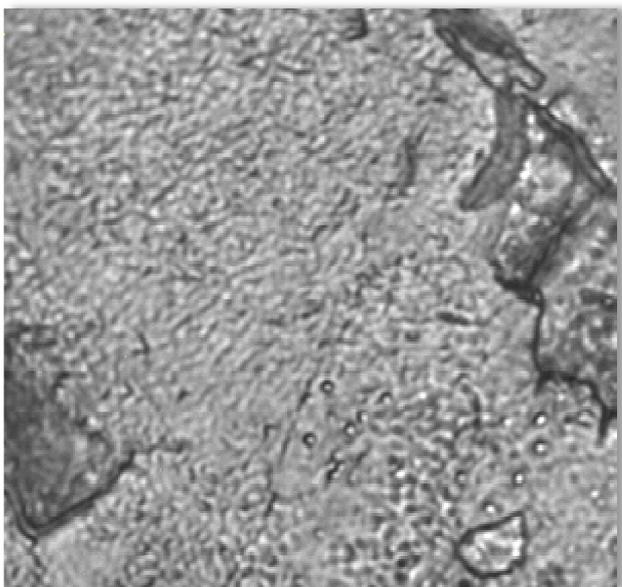
En los ensayos realizados a 40°C la velocidad de la corrosión resultó ser más baja, hecho provocado porque a esta temperatura la capa pasiva resultante resulta ser más gruesa y compacta protegiendo de una manera más efectiva al material de los efectos de la corrosión.

Por último, de los ensayos electroquímicos en corriente alterna, empleando la técnica de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y tras analizar los espectros obtenidos, mediante los diagramas de Bode del módulo de la impedancia, obtenemos a altas frecuencias el valor de la resistencia óhmica de la disolución Ringer empleada. A frecuencias intermedias, se apreció para todos los valores de potencial una recta con pendiente próxima a -1, poniendo de manifiesto la capacidad protectora de la capa pasiva de óxidos formada en la superficie de las probetas estudiadas.

Respecto a los diagramas de Bode en los que se representa la fase, siempre se obtiene un máximo en el espectro. Cuanto mayor sea este valor, mayor es el grado de protección ofrecido por la capa de óxido formada. A todos los valores de potencial se observó que el mejor comportamiento lo presentó la aleación con mayor contenido en tantalio, por lo que a mayor porcentaje en tantalio, mayor es la resistencia frente a la corrosión.

De acuerdo a los ensayos realizados, se concluye que las aleaciones TiTa presentan una excelente resistencia frente a la corrosión y biocompatibilidad, mejores o similares a las del Ti Cp y a la aleación utilizada ampliamente Ti6Al4V, lo que sugiere un futuro prometedor para aplicaciones biomédicas.

# ÍNDICE





# Índice

## CAPÍTULO 1

### Introducción

<b>1.1</b>	Los biomateriales. ....	23
1.1.1	Evolución del concepto de biomaterial. ....	23
1.1.2	Biomaterial. ....	25
1.1.3	El empleo de los biomateriales. ....	26
1.1.4	Materiales metálicos implantables. ....	30
1.1.4.1	Introducción. ....	30
1.1.4.2	Propiedades físicas de los metales puros. ....	32
1.1.4.3	Aceros inoxidables. ....	33
1.1.4.4	Aleaciones base Co-Cr. ....	34
1.1.4.5	El Ti y sus aleaciones. ....	35
1.1.4.6	Propiedades mecánicas de los biomateriales. ....	36
1.1.4.6.1	Conceptos básicos. ....	36
1.1.4.6.2	Esfuerzo y deformación. ....	37
1.1.4.6.3	Características esfuerzo-deformación. ....	40
1.1.4.6.4	Fragilidad y ductilidad. ....	42
1.1.4.7	Normalización de los biomateriales. ....	44
<b>1.2</b>	Corrosión. ....	45
1.2.1	Introducción. ....	45
1.2.2	Corrosión Electroquímica. ....	46
1.2.3	Las diferentes tendencias de los metales a corroerse: la Serie Galvánica. ....	47
1.2.4	Serie electromotriz de potenciales estándar de electrodo. ....	49
1.2.5	Diagramas de Pourbaix. ....	54
<b>1.3</b>	Respuesta a los materiales implantados. ....	56
1.3.1	Respuesta de los tejidos ante un implante. ....	56
1.3.2	La osteosíntesis. ....	57
1.3.3	La osteointegración. ....	57
1.3.4	Esfuerzos y cargas. ....	58
1.3.5	Efectos nocivos. ....	58
1.3.6	Factores clave para la osteointegración. ....	59
1.3.7	Interfase hueso-implante: Biología del hueso. ....	60
1.3.8	Remodelación del hueso. ....	62
1.3.9	Interfase hueso implante. ....	63
1.3.10	Superficies porosas. ....	66

## CAPÍTULO 2

### Parte experimental

<b>2.1</b>	<b>Materiales.....</b>	<b>73</b>
2.1.1	Tantalio.....	73
2.1.1.1	Introducción.....	73
2.1.1.2	Propiedades del tantalio.....	74
2.1.1.3	Estructura de los implantes de tantalio.....	75
2.1.1.4	Biomecánica de los implantes de tantalio.....	76
2.1.2	Titanio.....	78
2.1.2.1	Introducción.....	78
2.1.2.2	Propiedades físicas del titanio.....	79
2.1.2.3	Corrosión del titanio.....	81
2.1.2.4	Características de las aleaciones de titanio.....	82
2.1.3	Aleaciones de titanio y tantalio estudiadas.....	84
2.1.4	Síntesis de la aleación de TiTa.....	85
2.1.4.1	Presentación del horno de fusión utilizado para la síntesis de aleación TiTa.....	85
2.1.4.2	Flujo de la síntesis.....	86
2.1.4.3	Cálculo de la composición de las aleaciones.....	88
2.1.4.4	Materias primas empleadas.....	88
2.1.4.5	Preparación de las materias primas.....	88
2.1.4.6	Dosis.....	89
2.1.4.7	Carga del crisol de fusión.....	89
2.1.4.8	Ventilación y realización de la atmósfera controlada.....	89
2.1.4.9	Fusión.....	90
2.1.4.10	Fundición.....	90
2.1.4.11	Balance de materias.....	91
2.1.4.12	Análisis químico de las aleaciones de la fundición.....	92
<b>2.2</b>	<b>Electrodos.....</b>	<b>93</b>
2.2.1	Electrodo de referencia.....	94
2.2.2	Electrodo auxiliar.....	96
<b>2.3</b>	<b>Reactivos.....</b>	<b>97</b>
2.3.1	Disolución de NaOH 10M.....	100
2.3.2	Disolución para los ataques metalográficos.....	101
<b>2.4</b>	<b>Aparatos y equipos de medida empleados.....</b>	<b>102</b>
2.4.1	Arco de sierra.....	102
2.4.2	Fresadora.....	102

2.4.3	Taladro de sobremesa.....	103
2.4.4	Balanza de precisión.....	104
2.4.5	Pulidora metalográfica.....	104
2.4.6	Microscopio metalográfico.....	105
2.4.7	Microdurómetro.....	107
2.4.8	Potenciostato/Galvanostato.....	109
2.4.9	Baño termostático.....	110
2.4.10	Estufa.....	111
2.4.11	Multímetro.....	112
2.4.12	Sierra lineal de precisión.....	113
2.4.13	Pie de rey digital Stainless Hardened.....	114
2.4.14	Máquina de ensayos BOSE Electroforce modelo 3100.....	115
<b>2.5</b>	<b>Software empleado.....</b>	<b>116</b>
<b>2.6</b>	<b>Técnicas aplicadas.....</b>	<b>117</b>
2.6.1	Metalografía.....	117
2.6.1.1	Medida y clasificación del grano.....	120
2.6.1.2	Obtención de la probeta.....	121
2.6.1.3	Desbaste.....	122
2.6.1.4	Pulido con abrasivos.....	124
2.6.1.5	Ataque.....	124
2.6.1.6	Reactivos de ataque.....	126
2.6.1.7	Procedimiento para el ataque.....	126
2.6.2	Ensayos Mecánicos.....	127
2.6.2.1	Normas para el ensayo Vickers.....	130
2.6.2.2	Realización práctica del ensayo.....	131
2.6.2.3	Designación de la dureza.....	131
2.6.2.4	Ventajas del método Vickers.....	132
2.6.2.5	Ensayo de microdureza.....	132
2.6.2.6	Ensayo de flexión.....	133
2.6.3	Métodos Electroquímicos.....	135
2.6.3.1	Potencial de Corrosión.....	137
2.6.3.2	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).....	140
2.6.3.2.1	Teoría para medida de la impedancia de dieléctricos.....	141
2.6.3.2.2	Impedancia de una célula electroquímica.....	145
2.6.3.2.3	Elementos constituyentes de los circuitos equivalentes.....	148
2.6.3.2.4	Procedimiento de análisis de los datos EIS: selección del circuito equivalente.....	153

## CAPÍTULO 3

### Resultados obtenidos

<b>3.1</b>	Introducción .....	157
<b>3.2</b>	Ataque metalográfico. ....	158
3.2.1	Ti5Ta.....	159
3.2.1.1	Aumento x150. ....	159
3.2.1.2	Aumento x300. ....	160
3.2.1.3	Aumento x600. ....	160
3.2.2	Ti15Ta.....	161
3.2.2.1	Aumento x150. ....	161
3.2.2.2	Aumento x300. ....	162
3.2.2.3	Aumento x600. ....	162
3.2.3	Ti25Ta.....	163
3.2.3.1	Aumento x150. ....	163
3.2.3.2	Aumento x300. ....	164
3.2.3.3	Aumento x600. ....	164
<b>3.3</b>	Tratamiento superficial con NaOH.....	165
3.3.1	Ti5Ta Aumento x150. ....	165
3.3.2	Ti5Ta Aumento x300. ....	166
3.3.3	Ti5Ta Aumento x600. ....	166
3.3.4	Ti15Ta Aumento x150. ....	167
3.3.5	Ti15Ta Aumento x300. ....	167
3.3.6	Ti15Ta Aumento x600. ....	168
3.3.7	Ti25Ta Aumento x150. ....	168
3.3.8	Ti25Ta Aumento x300. ....	169
3.3.9	Ti25Ta Aumento x600. ....	169
<b>3.4</b>	Resultados obtenidos en las pruebas de microdureza. ....	170
3.4.1	Resultados obtenidos en las probetas sin tratamiento superficial. ....	170
3.4.1.1	Ti5Ta.....	170
3.4.1.2	Ti15Ta.....	173
3.4.1.3	Ti25Ta.....	176
3.4.1.4	Conclusiones de las pruebas de microdureza sin tratamiento. ...	178
3.4.1.5	Determinación de la fase dura y la fase blanda. ....	179
3.4.2	Microdureza de probetas con tratamiento superficial. ....	180
3.4.2.1	Ti5Ta.....	180
3.4.2.2	Ti15Ta.....	184
3.4.2.3	Ti25Ta.....	192

3.4.2.4	Resumen microdurezas.....	196
3.4.2.5	Determinación de la fase dura y la fase blanda. ....	196
3.4.2.6	Comparación dureza sin o con tratamiento superficial. ....	197
3.4.2.7	Determinación de la fase dura y la fase blanda. ....	197
<b>3.5</b>	Resultados de los ensayos de flexión. ....	198
3.5.1	Introducción. ....	198
3.5.2	Resultados obtenidos.....	199
<b>3.6</b>	Resultados de los ensayos electroquímicos.....	201
3.6.1	Ensayos electroquímicos sin tratamiento NaOH mediante la técnica de potencial de circuito abierto.....	202
3.6.1.1	Corrosión a temperatura ambiente. ....	202
3.6.1.1.1	Ti5Ta.....	202
3.6.1.1.2	Ti15Ta.....	203
3.6.1.1.3	Ti25Ta.....	203
3.6.1.1.4	Comparación de las tres aleaciones (24 horas).....	204
3.6.1.2	Corrosión a 40°C.....	209
3.6.1.2.1	Comparación de las tres aleaciones (24 horas).....	209
3.6.2	Ensayos electroquímicos para las probetas con tratamiento NaOH mediante la técnica de Potencial de Circuito Abierto.....	210
3.6.2.1	Corrosión a temperatura ambiente. ....	210
3.6.2.1.1	Comparación de las tres aleaciones.....	210
3.6.2.2	Corrosión a 40°C.....	211
3.6.2.2.1	Comparación de las tres aleaciones.....	211
3.6.3	Comparación del comportamiento frente a la corrosión para las probetas sin y con tratamiento. ....	212
3.6.3.1	Ti5Ta temperatura ambiente. ....	212
3.6.3.2	Ti5Ta 40°C. ....	212
3.6.3.3	Ti15Ta temperatura ambiente. ....	213
3.6.3.4	Ti15Ta 40°C. ....	214
3.6.3.5	Ti25Ta temperatura ambiente. ....	214
3.6.3.6	Ti25Ta 40°C. ....	215
3.6.4	Comparación corrosión de Ti5Ta. ....	216
3.6.5	Comparación corrosión de Ti15Ta. ....	217
3.6.6	Comparación corrosión de Ti25Ta. ....	218
3.6.7	Resultados EIS. ....	219
3.6.7.1	Resultados del Power Suite agrupados de 0V a 2V. ....	219
3.6.7.1.1	Diagramas de Bode del módulo de la impedancia Z.....	219
3.6.7.1.2	Diagramas de Bode de la fase de la impedancia Z.....	222

3.6.7.2	Modelaciones obtenidas con el software ZSimpWin.....	226
3.6.7.2.1	Ti5Ta.....	226
3.6.7.2.2	Ti15Ta.....	228
3.6.7.2.3	Ti25Ta.....	231
3.6.7.2.4	Ti30Ta.....	233

## **CAPÍTULO 4**

### **Conclusiones**

<b>4.1.</b>	Metalografía.....	239
<b>4.2.</b>	Microdureza.....	241
<b>4.3.</b>	Ensayos electroquímicos.....	247
4.3.1	Potencial de corrosión.....	247
4.3.2	EIS.....	249
4.3.2.1	Estabilidad y corrosión del titanio.....	249
4.3.2.2	Estabilidad y corrosión del tantalio.....	251
4.3.2.3	Comparación de los espectros de las aleaciones de titanio para diferentes potenciales.....	252
<b>4.4.</b>	Ensayo de flexión.....	252
<b>4.5.</b>	Líneas futuras de investigación.....	252

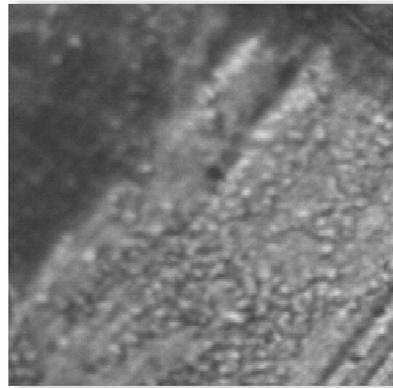
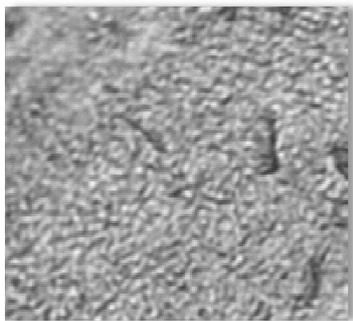
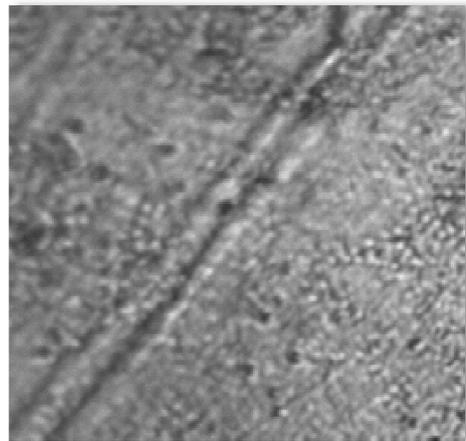
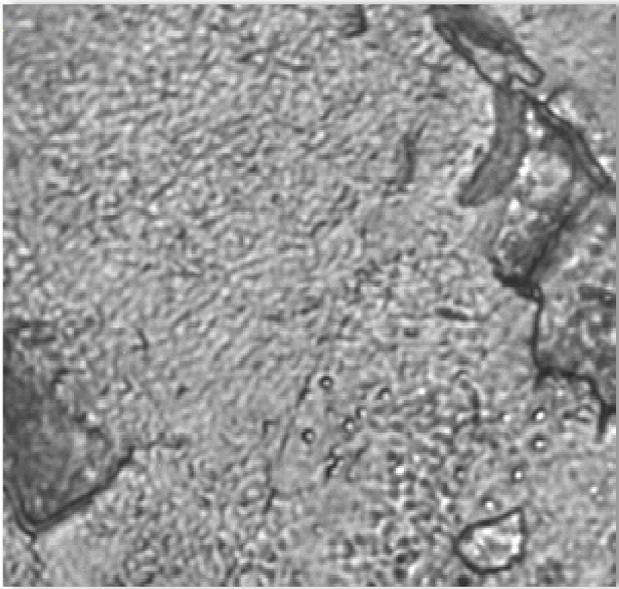
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	257
---------------------------	-----

<b>ANEXO 1</b> Relación de tablas.....	269
--	-----

<b>ANEXO 2</b> Relación de imágenes.....	277
--	-----

<b>ANEXO 3</b> Abstract (Resumen en inglés).....	277
--	-----

# CAPÍTULO 1





# CAPÍTULO 1

## Introducción

### 1.1 *Los biomateriales*

#### 1.1.1 Evolución del concepto de biomaterial

En multitud de ocasiones nos damos cuenta de la gran importancia que tienen los materiales en nuestra vida diaria. Materiales que, por ejemplo, se utilizan para fabricar las sábanas en las que dormimos, con los que se confeccionan nuestras prendas de vestir, los envases de los alimentos o los vehículos que empleamos para desplazarnos. La definición que el Diccionario de la Real Academia Española da de material es sencilla y amplia: "*Elemento que entra como ingrediente en algunos compuestos*" [1].

Esta simplicidad se debe, sin duda, a la falta de finalidad que un material tiene por sí mismo. Es en nuestras manos, en las que adquiere una función, ver Figuras 1 y 2, y en consecuencia, una utilidad práctica. La búsqueda de soluciones alternativas para muchos procesos tisulares patológicos que aún carecen de tratamiento eficaz, junto con el avance en el diseño de materiales y en el conocimiento de los procesos biológicos, ha motivado el nacimiento del mundo de los biomateriales, y, ligado a éste, el de la Ingeniería de tejidos [2].



Figura 1. Prótesis dental.

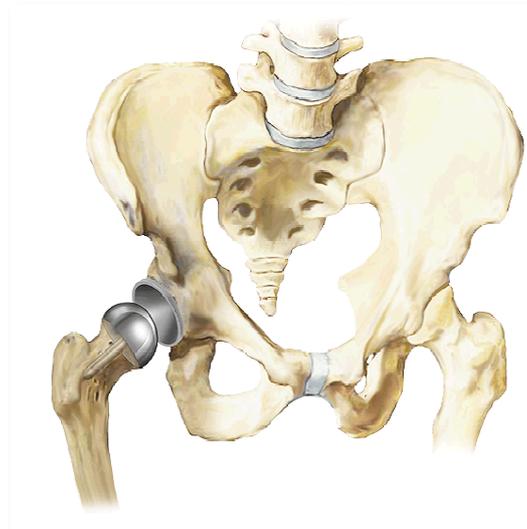


Figura 2. Prótesis de cadera [3].

La investigación en el área de los biomateriales se inició hace ya muchos siglos. Es posible encontrar trazas de prótesis implantadas en momias egipcias, ver Figuras 3 y 4, como el caso del dedo de Greville Chester, que data del 600 A.C. [4].



Figura 3. Prótesis del antiguo Egipto, Museo de Egipto [5].



Figura 4. Prótesis egipcia, Museo Británico [5].

Sin embargo, es a partir de la Segunda Guerra Mundial, que en el intento de resolver los problemas cotidianos, asociados al tratamiento masivo de pacientes, aparece un vasto campo asociado a la tecnología médica y en concreto va tomando cuerpo la llamada ciencia de los biomateriales [6].

### 1.1.2 Biomaterial

La definición de biomaterial ha sido muy laboriosa y difícil. Tanto es así, que no es hasta Marzo de 1986, en una conferencia celebrada en Chester (Reino Unido) y convocada por las diferentes Sociedades Internacionales de Biomateriales al efecto de encontrar por consenso definiciones comunes, que se aprobó la de biomaterial [7].

*Biomaterial es un material no vivo utilizado en un aparato médico y concebido para interactuar con sistemas biológicos* [8].

La segunda conferencia de consenso sobre definiciones en el campo de biomateriales celebrada en Chester (Reino Unido) en 1991, consensuó una definición de Biomaterial más amplia y ajustada: *"Un material diseñado para actuar interfacialmente con sistemas biológicos con el fin de evaluar, tratar, aumentar o reemplazar algún tejido, órgano o función del cuerpo"* [9].

Una década después, esta definición se vuelve a revisar debido al continuo crecimiento sufrido por esta área del conocimiento, incluyendo su aplicación en procedimientos terapéuticos y diagnósticos, tanto en medicina como en veterinaria [10].

Una de las características esenciales que se exigen a los biomateriales es su biocompatibilidad, entendida como *"la cualidad de no inducir efectos tóxicos o dañinos sobre sistemas biológicos, (...) desencadenando una respuesta apropiada por parte del receptor y con un fin específico"* [9].

Inicialmente, la búsqueda de biomateriales adecuados se realizó mediante procedimientos puramente empíricos [11-16].

Esta forma de actuar ha cambiado con el paso de los años, y en la actualidad, pueden definirse la ciencia y la ingeniería de los biomateriales como actividades multidisciplinarias de investigación y desarrollo en la que están involucradas un número creciente de personas altamente cualificadas.

### 1.1.3 El empleo de los biomateriales

Hoy en día, las aplicaciones de los biomateriales se ha diversificado considerablemente, y una vez que las técnicas y aplicaciones médicas se han desarrollado, el término biocompatibilidad ha recibido nuevos significados. Teniendo en cuenta la nueva definición, un biomaterial debe tener la capacidad de permitir al dispositivo con que se ha fabricado la de realizar la función para la cual fue diseñado [17].

Esto ocurre bajo ciertas limitaciones:

- No debe provocar ningún efecto local o sistémico.
- Debe provocar la mejor respuesta posible por parte del receptor.
- Optimizará el rendimiento de la terapia clínica seguida.

Para cumplir estas restricciones, investigadores y especialistas, basan sus estudios en la búsqueda y desarrollo de nuevos materiales con unas propiedades superficiales adecuadas [18-33].

A pesar de que los biomateriales se emplean principalmente en aplicaciones médicas, también son empleados en otros campos como en el cultivo de células, en el ensayo de las proteínas de la sangre en los laboratorios de análisis clínicos, en equipos para procesamiento de biomoléculas en biotecnología, implantes para regular la fertilidad del ganado, en acuicultura marina para el cultivo de las ostras, generación de biochips de silicio, etc.

La implantación de un biomaterial lleva consigo una lesión en los tejidos vivos, reaccionando éstos frente a la lesión, siendo su primera reacción una inflamación, a la que seguirá un proceso reparador y finalmente la cicatrización de la incisión.

Es por ello, que no sólo debemos tener en cuenta el material en sí mismo, sino su diseño y por otro lado las características del tejido donde va a ser implantado, así como su respuesta biológica. Varias variables determinarán en gran medida el éxito o el fracaso [6].

En muchas ocasiones, el tejido conectivo responde a la implantación con una fibrosis. La Biocompatibilidad se podría interpretar como la aceptabilidad biológica y el estudio de la interacción de los biomateriales con los tejidos susceptibles de estar en contacto con ellos.

En 1987, la Sociedad Europea de Biomateriales definió el término biocompatibilidad como la habilidad de un material de actuar con una adecuada respuesta al huésped, en una aplicación específica [34].

Los biomateriales tienen un campo de aplicación muy amplio, ver tablas 1, 2 y 3, que se extiende desde dispositivos de uso masivo y cotidiano en centros de salud como es el caso de jeringas, vendajes, catéteres, bolsas para suero y sangre, y recipientes para residuos hasta sofisticadas piezas que se emplean para promover la regeneración de tejidos o para reemplazar órganos [35].

Elemento, componente o producto	Materiales
CATÉTERES Y TABULADORAS	PVC, PE, PU, silicona, poliéster, fluoropolímeros (teflón)
BOLSAS SANGUÍNEAS	PVC
FILM PARA EMBALAJES	PE, PVC, nylon, poliestireno (PS)
CONTENEDORES QUIRÚRGICOS	PE, PS, poliéster, acrílico
RECIPIENTES Y BOTELLAS	PE, PVC, PS, poliéster, PP
PARTES DE ANALIZADORES DE LABORATORIO, ASPIRADORES, INSTRUMENTOS ÓPTICOS, ETC	PE, PVC, nylon, etc.
COMPONENTES DE EQUIPOS MÉDICOS ELECTRÓNICOS	Nylon, PP, poliacetales, etc.
COMPONENTE DE MÁQUINAS PARA CORAZÓN Y PULMÓN.	Polivinilpirrolidona
COMPUESTOS MÉDICOS EN POLVO	Resinas urea-formaldehido
PARTES DE DISPOSITIVOS ÓPTICOS Y ACÚSTICOS.	Acrílico, policarbonato, epoxy, etc.

Tabla 1. Algunas aplicaciones de los biomateriales.

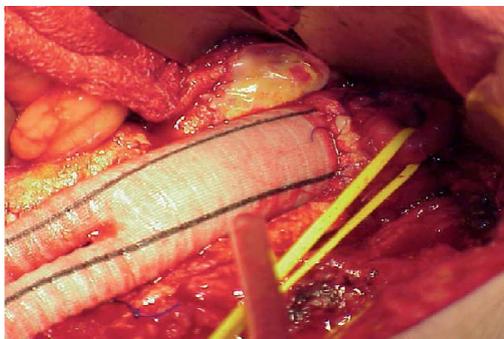
Localización	Dispositivo	Etiología	Material
Piso orbital	Piso orbital	Fractura del orbital que conduce a visión doble	Politetrafluoroetilena (PTFE), silicona.
	Banda escleral	Desprendimiento de retina	Silicona
	Ojo artificial	Remoción por traumatismo o enfermedad	Acrílico

Tabla 2. Aplicaciones de los biomateriales en el piso orbital.

Localización	Dispositivo	Etiología	Material
Esqueleto	Placa craneal	Traumatismo	Acrílico, Ti (malla)
	Articulaciones de rodilla, dedos y otras	Artritis, traumatismo	Compuestos PE-fibra de carbono, PU, silicona
	Placas de fijación de fracturas		Aceros, aleaciones Ti-Al-V, acrílicos, PE ultra densidad, dacrón
	Reparación de huesos		Hidroxiapatita, acrílico
	Tendones artificiales	Tendinitis, traumatismo	Silicona, poliéster
	Músculo artificial pasivo	Atrofia muscular, traumatismo	Silicona

**Tabla 3. Aplicaciones de los biomateriales en el esqueleto humano.**

Los biomateriales cumplen desde una función mecánica, ver Figuras 5 y 6, siendo un claro ejemplo las prótesis ortopédicas, hasta una función eléctrica, como es el caso de los marcapasos o químico-biológica, como en el caso de membranas para diálisis. De esta forma, están envueltos en su desarrollo un amplio espectro de especialistas, como físicos, químicos, médicos e ingenieros de materiales, entre otros.



**Figura 5. Injerto de dacrón [36].**



**Figura 6. Prótesis de rodilla [37].**

En la búsqueda de nuevos biomateriales y en la necesidad de mejorar las propiedades de biocompatibilidad de éstos, es decir, que no causen daño alguno, ni provoquen rechazo por parte del cuerpo, se han diseñado diferentes tratamientos superficiales con recubrimientos biocompatibles [38].

El éxito de un biomaterial o de un implante depende de las propiedades y biocompatibilidad del implante. Los materiales sintéticos usados para implantación

(metálicos, cerámicos, poliméricos y compuestos) deben cumplir con ciertos requisitos tales como:

- 1) Ser biocompatible, es decir, debe ser aceptado por el organismo, no provocar que éste desarrolle sistemas de rechazo ante la presencia del biomaterial.
- 2) No ser tóxico, ni carcinógeno.
- 3) Ser químicamente estable (no presentar degradación en el tiempo) e inerte.
- 4) Tener una resistencia mecánica adecuada.
- 5) Tener un tiempo de fatiga adecuado.
- 6) Tener densidad y peso adecuados.
- 7) Tener un diseño de ingeniería perfecto; esto es, el tamaño y la forma del implante deben ser los adecuados [39].

Dado que la biocompatibilidad busca la aceptabilidad biológica, esta puede examinarse a varios niveles de interacción:

- La interacción entre el material y los tejidos.
- La reacción resultante de la degradación del material.
- Factores mecánicos (elasticidad, tenacidad etc.) o físicos.

Además la interacción debe considerarse tanto del implante hacia el tejido como a la inversa. Cualquier riesgo biológico que pueda ser consecuencia de la utilización de biomateriales, depende de una serie de factores incluyendo el uso, frecuencia, duración de la exposición, cantidad o identidad de sustancias migradas al cuerpo humano así como la actividad biológica de dicha sustancia [34].

## 1.1.4 Materiales metálicos implantables

### 1.1.4.1 Introducción

A lo largo de la historia se han utilizado diversos materiales metálicos para implantes en el organismo. Sin embargo, en la actualidad el número de metales y aleaciones que se utilizan comúnmente es bastante limitado. La mayoría de los metales utilizados solos o en aleaciones para la fabricación de implantes, tales como Fe, Cr, Co, Ni, Ti, Ta, Mo o W los puede tolerar el organismo humano en pequeñas cantidades, e incluso algunos casos, son esenciales para la vida humana. Por ejemplo, en las células rojas de la sangre, el hierro, o en la síntesis de la vitamina B, el cobalto, aunque no pueden tolerarse en grandes cantidades.

Por otro lado, tenemos como ejemplo, en aplicaciones ortopédicas en las que se inserta un implante en el interior de la cavidad medular del fémur, ver Figura 7, debemos tener en cuenta que producen unas alteraciones en la carga soportada y por lo tanto, una modificación de las tensiones aplicadas al hueso. De acuerdo a la Ley de Wolff, conllevará una remodelación del hueso, así como una reducción de su densidad [40-41].

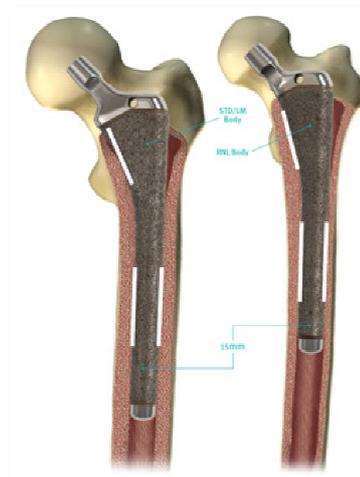


Figura 7. Implante en fémur [37].

Los materiales metálicos se corroen en un ambiente hostil como es el cuerpo humano. Como consecuencia, el material se deteriora y el implante se debilita, mientras que al mismo tiempo, los productos de la corrosión que se liberan a los tejidos circundantes producen efectos no deseables.

Los metales y aleaciones empleados como biomateriales deben poseer como característica común una buena resistencia a la corrosión. Se utilizan aceros inoxidable, aleaciones a base de cobalto-cromo, titanio y aleaciones, y entre otros de menor uso el tantalio y metales nobles como platino y oro [34].

El rendimiento de cualquier material en el cuerpo humano es medido por dos características fundamentales, su biofuncionalidad y su biocompatibilidad. Con la gran cantidad de materiales disponibles desde la mitad de la década de los 90, es relativamente sencillo satisfacer los requerimientos mecánicos y físicos para diseñar los implantes. Es por ello, que la selección de los materiales a emplear en aplicaciones médicas se basa normalmente en su biocompatibilidad.

Cuando los materiales a emplear son metales o aleaciones, es fundamental conocer cuan susceptibles son a los efectos de la corrosión, y que efecto provoca ésta a los tejidos del cuerpo donde son implantados. La resistencia a la corrosión de los implantes diseñados en acero inoxidable 316L, cobalto-cromo y aleaciones de titanio se basan en la pasivación provocada por una delgada capa de óxido. El acero inoxidable es el que menor resistencia a la corrosión posee, es por ello que se emplea en implantes temporales. Las aleaciones de titanio y cobalto-cromo, no se corroen en el cuerpo humano; sin embargo los iones metálicos se difunden lentamente a través de la capa de óxido, acumulándose en los tejidos.

Cuando un metal se implanta en el cuerpo humano comienza a ser rodeado por una capa de tejido fibroso, de un grosor que resulta ser proporcional a la cantidad y toxicidad de los productos de la disolución, así como a la cantidad de movimiento entre el implante y los tejidos adyacentes.

Bajo ciertas circunstancias, la encapsulación fibrosa obtenida empleando implantes de titanio puro es mínima, mientras que nos encontramos con capas de hasta 2 mm de espesor cuando se trata de acero inoxidable. Por otro lado las aleaciones metálicas son las elegidas a la hora de diseñar implantes que soporten carga, debido a mayor resistencia a la fatiga y a la fractura. Por otro lado, en ciertos implantes médicos son de vital importancia otras características como la memoria de forma y la elasticidad [42].

Como claro ejemplo tenemos la gran cantidad de stents metálicos implantados para corregir problemas coronarios [43].

La siguiente Figura muestra la seguridad biológica de los metales en relación a la resistencia de polarización y biocompatibilidad de metales puros [44].

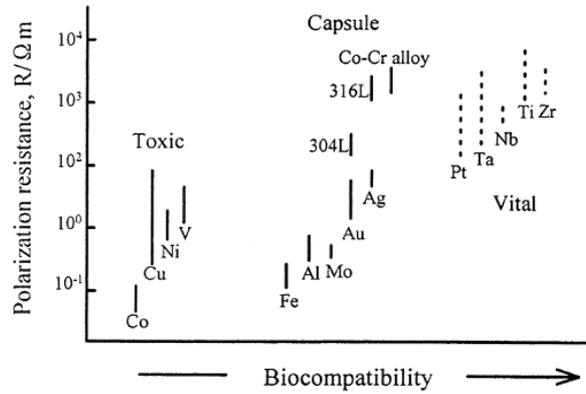


Figura 8. Biocompatibilidad [44].

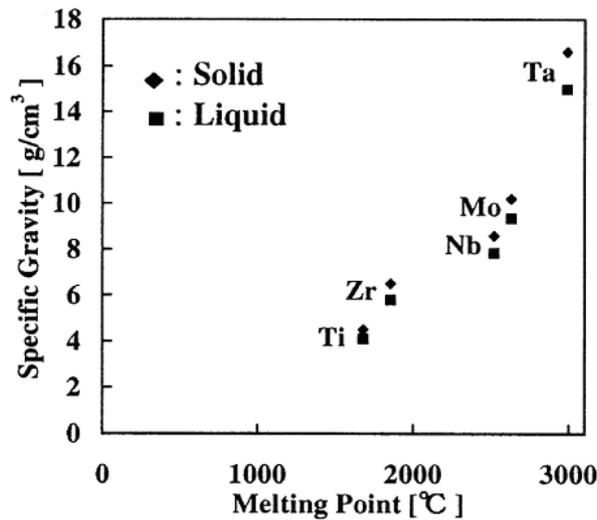


Figura 9. Relación punto de fusión y peso específico de ciertos elementos [44].

Mientras que esta segunda Figura nos ha mostrado una gráfica de la relación del punto de fusión y el peso específico.

### 1.1.4.2 Propiedades físicas de los metales puros

Los elementos metálicos de Co, Cu, Ni y V son altamente tóxicos, mientras que Ti, Zr, Nb, Ta y Pt son no tóxicos. Por otra parte, Ti, Zr, Nb, Ta y Pt muestran una biocompatibilidad excelente. Ti-6Al-4V ELI es la aleación comercial de titanio más empleada en ortopedia. Sin embargo la toxicidad del Vanadio ha sido señalada y la

relación del Al con ciertas enfermedades hacen que sea necesario la investigación de otro tipo de aleaciones [45].

Como consecuencia de los micromovimientos diferenciales sufridos en las interfaces modulares de las prótesis metálicas, así como, los efectos de la corrosión y la abrasión, ver Figura 10, se produce la liberación de una gran cantidad de desechos metálicos en el sistema. Mientras que el desgaste volumétrico producido en una articulación formada por metal-metal es mucho menor que en un metal-plástico, la cantidad de partículas liberadas por el primer tipo es mucho mayor. Estas partículas son mucho más pequeñas que las liberadas en las uniones metal-plástico, no produciendo inflamación de los tejidos. Sin embargo estas partículas se acumulan en las células, llegando a producir mutaciones de éstas. Las partículas metálicas se han encontrado en los tejidos cercanos a los implantes, así como en ganglios linfáticos distantes. Por otro lado en casos de prótesis de cadera con distensión, se han encontrado restos metálicos en análisis de orina [40].

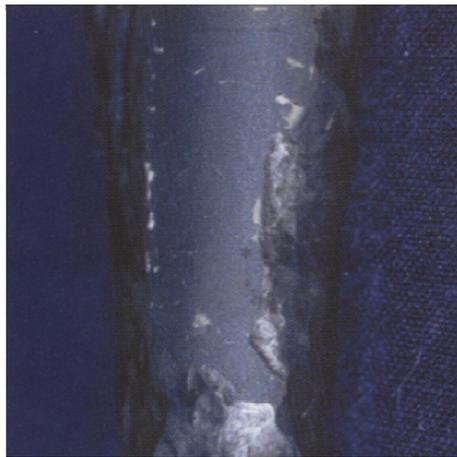


Figura 10. Daños producidos por corrosión y abrasión en un vástago femoral [40].

#### 1.1.4.3 Aceros inoxidables

Los primeros aceros inoxidables para implantes utilizados fueron los austeníticos tipo 18%Cr - 8%Ni. Posteriormente se pasó a añadir Mo mejorando la resistencia a la corrosión en agua salina. En la actualidad se utilizan aceros del tipo AISI 316 y 316L, con contenidos de carbono inferiores al 0.08% y al 0.03% respectivamente.

Los aceros inoxidables martensíticos se utilizan para la fabricación de material quirúrgico. Por su parte los aceros inoxidables ferríticos, aunque poseen una excelente

resistencia a la corrosión bajo tensiones, sus propiedades mecánicas y su capacidad de endurecimiento por trabajo son claramente inferiores a la de los austeníticos, no encontrando así ninguna aplicación. Incluso los aceros inoxidable austeníticos tipo 316L se corroen a la larga en el interior del cuerpo humano. Es por ello que estos materiales sólo se utilizan y recomiendan en implantes temporales tales como placas, tornillos y clavos como los que se utilizan para osteosíntesis en traumatología. Los aceros inoxidable austeníticos endurecen por deformación muy rápidamente y por consiguiente en muchos casos se pueden trabajar en frío sin recocidos intermedios. Así, es posible obtener agujas con resistencia a la tracción del orden de los 1400 MPa. Los implantes de aceros inoxidable austeníticos se obtienen por trabajo en frío y raramente se someten a soldadura. Su superficie se pule y pasiva con ácido nítrico antes de esterilizar y empaquetar [34].

#### **1.1.4.4 Aleaciones base Co-Cr**

Estos materiales se utilizaron en primer lugar en odontología. Existen fundamentalmente cuatro tipos: la aleación colable CoCrMo y las forjadas CoCrWNi, CoNiCrMo y CoNiCrMoWFe, aunque en la actualidad sólo la aleación colada y la forjable CoNiCrMo se utilizan de forma común.

Los dos principales elementos de dichas aleaciones, Co y Cr forman una solución sólida de 65% Co-35%Cr. El Mo se añade para obtener un tamaño de grano más fino. Probablemente la aleación con mayores posibilidades es la CoNiCrMo que contiene un 35% tanto de Co como de Ni. Esta aleación posee una excelente resistencia a la corrosión bajo tensiones en agua de mar. Es muy difícil de trabajar en frío y en consecuencia sólo se forja en caliente. Dicha aleación se utiliza también para sinterizar por HIP (Prensado Isostático en Caliente). Con la aleación colable CoCrMo se suelen moldear los implantes utilizando el método de la cera perdida. El control de la temperatura del molde permite controlar el tamaño de grano, así como la distancia libre media entre carburos. Estas aleaciones poseen un pobre comportamiento a fricción, tanto consigo mismo como con otros materiales. Es por ello que las cabezas articulares de prótesis de Co-Cr, no se hacen jamás del mismo material, utilizándose en general cabezas cerámicas. Las aleaciones forjadas tienen tanto mayor ductilidad como mayor resistencia a la tracción, no estando claro si existen ventajas en cuanto al comportamiento a fatiga. A destacar es que el módulo elástico de dichas aleaciones

está entre 220 y 235 GPa., es decir entre un diez y un quince por ciento superior al de los aceros inoxidable y el doble del correspondiente al Ti y sus aleaciones. Los modos de transferencia de carga desde la prótesis al hueso, serán pues distintos en cada caso.

#### **1.1.4.5 El Ti y sus aleaciones**

La utilización del Ti y sus aleaciones en la implantación de implantes tomó un mayor empuje inicialmente en Europa y en concreto en el Reino Unido. Posteriormente, al convertirse los metales que constituyen las aleaciones Co-Cr en altamente estratégicos, también en Estados Unidos se dio el salto hacia este metal. Su baja densidad,  $4.7 \text{ g/cm}^3$ , comparada con los 7.9 del acero inoxidable, 8.3 de la aleación CoCrMo y 9.2 de la CoNiCrMo, además de buenas propiedades mecánicas y su excelente resistencia a la corrosión, dan a este metal un excelente potencial como material implantable [46].

Las normas ASTM e ISO dan cuatro grados de Ti no aleado para implantes quirúrgicos. Las diferencias entre ellos están en los contenidos de gases en solución, N, H, y O, y el C intersticial, así como el Fe residual en solución sólida. La aleación de Ti más utilizada es La Ti6Al4V, perfectamente definida en las normas y de muy amplia utilización en la industria aeroespacial en todo tipo de aplicaciones estructurales.

Al poseer el Ti un cambio alotrópico a los  $882^\circ\text{C}$ , resulta que el efecto de los diferentes elementos de aleación es el de estabilizar una de las dos fases. Esto implica que las aleaciones de Ti podrán ser de tipo  $\alpha$ , tipo  $\beta$ , de tipo  $\alpha+\beta$ , según los elementos de aleación que presente así como de su contenido. Los distintos grados de Ti puro presentan estructura a temperatura ambiente, mientras que la aleación Ti-6Al-4V es una aleación tipo  $\alpha+\beta$ , aunque su microestructura puede variar sensiblemente según el proceso de conformación y los tratamientos térmicos utilizados.

El titanio tiene una gran reactividad con el oxígeno, nitrógeno e hidrógeno los cuales tienen gran facilidad para difundirse intersticialmente en él. Es por ello, que su moldeo requiere de una atmósfera inerte o del vacío. El Ti y sus aleaciones son muy difíciles de trabajar en frío y de mecanizar. La forja se suele llevar a cabo en caliente alrededor de los  $950^\circ\text{C}$ .

El módulo de Young del Ti y sus aleaciones se encuentra alrededor de los 110 GPa., es decir del orden de la mitad de los aceros inoxidable y de las aleaciones de Co-Cr, con lo que dicho metal es el más elásticamente compatible con el hueso. Las propiedades mecánicas ofrecen un amplio abanico: desde valores de límite elástico y resistencia a la tracción bien inferiores a los del acero inoxidable y las aleaciones de Co-Cr para el Ti de grado 1, hasta valores del mismo orden o superiores a los de los mencionados materiales para la aleación Ti6Al4V, pudiendo alcanzar una resistencia tensil de unos 1000 MPa. En relación a su peso, las aleaciones de Ti son superiores a todas las demás. Además, su excelente resistencia a la corrosión se debe a la formación de una capa tenaz de óxido que pasiva el metal. Sin duda se trata de uno de los metales más inertes para fabricar implantes.



Figura 11. Placa de titanio empleada en fractura de muñeca.

#### 1.1.4.6 Propiedades mecánicas de los biomateriales

##### 1.1.4.6.1 Conceptos básicos

En general dividimos a los biomateriales sintéticos en metales, polímeros, cerámicos y composites, pero tanto los biomateriales utilizados en la confección de dispositivos, como tejidos biológicos, son sistemas compuestos de estructura compleja [47].

Los metales tienen una estructura cristalina en la que los átomos están dispuestos de manera ordenada.

Los polímeros están formados por largas cadenas de moléculas orgánicas que pueden estar libres o unidas entre si, a través de enlaces covalentes o fuerzas

secundarias. De esta forma se pueden diferenciar a los polímeros termoplásticos de los termorrígidos.

En el caso de los termoplásticos, pueden llegar a fluir, al incrementar la temperatura, mientras que los termorrígidos no pueden hacerlo, sufriendo antes su degradación. Los polímeros amorfos experimentan un cambio en la capacidad calorífica al alcanzar la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), donde se produce una absorción de energía para la movilización cooperativa de segmentos de cadena. Esta temperatura define el cambio de estado vítreo al estado gomoso. Los polímeros semicristalinos además de esta transición, muestran temperaturas de cristalización y de fusión.

Por lo tanto las propiedades mecánicas de los polímeros dependerán de la temperatura del ensayo empleada en relación con las temperaturas de transición antes mencionadas.

Los elastómeros son sistemas poliméricos cuyas dimensiones pueden variar mucho ante la aplicación de una fuerza, la deformación puede llegar a valores del 800%. Cuanto mayor es el número de puntos de entrecruzamiento entre las cadenas más rígido será el material.

Los cerámicos son materiales inorgánicos[48], no metálicos, cristalinos o no, donde los átomos se mantienen unidos mediante enlaces iónicos y/o covalentes.

Los materiales compuestos o “*composites*” pueden ser definidos como combinaciones tridimensionales de al menos dos materiales con diferencias significativas en sus propiedades físicas y químicas, con una interfaz distinta.

#### **1.1.4.6.2 Esfuerzo y deformación**

La deformación observada cuando se aplica una carga determinada, depende del material, la geometría de la muestra y la temperatura a la que se realiza el ensayo [49]. Por lo tanto en el caso de estructuras con formas complejas, resulta difícil comparar la rigidez de materiales diferentes o predecir la capacidad de soportar carga. Entonces tanto la carga, como la fuerza aplicada ( $F$ ) y la extensión deben ser normalizadas.

Se definen así dos parámetros: esfuerzo nominal (nominal stress  $\sigma$ ) y deformación nominal (nominal strain  $\epsilon$ ). El esfuerzo se obtiene dividiendo la carga aplicada entre el área de la sección resistente ( $A$ ), mientras que la deformación se calcula mediante el cociente entre la extensión (cambio en la longitud  $\Delta L$ ) y la longitud original de la muestra ( $L_0$ ), ver Figura 12.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1.1)$$

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (1.2)$$

El esfuerzo normalmente se expresa en MPa (1MPa es  $1\text{N/m}^2$  y equivale a 145 psi o libras por pulgada cuadrada), mientras que la deformación se expresa normalmente como porcentaje ( $\epsilon \%$ ).

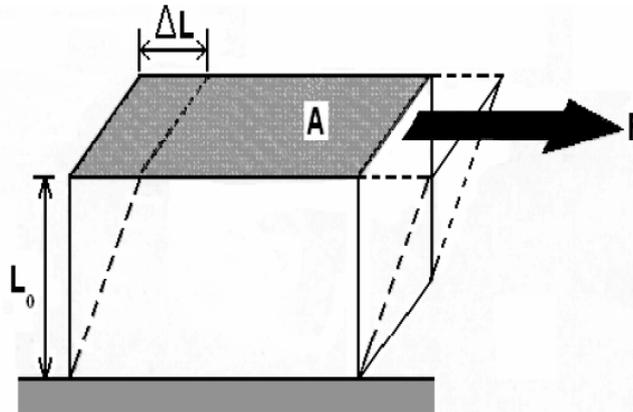


Figura 12. Deformación de un material por la acción de una fuerza paralela al área de resistencia. [50]

Tanto en tracción como en compresión, el área que soporta la carga es perpendicular a la dirección en la que se aplica y el cambio de longitud es paralelo a la longitud original. En el caso de un ensayo de corte, como es el caso de la Figura mostrada con anterioridad, la carga aplicada es paralela al área resistente, definiendo el esfuerzo de corte o de fricción (*shear stress*,  $\tau$ ) y el cambio dimensional es perpendicular a la dimensión de la referencia, definiendo la deformación de corte (*shear strain*  $\gamma$ ) del mismo modo que en los casos anteriores.

En 1678 Hooke demostró que un material sólido sometido a una fuerza de tracción, se extiende una cantidad que es proporcional a la carga. Esto se conoce como Ley de Hooke y simplemente expresa el hecho de que la mayoría de los materiales sólidos se comportan de una manera elástica, si la carga no es demasiado

grande. Empleando las definiciones dadas, la Ley de Hooke puede expresarse en términos cuantitativos como se muestra en la tabla 4:

Ley de Hooke	
$\sigma = E * \epsilon$	Para tensión o compresión.
$\sigma = G * \epsilon$	Para corte.

Tabla 4. Ley de Hooke [51].

$E$  y  $G$  son constantes de proporcionalidad, siendo  $E$  denominado el Módulo de Elasticidad o Módulo de Young.  $G$  es el llamado módulo de corte [51].

Estos módulos están representados por el valor de la pendiente de la región elástica de una curva de esfuerzo, tal y como se muestra en la Figura 13.

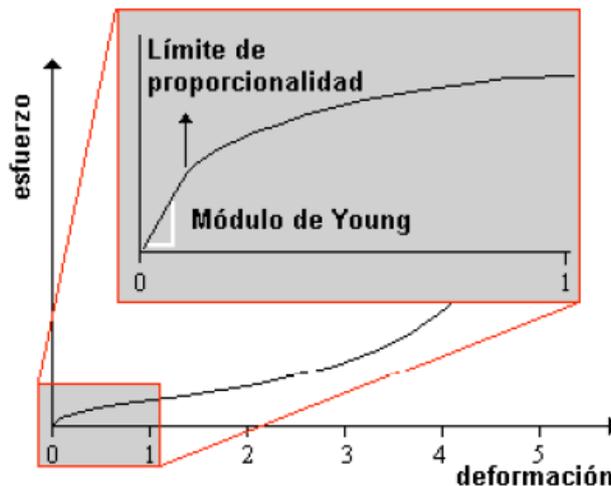


Figura 13. Gráfica de esfuerzo-deformación mostrando el límite de elasticidad lineal [50].

Las dos constantes  $E$  y  $G$ , caracterizan la rigidez de un material isotrópico, es decir un material cuyas propiedades son las mismas en todas las direcciones. Sin embargo, muchos materiales poliméricos y la mayoría de los tejidos biológicos son anisotrópicos (no poseen las mismas propiedades en todas las direcciones) aun a escala macroscópica.

Los huesos, ligamentos y suturas presentan mayor resistencia y rigidez en la dirección de las fibras (longitudinal) que en la dirección transversal. En esos casos para realizar las propiedades de esfuerzo-deformación se requiere más de dos

constantes elásticas. La rigidez no debe confundirse con la dureza superficial, que normalmente se define como la resistencia que presenta un material a ser rallado.

### **1.1.4.6.3 Características esfuerzo-deformación**

La gráfica de esfuerzo deformación se puede dividir en varios tramos OABCD, tal y como se muestra en la curva de la Figura 14. El primer tramo de la curva OA, es lineal y como se comentó anteriormente indica una proporcionalidad entre esfuerzo y deformación, es decir el material se deforma con arreglo a la Ley de Hooke [52].

La pendiente OA ( $\sigma_A / \delta A$ ) es el módulo. Una vez superado el punto A, punto límite de proporcionalidad, aun hay elasticidad en el tramo pero ya no sigue la ley de Hooke (Zona elástica no lineal).

A partir del punto B la deformación deja de ser elástica, por lo que ese punto recibe el nombre de *límite elástico o punto de fluencia (yield point)*. A partir de ese instante, el material ya no se comporta como un cuerpo elástico, sino como un *sólido plástico*. En polímeros semicristalinos como polietileno o PEEK se observan curvas con un punto de fluencia [53].

Los puntos de fluencia en los ensayos de tracción se asocian siempre con un mecanismo de deformación que absorbe energía. En el caso de polímeros semicristalinos, este mecanismo conlleva la orientación y la destrucción de morfologías semicristalinas de dimensiones de orden de micrómetros.

Alcanzado el punto C, se observa que para seguir deformando el material hay que aplicar un esfuerzo algo mayor, debido a que el material puede experimentar un reordenamiento de su estructura, resultando una acción de refuerzo. Este fenómeno es muy común en polímeros semicristalinos donde se observa cristalización de la fase amorfa inducida por la deformación.

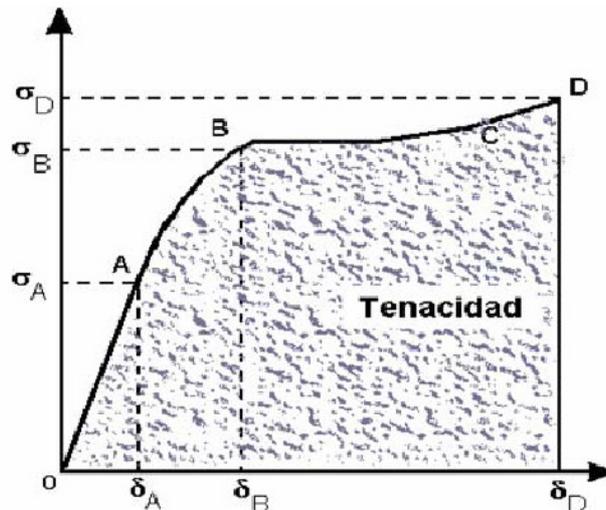


Figura 14. Curva esfuerzo-deformación[50].

El punto final D corresponde al momento en el que se produce la rotura del material [54].

Realizando la medida del área bajo la curva se obtiene la energía que absorbe la muestra antes de romperse, propiedad que se denomina *tenacidad (toughness)*. Así mientras la resistencia indica cuanta fuerza es necesaria para romper una muestra, la tenacidad indica la energía consumida en el proceso de rotura.

La *resiliencia* representa el trabajo necesario para deformar al material hasta su límite elástico, es decir, la energía que el material puede absorber sin experimentar deformación permanente y se corresponde con el área existente bajo la porción elástica de la curva. El módulo de resiliencia o energía de resiliencia se refiere a la unidad de volumen de material.

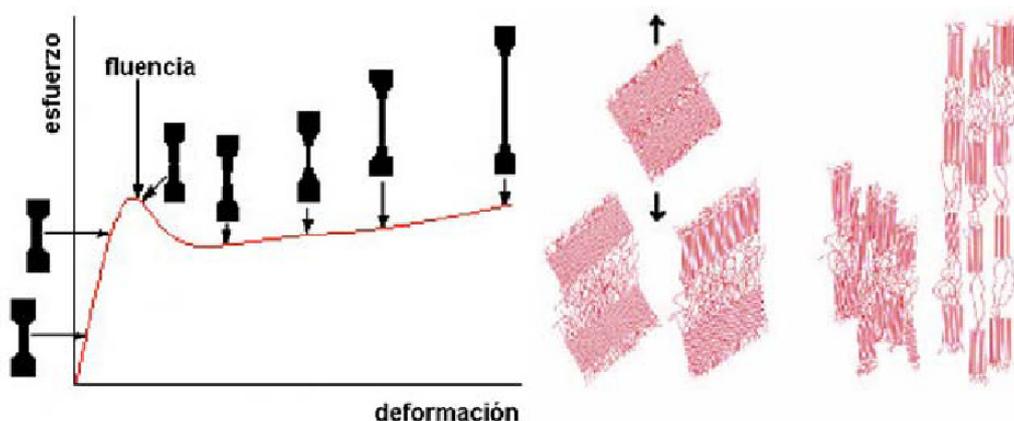


Figura 15. Mecanismos de deformación en polímeros semicristalinos [50].

#### **1.1.4.6.4 Fragilidad y ductilidad**

Los conceptos de fragilidad y ductilidad se refieren a la capacidad de deformación de un material. La zona de comportamiento elástico es limitada. Los defectos presentes en todos los materiales, eventualmente comienzan a crecer rápidamente bajo la influencia de la carga aplicada, y el material fallará repentinamente por una fractura frágil. Un material es frágil cuando exhibe una resistencia a la rotura alta, pero una deformación baja, mientras que un material es dúctil cuando muestra una deformación alta [51].

En general los materiales cerámicos son duros y frágiles con baja ductilidad y tenacidad. La falta de plasticidad en las cerámicas cristalinas es debida a sus enlaces iónicos y covalentes.

En los metales, la deformación plástica tiene lugar por un movimiento de defectos lineales (dislocaciones) en la estructura cristalina sobre planos de deslizamiento del cristal. Las dislocaciones se mueven bajo esfuerzos relativamente pequeños a causa de la naturaleza no direccional del enlace metálico, donde todos los átomos involucrados en el enlace tienen carga negativa homogéneamente distribuida en la superficie.

Los datos básicos de propiedades mecánicas de metales dúctiles tales como cobre y aluminio, se obtienen a partir de un ensayo de tracción en el cual la probeta alcanza la rotura.

La *resistencia a la rotura* se define como el esfuerzo requerido para romper una muestra, siendo muy común encontrarla bajo la denominación de *resistencia íntima*. La *deformación a la rotura*, llamada en ciertas ocasiones *elongación íntima*, es la deformación de la muestra cuando ésta se rompe. [51]

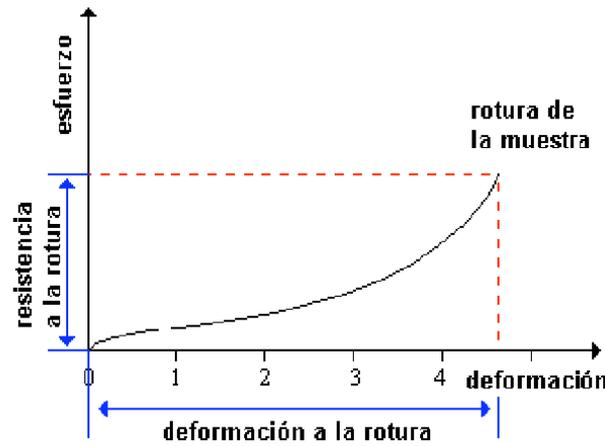


Figura 16. Resistencia a la rotura: resistencia y deformación máxima. [50]

Es normal encontrar los términos *tensile strenght*, *compressive strenght*, y *ultimate train* para designar la resistencia a la tracción, a la compresión y deformación a la rotura.

A diferencia de los metales, el comportamiento de los polímeros es muy sensible a un gran número de variables, tales como la temperatura, el peso molecular y el grado de entrecruzamiento en el caso de los polímeros termorrígidos tal y como se aprecia en la curva mostrada en la Figura 17.

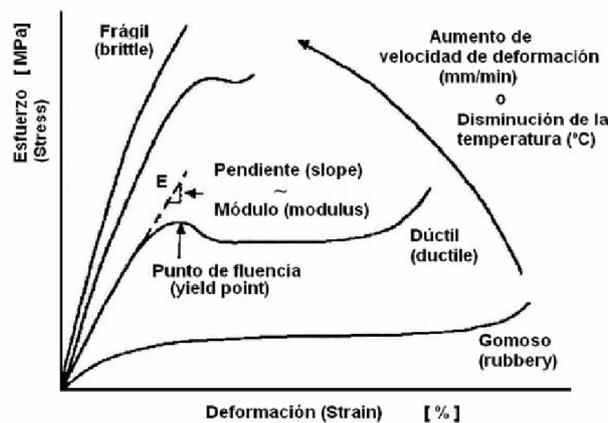


Figura 17. Curvas de esfuerzo deformación mostrando diferentes comportamientos, según las condiciones en las que se realiza el ensayo [50].

A continuación se muestran las curvas típicas esfuerzo-deformación de varios polímeros. En este ensayo el esfuerzo aplicado varía de forma que se mantiene una velocidad de deformación constante (velocidad 5 mm/min).

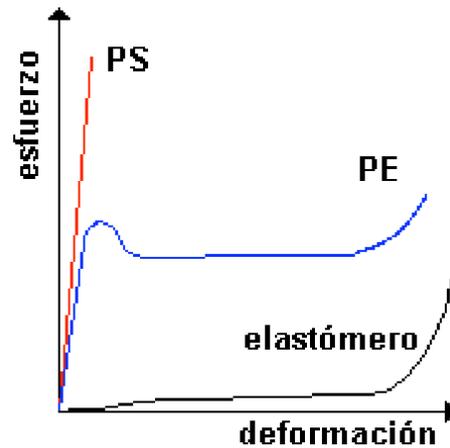


Figura 18. Ejemplo de un polímero rígido y frágil (Poliestireno, PS) rígido, tenaz y dúctil (Polietileno, PE) y un polímero blando y dúctil (Elastómero) [50].

Los elastómeros o gomas, son polímeros amorfos, entrecruzados, que pueden deformarse notablemente en forma elástica, sin un aumento importante del esfuerzo y sin exhibir fluencia (Figura 18), pudiendo recuperar su dimensión original al liberar la carga (dependiendo de los niveles de elongación alcanzados pueden presentar deformación residual permanente).

#### 1.1.4.7 Normalización de los biomateriales

En primer lugar y atendiendo a la definición de *norma*:

*Regla que se debe seguir o a que se deben ajustar las conductas, tareas, actividades, etc.* [1].

Una norma es un documento de aplicación voluntaria, elaborado por consenso entre especialistas, que contiene especificaciones técnicas (geométricas, dimensionales, velocidades, parámetros de las condiciones de ensayo, etc.) permitiendo comparar los materiales al someterlos a idénticos estados de carga. Existen organismos de normalización reconocidos a nivel nacional e internacional entre los que se encuentran por ejemplo, American Society for Testing and Materials (ASTM), International Organization for Standardization (ISO), Comité Europeo de Normalización (CEN), Agencia Española de Normalización (AENOR), etc., Las normas se configuran como herramienta fundamental para el desarrollo industrial y comercial de un país, ya que sirven como instrumento para comparar la calidad de productos y

servicios. Si bien las normas se establecen para fijar el modo de sollicitación y el estado tensional aplicado, permitiendo la comparación de propiedades de diferentes materiales, en ciertos casos, los ensayos mecánicos pueden realizarse en otras condiciones, de velocidad de mordaza, temperatura o geometría de probeta [55].

A modo de ejemplo, en el área de la investigación, en ciencia y tecnología de materiales, se utilizan los ensayos mecánicos para extraer información a cerca de la microestructura u otros aspectos de la naturaleza propia del material. Además de los equipos propios de ensayo mecánico se ha desarrollado material específico para el análisis del comportamiento mecánico de estructuras biológicas, biomateriales y dispositivos biomédicos donde se utilizan muestras que contemplan la geometría propia de la aplicación con sus estados tensionales complejos. Esto permite evaluar de manera más aproximada el comportamiento del biomaterial en las mismas condiciones.

## **1.2 Corrosión**

### **1.2.1 Introducción**

El uso de materiales metálicos en medios acuosos, como es el cuerpo humano, da lugar a la aparición de fenómenos corrosivos en medio húmedo, llamados procesos electroquímicos. El conocimiento de estos procesos es esencial para la comprensión de la estabilidad de los implantes metálicos en el cuerpo humano. De hecho, si se produce la degradación del material sintético debido a estas interacciones, las posibles consecuencias son la liberación de productos de corrosión y de iones metálicos, los cuales pueden tener claros efectos citotóxicos [56-59].

El hombre, en su afán de lograr mejores condiciones de vida, ha usado constantemente su ingenio durante su larga historia. Para lograr tal objetivo, mucho lo ha debido al uso de metales que ahora forman parte de nuestra vida cotidiana y, casi sin quererlo, hemos creado una dependencia tal que sería imposible hablar del desarrollo y avance de la civilización moderna sin el uso de metales y aleaciones.

## 1.2.2 Corrosión Electroquímica

En presencia de un medio acuoso, la corrosión es de naturaleza electroquímica. Tal corrosión es un proceso espontáneo que denota la existencia de una zona anódica (que sufre la corrosión), una zona catódica y un electrolito, siendo imprescindible la presencia de estos tres elementos para que este tipo de corrosión pueda existir (se requiere asimismo de contacto eléctrico entre la zona anódica y la catódica).

El término ánodo se emplea para describir aquella porción de una superficie metálica en la que tiene lugar la corrosión (disolución) y en la cual se liberan electrones como consecuencia del paso del metal en forma de iones, al electrolito. La reacción que sucede en el ánodo, por ejemplo para el caso del zinc, es:



Por lo tanto, una reacción de oxidación.

Como los electrones, en un conductor metálico, se mueven en sentido opuesto al convencional, en el ánodo la corriente eléctrica sale del metal para entrar a la solución (ver Figura 19). El término cátodo se aplica a la porción de una superficie metálica en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito.

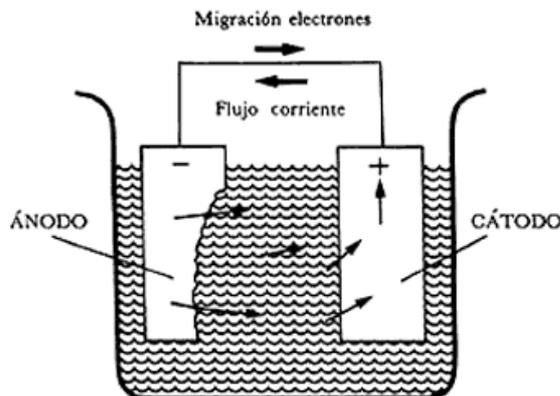
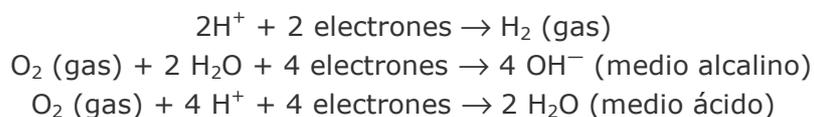


Figura 19. Dirección del flujo de corriente entre un ánodo y un cátodo en una celda de corrosión.

Las reacciones catódicas más comunes en presencia de agua son:



Por lo tanto, son reacciones de reducción.

En el cátodo, la corriente eléctrica sale del electrolito para entrar al metal, cerrándose el circuito eléctrico a través de un conductor metálico externo.

Los componentes esenciales se presentan en la anterior Figura. Las flechas representan corrientes eléctricas (no electrones) fluyendo a la solución desde el ánodo (-) al cátodo (+) y regresando desde el cátodo al ánodo a través de un hilo metálico conductor (cobre por ejemplo).

La corrosión más frecuente es toda de naturaleza electroquímica y resulta de la formación de multitud de zonas anódicas y catódicas sobre la superficie metálica, siendo el electrolito, caso de no estar el metal sumergido o enterrado, el agua de condensación de la atmósfera, para lo cual se necesita que la humedad relativa del aire sea del orden del 70% o superior.

El proceso de disolución de un metal en un ácido (por ejemplo, cinc en ácido clorhídrico) es igualmente un proceso electroquímico. La infinidad de burbujas que aparecen sobre la superficie metálica corresponden a la formación de hidrógeno,  $H_2$ , gaseoso, poniendo de manifiesto la existencia de infinitos cátodos, mientras en los ánodos se va disolviendo el metal.

Al cambiar continuamente de posición estas zonas anódicas y catódicas, llega un momento en que el metal se disuelve continuamente. Este tipo de corrosión se caracteriza porque casi siempre es más pronunciada en una zona que en otras, y su forma de manifestarse más característica es la aparición de picaduras.

### **1.2.3 Las diferentes tendencias de los metales a corroerse: la Serie Galvánica**

A través de mediciones de laboratorio, es posible construir un cuadro de metales o aleaciones de acuerdo a su tendencia relativa a corroerse. Estas mediciones están basadas en el principio de la acción galvánica que existe entre dos metales cuando se sumergen en un electrolito común. Todo lo que necesitaríamos para hacer tal cuadro sería medir la diferencia de potencial entre pares de distintos metales y aleaciones, teniendo una solución conductora común que bien podría ser

agua de mar. Los metales se irían ordenando de acuerdo a su mayor o menor tendencia a corroerse. A tal enumeración se le conoce como serie galvánica, en donde el arreglo de los metales dependerá del electrolito escogido. La tabla 5 muestra una serie galvánica para agua de mar.

<b>Extremo noble</b>	oro
	acero inoxidable (pasivo)
	níquel (pasivo)
	cobre
	bronce al aluminio
	níquel (activo)
	latón naval
	estaño
	acero inoxidable (activo)
	hierro forjado
	aluminio
<b>Extremo base</b>	cinc
	magnesio

**Tabla 5. Serie galvánica del agua de mar.**

Por experiencia, se ha observado que aquellos metales que poseen un potencial más positivo no sufren tanto por la corrosión y se les conoce como metales nobles. Ejemplo: el oro, el acero inoxidable pasivo, el cobre, etc. Por otro lado, sabemos que aquellos metales con potenciales más negativos se corroen rápidamente y se les conoce como metales base. Como ejemplo tenemos al zinc, al magnesio y al aluminio.

Se observa en esta serie que algunos metales o aleaciones aparecen dos veces, dependiendo de la condición en que se encuentra su superficie, es decir, activa o pasiva. Brevemente, podemos decir que el término pasivo se refiere a una superficie metálica que contiene alguna película de óxido protector. El término activo se refiere a la superficie metálica desprovista de tal película. Las superficies activas siempre están asociadas con potenciales más activos o base que las superficies pasivas.

Sin embargo, es importante establecer que la información contenida en estas series carece de una base científica precisa. Sus posiciones relativas dependen de una concentración específica del electrolito y también de la temperatura. Durante

aplicaciones de campo, la tendencia de un metal o aleación a corroerse puede alterarse si es que hay variaciones en el medio ambiente. Si el electrolito cambia o al menos su concentración lo hace, tendríamos seguramente un nuevo arreglo de los metales en el cuadro ofrecido [60].

#### 1.2.4 Serie electromotriz de potenciales estándar de electrodo

Cuando un metal  $M_1$ , en contacto con sus sales en disolución  $M_1^{n+}$  es medido en condiciones estándar contra otro metal diferente  $M_2$  haciendo de igual manera contacto con sus sales  $M_2^{n+}$ , la lectura de la diferencia de potencial resultante entre los dos sistemas será irrelevante si es que desconocemos los valores absolutos de cada una de las intercaras metal/solución. De hecho, es posible conocer el valor absoluto del potencial de cualquier interfase metal/solución, ya que en el mero intento de efectuar una medición con cualquier instrumento, siempre se tendrá que emplear una segunda terminal para cerrar el circuito de medida, introduciendo así una segunda interfase, cuyo potencial absoluto también se desconoce. Debemos de estar conscientes, pues, de que nunca podremos saber el potencial "verdadero" o absoluto de un metal sumergido en una solución de sus propias sales, por ejemplo, cobre en contacto con una solución saturada de sulfato de cobre.

Dicho de otra manera, los procesos que tienen lugar en la interfase metal-solución de cualquier metal en contacto con un electrolito (medio agresivo), no se pueden medir de una manera absoluta (tiene que ser tan sólo relativa). El metal en contacto con el electrolito tiene, por un lado, tendencia a disolverse, con lo que queda cargado negativamente.



Y, por otro lado, a que iones del electrolito se depositen sobre el metal:



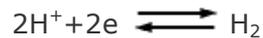
Con lo que se alcanza el equilibrio en un determinado momento:



Se ha creado, pues, una diferencia de potencial entre el metal y el electrolito. Para poder medir esta diferencia de potencial se adoptó un electrodo patrón que es el

electrodo normal de hidrógeno, al cual, por convención y a cualquier temperatura, se le asignó el valor cero.

Este electrodo está constituido por una lámina de platino-platinado, sobre la cual se hace burbujear hidrógeno gas a la presión de una atmósfera, sumergida en una solución ácida (electrolito), cuya actividad de iones hidrógeno a 25°C es la unidad, de acuerdo con la reacción de equilibrio:



En las condiciones mencionadas, el potencial de este electrodo es únicamente función del pH, según la siguiente expresión:

$$E = 0.059 \text{ pH}$$

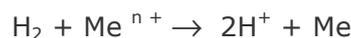
Tomando como referencia el electrodo de hidrógeno, el potencial de un metal cualquiera sumergido en una solución de sus iones de actividad igual a la unidad, corresponde a la fuerza electromotriz de una pila, en la cual el semielemento metal/solución de sus iones actúa como polo positivo, o sea de cátodo, y el electrodo de H<sub>2</sub> como polo negativo, o ánodo, según la convención propuesta por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), universalmente aceptada. Lo anterior lo podemos representar de una manera esquemática como:



Donde una barra indica la presencia de una interfase y la doble barra significa la presencia de una unión electrolítica o puente salino entre ambos semielementos de la pila. En la convención propuesta, el polo negativo o ánodo se coloca en el lado izquierdo de la pila, en la forma en que tiene lugar la reacción de oxidación:



Los electrones generados en esta reacción pasarán al otro electrodo, positivo o cátodo, a través de un conductor metálico externo, de cobre por ejemplo, donde los iones Me<sup>n+</sup> serán reducidos. La reacción global del proceso será la siguiente:



El potencial de la pila propuesta se puede determinar a partir de:

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$$

Basándose en lo anterior, se pueden presentar dos casos:

a)  $E_{pila} > 0$

b)  $E_{pila} < 0$

El primer caso supone, dado que el electrodo de H<sub>2</sub>, por convenio, se toma con un potencial de 0 voltios, que necesariamente el semielemento que actúa como polo positivo debe de tener un potencial de reducción positivo, lo cual en términos energéticos equivale a decir que la reacción



Está desplazada hacia la derecha. Un voltímetro que uniera los dos semielementos que constituyen la pila debería conectarse de tal manera que el polo (-) se uniera al electrodo de hidrógeno y el polo (+) al del metal. Es decir, el polo (+), de mayor potencial siempre (cátodo), se une a ese mismo polo del voltímetro y el polo (-), de menor potencial (ánodo), se une al negativo del voltímetro. En estas condiciones, la diferencia de potencial medida, correspondiente a la pila formada, sería numéricamente igual al potencial de reducción del semielemento derecho de la pila,  $\text{Me}^{n+}/\text{Me}$ . Si se construyen pilas de estas características, se podrían determinar los potenciales de reducción de todos aquellos semielementos cuyo potencial es positivo o mayor que 0 (el del hidrógeno).

En el segundo caso, al ser el potencial de la pila menor que cero (negativo), esto implica necesariamente que el flujo de electrones irá en sentido contrario, es decir, que la producción de electrones se deberá a la oxidación (disolución) del metal del semielemento de la derecha:



Lo cual implica que la reacción está desplazada hacia la derecha, favorecida energéticamente. Es tos electrones suministrados serán tomados por el otro semielemento, y tendrá lugar la siguiente reacción.



La reacción global sería:



Todos aquellos semielementos que unidos a un electrodo normal de hidrógeno den un potencial de pila negativo, con la convención propuesta, tendrán un potencial de reducción más negativo que el del hidrógeno, o sea menor que 0. De esta forma se construye la serie electroquímica de los metales, representada en la tabla 6:

SERIE ELECTROQUÍMICA DE LOS METALES				
Sistema	Semirreacción			Potencial E°, V a 25°C
Li + / Li	Li + 1e <sup>-</sup>		Li	-3.045
K <sup>+</sup> / K	K <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup>		K	-2.925
Cs <sup>+</sup> / Cs	Cs <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup>		Cs	-2.923
Ba <sup>2+</sup> / Ba	Ba <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>		Ba	-2.90
Sr <sup>2+</sup> / Sr	Sr <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>		Sr	-2.89
Ca <sup>2+</sup> / Ca	Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>		Ca	-2.87
Na <sup>+</sup> / Na	Na <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup>		Na	-2.714
Mg <sup>2+</sup> / Mg	Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>		Mg	-2.37
Al <sup>3+</sup> / Al	Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>		Al	-1.66
Mn <sup>2+</sup> / Mn	Mn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>		Mn	-1.18
Cr <sup>2+</sup> / Cr	Cr <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>		Cr	-0.913
V <sup>3+</sup> / V	V <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>		V	-0.876
Zn <sup>2+</sup> / Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>		Zn	-0.762
Cr <sup>3+</sup> / Cr	Cr <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>		Cr	-0.74
Fe <sup>2+</sup> / Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>		Fe	-0.99
Cd <sup>2+</sup> / Cd	Cd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>		Cd	-0.402
In <sup>3+</sup> / In	In <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>		In	-0.342
Co <sup>2+</sup> / Co	Co <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>		Co	-0.277
Ni <sup>2+</sup> / Ni	Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>		Ni	-0.250
Sn <sup>2+</sup> / Sn	Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>		Sn	-0.136
Pb <sup>2+</sup> / Pb	Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>		Pb	-0.126
Fe <sup>3+</sup> / Fe	Fe <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>		Fe	-0.036
H <sup>+</sup> / H <sub>2</sub>	2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>		H <sub>2</sub>	0.000
Cu <sup>2+</sup> / Cu	Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>		Cu	0.337
Hg <sup>2+</sup> / Hg	Hg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>		2 Hg	0.789
Ag <sup>2+</sup> / Ag	Ag <sup>2+</sup> + 1e <sup>-</sup>		Ag	0.799
Hg <sup>2+</sup> / Hg	Hg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>		Hg	0.857
Pd <sup>2+</sup> / Pd	Pd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>		Pd	0.987
Pt <sup>2+</sup> / Pt	Pt <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>		Pt	1.19
Au <sup>3+</sup> / Au	Au <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>		Au	1.500

Tabla 6. Serie electroquímica de los metales.

Hay que resaltar que en la bibliografía norteamericana, es común que se trabaje con potenciales de oxidación, por lo que serán los mismos en valor absoluto, pero con el signo cambiado. Por ejemplo, el oro (Au) tiene un potencial de reducción alto y positivo porque es fuerte su tendencia a aparecer en su estado reducido; consecuentemente, su tendencia a la oxidación es pequeña y su potencial de oxidación es alto en valores absolutos, pero negativo.

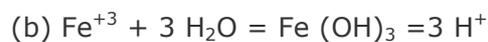
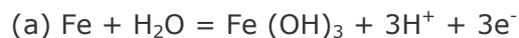
La información contenida en esta serie electromotriz, representa simplemente la tendencia termodinámica (el potencial) de los varios sistemas ahí en lista destinados a corroerse. Cuanto más negativo sea el valor de potencial  $E^{\circ}$  mayor será la tendencia a la corrosión. La serie electromotriz nos puede explicar cuantitativamente, por ejemplo, la tendencia y el porqué de una adherencia de cobre metálico sobre un clavo de acero cuando sumergimos el clavo en una solución de sulfato de cobre. En este caso la fase noble la constituye el cobre que se encuentra en disolución y la activa o base el clavo de acero. La Serie nos indica que existe una diferencia de potencial, bajo condiciones estándar, entre el cobre y el hierro de 0.78 voltios, siendo el hierro el metal con mayor tendencia a ionizarse. De esta manera el cobre que está en solución como iones cobre, tomará los electrones liberados al formarse los iones hierro y pasará a depositarse como metal sobre el clavo. Lo que ocurrió aquí, una vez más, fue la presencia de un par galvánico.

Todos los metales que se encuentran por debajo de reacción de reducción de hidrógeno se disolverán siempre que estén en contacto con un medio que contenga  $H^+$ , tal como el agua o las soluciones ácidas. Así, tanto el hierro como el cinc se corroerán totalmente en soluciones acuosas o ácidas. En cambio, el cobre permanecerá inmune a la reacción de hidrógeno, pues de acuerdo a su posición en la Serie, esta última reacción es más activa que el mismo cobre. En cambio, el cobre es más activo y susceptible a disolverse en presencia de la reacción de reducción de oxígeno. Por ejemplo, es muy común la corrosión del cobre en contacto con agua aireada, es decir, agua que contenga oxígeno disuelto. Sólo el oro permanece intacto ante soluciones que contienen protones  $H^+$  u oxígeno atmosférico, ya que su equilibrio es más noble que los de estas reacciones [61].

### 1.2.5 Diagramas de Pourbaix

La serie de fuerza electromotriz posee severas limitaciones a pesar de toda esa cantidad de información termodinámica tan interesante. La serie no considera el efecto que tiene una película de óxido presente en la superficie de un metal, en el potencial de equilibrio de ese sistema, siendo así que estas situaciones prácticas son las que a un ingeniero de planta le gustaría saber. Por ejemplo, la serie considera que tanto el aluminio como el cromo son sumamente reactivos (-1.66 y -0.70 voltios respectivamente) y sin embargo, nosotros sabemos que el aluminio, tal como lo conocemos, es muy resistente a la corrosión en condiciones normales y que al cromo incluso se le usa como elemento de aleación en los aceros para imprimirles mayor resistencia a la corrosión. Lo que sucede es que la Serie no considera la condición oxidada tanto del aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) como del cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), los cuales son así excepcionalmente resistentes a la corrosión; la serie sólo considera sus estados activos, es decir, no pasivos.

Otras reacciones que la Serie no toma en cuenta son reacciones muy comunes entre un metal y un medio acuoso. Tomemos por ejemplo las reacciones siguientes:



- Nos indica la reacción que sufre el hierro en contacto con el agua para formar el hidróxido férrico. El equilibrio de esta reacción ya no depende solamente de un potencial eléctrico que haga mover esos tres electrones por mol de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  formado, sino también del pH, es decir, de la acidez del medio, de la concentración de iones  $\text{H}^+$ .
- No depende del potencial sino sólo del pH del medio. Aquí no hay transferencia de electrones, es una reacción química, no electroquímica.

Ambas reacciones y muchas otras son importantes para saber el estado en que se encontrará una estructura de acero, dependiendo del potencial y de la acidez del medio, por ejemplo, si habrá o no formación de herrumbre.

Si se contara con los equilibrios de todas las reacciones posibles entre un metal y el agua, nos podríamos dar una mejor idea de la tendencia que poseería ese metal ante un conjunto dado de condiciones de potencial y de pH, es decir, podríamos decir si hay en el metal tendencia a formar óxidos o hidróxidos, si tenderá a disolverse completamente o si, bajo esas condiciones, el metal permanecerá intacto.

Hace algunas décadas, el investigador belga Marcel Pourbaix no sólo obtuvo esos equilibrios sino que los representó gráficamente como función del potencial y del pH a través de unos diagramas que llevan su nombre. En estos diagramas, los equilibrios existentes entre un metal y agua a 25°C son representados por líneas que dependen del potencial, del pH o de ambos, delimitando así zonas termodinámicamente estables en donde el metal existe en alguna de sus formas (disuelto, como óxido, o como hidróxido, como metal, etc.).

La Figura 20, en el apartado a), nos muestra el diagrama simplificado para el hierro en contacto con agua. Un aspecto importante de los Diagramas de Pourbaix es que contienen una división natural del campo gráfico en tres regiones, las cuales pueden ser clasificadas de acuerdo a su conducta de corrosión en: pasividad, corrosión e inmunidad, apartado b) La zona de pasividad, se aplica para cuando el metal posee películas oxidadas o de hidróxidos sobre su superficie que inhiben la corrosión. En la zona de corrosión, el metal se disuelve activamente, siendo los productos de corrosión solubles. En cambio en la zona de inmunidad, el metal se encuentra perfectamente preservado y estable bajo ciertas condiciones muy especiales de potencial y de pH.

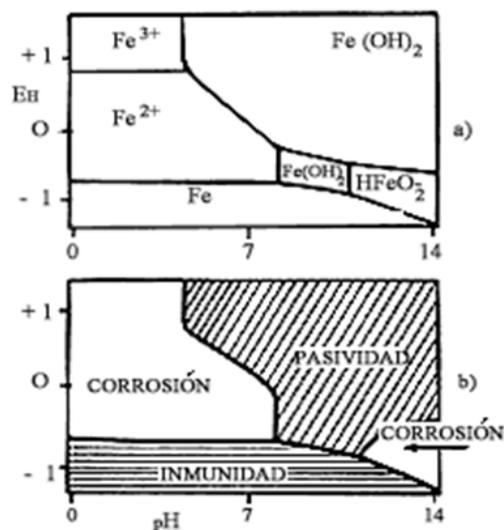


Figura 20. Hierro en contacto con agua y su corrosión.

### **1.3 Respuesta a los materiales implantados**

La compatibilidad entre un implante y el cuerpo humano puede plantearse en dos sentidos diferentes: el efecto que sobre el implante tiene el hallarse ubicado en un medio biológico (corrosión) y la respuesta que este implante produce sobre este medio biológico. Habiéndonos ocupado del primer aspecto en la biocompatibilidad, vamos a centrarnos en el segundo.

#### **1.3.1 Respuesta de los tejidos ante un implante**

La respuesta biológica de los tejidos ante los materiales implantables no sólo ha sido estudiada a la busca de materiales inertes, sino con intención de encontrar materiales capaces de inducir efectos deseables.

Cuando un material extraño al organismo es implantado en un animal o en un individuo humano, los tejidos que lo rodean inician una acción destinada a aislarlo, mediante la formación de una capa fibrosa, cuyo espesor es proporcional a la cantidad y toxicidad de productos provenientes de la corrosión del cuerpo extraño, así como al movimiento que pueda existir entre éste y los tejidos adyacentes.

Efectivamente, cuando el implante ofrece una gran estabilidad química y permanece, totalmente inmóvil, la capa fibrosa se ve reducida a una película de espesor comparable al diámetro celular. Por el contrario, cuando la acumulación de los productos de la corrosión es nociva para las células en contacto íntimo con el implante, éstas pueden morir liberando enzimas digestivas capaces de provocar, igualmente, la destrucción de los tejidos colindantes.

La primera dificultad con que nos encontramos cuando deseamos estudiar la respuesta de los tejidos ante un material implantado, es que, para ello, ha de intervenir quirúrgicamente, por lo que se provocarán cambios ineludibles en la conducta de los tejidos.

En este sentido, conviene que revisemos las variaciones tisulares que tienen lugar durante la curación de una herida, de manera que podamos analizar la evolución normal de los tejidos y realizar comparaciones sobre la base de esta evolución.

### 1.3.2 La osteosíntesis

El conocimiento detallado de las propiedades mecánicas del tejido óseo resulta de gran importancia en aspectos tales como la simulación computacional de implantes [62], influencia de determinadas enfermedades [63], acción de fármacos [64], recuperación de fracturas [65].

Cuando se habla de las características mecánicas en traumatología, se refieren fundamentalmente al proceso de osteosíntesis. Dentro de la osteosíntesis, tenemos tres tipos bien diferenciados:

- **Rígida.** No permite ningún tipo de movimiento entre los fragmentos sintetizados.
- **Flexible o elástica.** Opuesta a la anterior, con movilidad en cualquier dirección del espacio.
- **Dinámica.** Combinación de las dos precedentes. Permite micromovimientos pero sólo en una dirección, provocando una compresión entre los fragmentos.

Se ha de tener claro que el hueso es un material viscoelástico, de fibras colágenas y mineral óseo, que sirve como estructura de soporte para la transmisión de las cargas. Con la osteosíntesis trataremos de reconstruir las tres características.

### 1.3.3 La osteointegración

La osteointegración se define como un anclaje directo al hueso a un cuerpo implantado que puede proporcionar una base de soporte para una prótesis y posee la capacidad de transmitir fuerzas oclusales directamente al hueso [66]. Esto significa que el implante debe realizarse con material inerte para permanecer en contacto directo con el tejido óseo, sin la interposición de tejido blando.

El término osteointegración [67] consta de «os», que significa “hueso” en latín, y de “integración”, palabra derivada de la misma lengua que significa “estar combinado en un todo completo”. El concepto de osteointegración fue desarrollado, y en su término acuñado, por el doctor Per-Ingvar Brånemark, profesor en el Instituto de Biotecnología Aplicada de la Universidad de Goteborg, Suecia. Descubrió un anclaje óseo directo y fuerte de una cámara de titanio que estaba utilizando mientras estudiaba la microcirculación en mecanismos de reparación ósea. La cámara de titanio

fue introducida quirúrgicamente en la tibia de un conejo. Gracias a la información adicional que reunió en este estudio, descubrió que el titanio era el mejor material para el reemplazo artificial de la raíz.

Ya hace más de 30 años que se reconoció que si un material con una superficie porosa era situado en contacto con el hueso, entonces, bajo las adecuadas circunstancias, el hueso podía crecer dentro de la superficie para producir un enlace a través de un encaje mecánico.

La mayoría de las prótesis se adhieren al hueso mediante el uso de un cemento acrílico. Este tipo de prótesis más actuales aprovechan que el crecimiento del hueso para que pueda penetrar en superficies porosas y obtener una osteointegración adecuada. Es decir que se fabrica una prótesis con recubrimiento poroso o rugoso, al que el hueso se une porque penetra el recubrimiento y queda unido a él. Este tipo de prótesis es el más adecuado para pacientes jóvenes o de vida activa.

#### **1.3.4 Esfuerzos y cargas**

El hueso está sometido a un proceso de remodelación permanente, que aporta tejido allí donde se necesita y lo retira de donde no, si por un esfuerzo excesivo sufre algún daño, el propio cuerpo procede a repararlo. En los metales no ocurre esto. Si se produce una fisura en la prótesis, el cuerpo no va a poder repararla y la fisura seguirá creciendo hasta la rotura de la prótesis. Por ello en las prótesis es necesario usar metales de alta resistencia.

Se debe pensar que en estas prótesis, los esfuerzos en actividades normales, caminar o subir escaleras, supera cuatro veces el peso corporal del individuo implantado y en algunos casos 10 veces (por ejemplo ante un tropezón). Quiere decir que los esfuerzos sobre la prótesis en una persona de 80 Kg pueden llegar a 800 Kg.

#### **1.3.5 Efectos nocivos**

Los líquidos del organismo son muy corrosivos y la corrosión del implante presenta dos inconvenientes, el primero es que esa corrosión debilita la pieza y el segundo es que el metal disuelto puede ser perjudicial para el organismo. Así, por ejemplo, se considera que el níquel es cancerígeno.

Los materiales que resisten la corrosión, más usados en prótesis, son las aleaciones de cobalto-cromo-molibdeno y las de titanio-aluminio-vanadio. Los aceros inoxidables fueron usados en las primeras prótesis de cadera, pero actualmente su uso se encuentra muy restringido en los países del primer mundo, debido a que se corroen más que las aleaciones de cobalto o de titanio y a su contenido en níquel.

El titanio comercialmente puro posee una capa de óxido específica que no debe entrar en contacto con otras superficies del metal. Dicha capa consta de  $TiO$ ,  $TiO_2$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $Ti_3O_4$ . La capa de óxido se contamina cuando entra en contacto con un metal distinto, proteína o lípido. El área contaminada cambia la composición de la capa de óxido y a eso le sigue una reacción inflamatoria que tiene como resultado una formación de tejido de granulación, similar al proceso de organización.

### 1.3.6 Factores clave para la osteointegración

El primero de los factores clave para una osteointegración exitosa, hace referencia a las características del material.

La fijación Brånemark está hecha de Titanio comercialmente puro, que consta de de 99.5% Ti, 0.5% Fe, 0.03% N, 0.01% C y otros en una cantidad de 0.06%. Cuando la fijación de Ti entra en contacto con la atmósfera, se forma inmediatamente una capa de óxido de grosor 50-100 Å. Cuando la fijación al hueso ha sanado adecuadamente, la capa de óxido se rodea de una capa de glicoproteína y, después, de una capa calcificada.

Antes de insertar la fijación en el hueso, la superficie de fijación de Ti debe mantenerse esterilizada y evitarse estrictamente todo contacto con otro metal o sustancia proteínica. En la Figura 21, se observan los componentes del sistema Brånemark, de abajo arriba tenemos: fijación, que es el componente fijado quirúrgicamente a la mandíbula; el tornillo de cobertura, que se enrosca en la parte superior de la fijación para evitar el crecimiento hacia debajo del tejido blando y dura dentro de la parte interna roscada; el pilar, que es el componente que se conecta a través de la mucosa, utilizando el tornillo de fijación que es el que aparece a continuación; el cilindro de oro, parte integrante de la prótesis final, se conecta al pilar con el tornillo de oro.



Figura 21. Componentes sistema Branemark.

El segundo factor se refiere al diseño de la fijación. Éste tiene una superficie roscada y se inserta en el emplazamiento óseo preparado, que también posee la misma superficie. Las roscas crean un área de superficie mayor, pero también ayudan a equilibrar la distribución de fuerzas alrededor del tejido óseo. Un encaje de precisión en el hueso vital es un elemento fundamental para la osteointegración.

El tercer factor se refiere a la prevención de la generación excesiva de calor durante los procedimientos de taladrado del hueso. Éste no debería calentarse por encima de los 43°C para mantener su vitalidad, ya que al superar esta temperatura, la fosfatasa alcalina comienza a descomponerse; una generación ideal de calor no debería sobrepasar los 39°C.

Un cuarto factor hace referencia a la necesidad de mantener las fijaciones dentro del hueso, sin fuerzas oclusales ni cargas encima de las fijaciones.

### 1.3.7 Interfase hueso-implante: Biología del hueso

Antes de discutir la teoría de la osteointegración, es esencial la comprensión exhaustiva de la biología básica del hueso. Éste se clasifica como hueso compacto (hueso cortical) o hueso esponjoso (hueso canceloso).

El primero consta de láminas o capas de células y de una matriz formada por componentes orgánicos e inorgánicos. Las células presentes se denominan osteocitos; están situadas en lagunas y tienen procesos celulares para la difusión de nutrientes dentro de pequeños canales o canalículos.

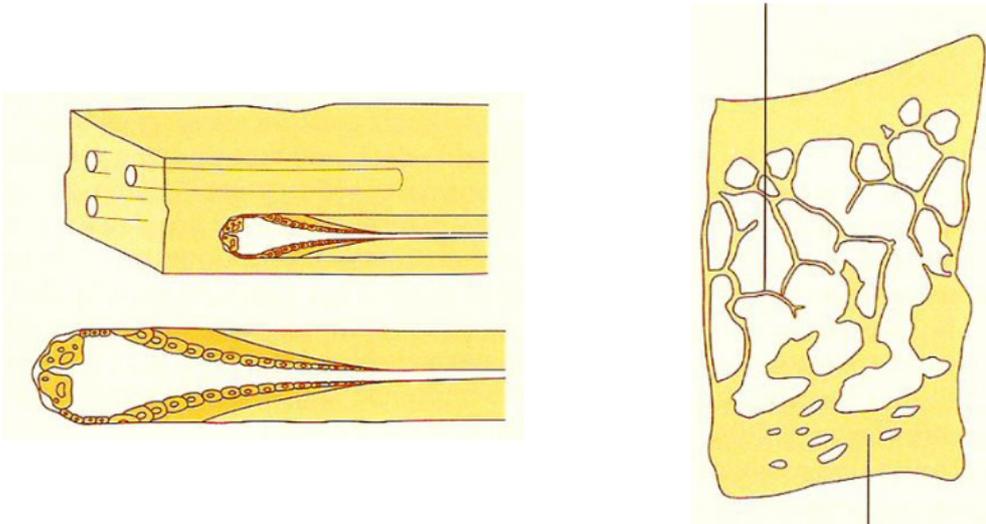
El componente de matriz u osteoide representa, aproximadamente, un 40% de peso y está formado por colágeno del tipo I, glicosaminoglicanos y proteína adhesiva, osteonectina. El componente inorgánico constituye, aproximadamente también, un 40% del peso y consta de hidroxapatita, el cristal apatito de calcio y fosfato.

El hueso compacto tiene láminas circunferenciales exteriores e interiores, láminas haversianas y láminas intersticiales, que contribuyen a la dureza y densidad de este hueso. El hueso compacto está cubierto de periostio y posee fibras de colágeno, osteoblastos y osteoclastos. El periostio está fuertemente unido a la superficie del hueso con fibras de Sharpey y sirve de protección para el mismo [68].

Los osteoblastos y osteoclastos de periostio participan en el remodelado, la resorción y la aposición del hueso. En el interior del hueso compacto, el hueso esponjoso tiene una red tridimensional denominada trabéculas óseas. La arquitectura del hueso esponjoso es cavernosa y menos densa, de modo que la dureza es menor cuando se compara con el hueso compacto.

La configuración de las trabéculas óseas crea una gran área de superficie destinada a la abundancia de osteoblastos y osteoclastos, los cuales están asociados a la formación y resorción ósea. Grandes vasos sanguíneos atraviesan las trabéculas óseas.

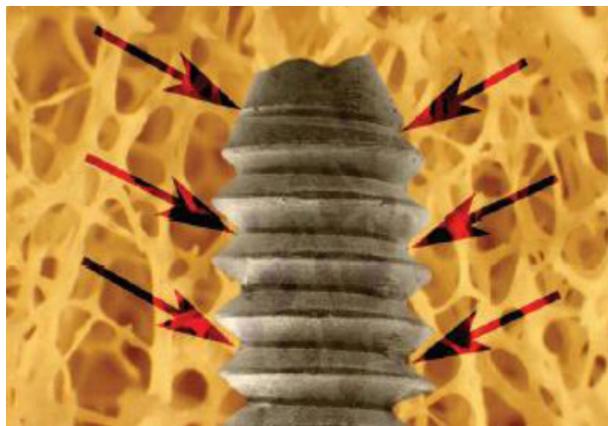
El hueso esponjoso, de menor densidad y dureza, no es una base estable para la fijación primaria. Únicamente el hueso compacto puede proporcionar una base estable para dicha fijación. En la Figura 22, se observa la estructura del hueso. El hueso cortical tiene un sistema haversiano intrincado y una estructura más dura en comparación con el hueso esponjoso, cuya estructura es porosa.



**Figura 22. Estructura del hueso.**

Cuando la sanación del hueso progresa bien, las células óseas presentes en el hueso esponjoso, forman un hueso de alta densidad a lo largo de la superficie de fijación, proceso al que nos referimos como osteointegración.

En la Figura 23, se observa una representación del emplazamiento de un implante de tornillo roscado en un hueso trabecular.



**Figura 23. Representación del emplazamiento de un implante de tornillo roscado en un hueso trabecular.**

Aquí, el hueso trabecular ha sido dañado debido a la preparación del lugar para el implante lo cual le proporcionará un pequeño soporte.

### **1.3.8 Remodelación del hueso**

La osteointegración requiere de la formación del hueso nuevo alrededor de la fijación, un proceso que resulta de la remodelación en el interior del tejido óseo.

En el hueso esponjoso, con abundancia de osteoblastos y osteoclastos disponibles, la remodelación tiene lugar en las superficies de las trabéculas óseas.

Las fuerzas oclusales aplicadas al hueso esponjoso actúan como estímulo para el área de recipiente.

Esta estimulación hace que las células óseas se diferencien de los osteoclastos que participan en la resorción del hueso, mientras que el mismo estímulo hace que las células osteoprogenitoras se diferencian en los osteoblastos que participan en la formación de hueso.

### **1.3.9 Interfase hueso implante**

La osteointegración fue definida por la Academia Americana de Odontología de Implantes en 1986 como “contacto que se establece sin interfase de tejido no óseo entre el hueso remodelado normal y un implante que ocasiona una transferencia sostenida y la distribución de la carga desde el implante hacia dentro del tejido óseo”.

Haciendo notar que el Titanio es excepcionalmente resistente a la corrosión en los tejidos y que la respuesta del tejido es usualmente mínima, el grupo Brånemark estudió la respuesta del hueso al Titanio en espera de que se pudiera conseguir una aposición directa del hueso.

Existen dos teorías básicas en lo que se refiere a la interfase hueso-implante: una es la de integración fibro-ósea, apoyada por Linkow, James y Weiss, y la otra teoría es la osteointegración, apoyada por Brånemark [69].

La integración fibroósea hace referencia al tejido conectivo formado por fibras de colágeno bien organizadas, presentes entre el implante y el hueso. En esta teoría, las fibras de colágeno funcionan de manera similar a las fibras de Sharpey en la dentición natural. Las fibras afectan a la remodelación del hueso, donde se crea una tensión bajo condiciones óptimas de carga. Las fibras de colágeno situadas alrededor del implante están dispuestas de manera distinta a las fibras de los ligamentos periodontales de los dientes naturales. Dichas fibras están dispuestas de manera irregular, paralelas al cuerpo del implante.

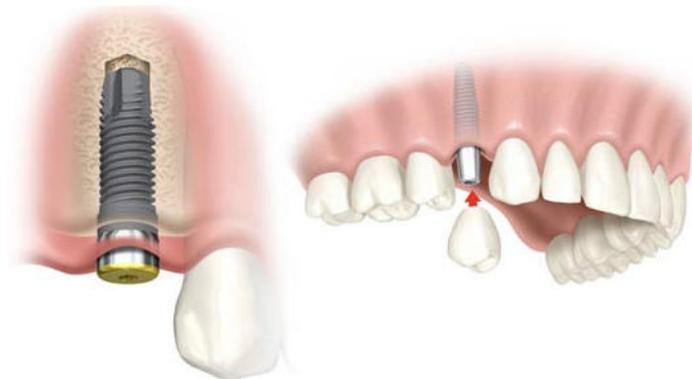
Cuando aplicamos fuerzas, éstas no se transmiten a través de las fibras como ocurre en la dentición natural.

No hay fibras de Sharpey presentes entre el hueso y el implante, por lo que resulta difícil transmitir las cargas. Por tanto, no podemos esperar que en la fibrointegración se produzca una remodelación del hueso.

El tejido conectivo fibroso se interpone entre el implante y el hueso; dicho tejido no actúa como absorbente de choques ni tampoco se parece al ligamento periodontal.

Este tejido conectivo no mineralizado es el resultado de una inflamación local con tendencia a proliferar, aumentando gradualmente la movilidad del implante [70].

Hay abundancia de evidencias que indican que, bajo las condiciones apropiadas, se puede conseguir una buena aposición del hueso-implante con una adecuada estabilidad, como se observa en la Figura 24:



**Figura 24. Implante dental.**

La interfase de hueso a implante no tiene tejido fibroso interpuesto, es un contacto directo entre el hueso y el implante.

Se forma hueso cortical alrededor de la superficie del implante; dicha formación se equilibra con las fuerzas oclusales.

Por ejemplo, Johansson y Albrektsson realizaron en 1987 un estudio sobre la respuesta del hueso a implantes de Titanio injertados en el hueso de un conejo.

Al nivel de resolución del microscopio óptico, la cantidad de hueso presente en la interfase se incrementó pasado un año de la post implantación, con un recubrimiento óseo aproximado del 85% de la interfase. El par necesario para extraerlo se incrementó durante este periodo.

Estudios clínicos, en los cuales los implantes dentales han sido evaluados durante su uso y recuperación, indican que un alto grado de contacto hueso-metal es conseguido también en los humanos.

En la primera discusión del concepto de osteointegración, se dijo que el titanio es un material especial que es capaz de facilitar el enlace con el hueso, donde las características específicas de la capa de óxido superficial fueron conducentes para la adsorción de glicoproteínas en la superficie y la subsiguiente mineralización de esta capa.

Por tanto, con un implante de titanio, injertado cuidadosamente en el hueso, se formará un nuevo hueso para cubrir la mayor parte de la interfase hueso-implante, sin la intervención de una capa de tejido blando; las características no irritantes e inertes del titanio proporcionan las bases para esta reacción.

Señalar, que entre otros factores que afectan a una osteointegración exitosa, se incluye la contaminación de la capa de óxido del implante, y como ya se comentó anteriormente, el mal control de la temperatura durante los procedimientos de taladrado.

La contaminación de la capa de óxido puede inhibir la osteointegración. El titanio comercialmente puro posee una capa de óxido específica que no debe entrar en contacto con otras superficies de metal. Dicha capa consta de  $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_4$ , y puede atraer y rodear biomoléculas [71]. La capa de óxido se contamina cuando entra en contacto con un metal distinto, proteína o lípido[72]. El área contaminada cambia la composición de la capa de óxido, y a eso le sigue una reacción inflamatoria que tiene como resultado una formación de tejido de granulación, similar al proceso de organización, como se observa en la Figura 25.



**Figura 25. Microfotografía realizada con microscopio electrónico de barrido de mini implantes retirados del fémur de una rata.**

Hay bastantes estudios que indican que la biocompatibilidad general de la aleación Ti6Al4V es equivalente a la del metal comercialmente puro.

El grupo Brånemark ha mantenido consistentemente la opinión de que la respuesta del hueso a la aleación es inferior que al metal puro.

### **1.3.10 Superficies porosas**

Ya hace más de 30 años que se reconoció que si un material con una superficie porosa era situado en contacto con hueso, entonces, bajo las adecuadas circunstancias, el hueso podía crecer dentro de la superficie para producir un enlace a través de un encaje mecánico.

También quedó fuera de duda, en las primeras etapas, que este proceso podría ser logrado ya sea con metales, cerámicas o polímeros y que los criterios fundamentales para el crecimiento óseo dentro del material eran las características geométricas de esta porosidad. Si el material en cuestión no era claramente degradable y citotóxico, podría esperarse crecimiento óseo hacia dentro del material, si las porosidades (es decir, la mínima interconexión entre los poros) eran del orden de las 100  $\mu\text{m}$  o por encima.

Para porosidades comprendidas entre los 50 y los 100  $\mu\text{m}$  se producía el crecimiento de tejido oseoide, tejido parcialmente mineralizado, pero no estructuralmente en forma de hueso, mientras que para menores tamaños de poro, sólo se formaría tejido blando.

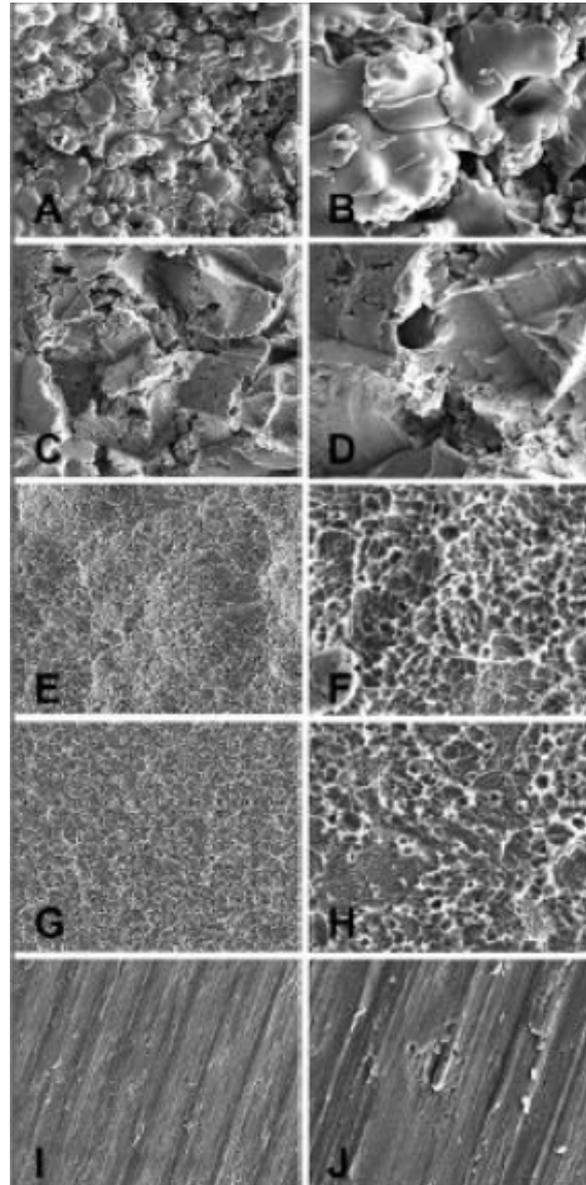
En orden a conseguir la estabilidad, no es necesario tener crecimiento de hueso dentro de la totalidad de la estructura porosa, ya que la resistencia de adhesión se derivará de la resistencia del trabéculo que entra en la primera capa de porosidad, y efectivamente el efecto de debilitamiento general de la porosidad sobre el substrato sugiere que una capa porosa de entre 200-500  $\mu\text{m}$  puede ser suficiente para optimizar su funcionamiento.

Bajo estas condiciones, y con un tamaño de poro en el rango de los 50-300  $\mu\text{m}$ , se puede conseguir un máximo de resistencia a la cortadura en la interfase dentro de las siguientes 12 semanas.

El método de producción de la capa porosa es ciertamente importante, pero no parece tener influencia de por sí en el crecimiento óseo sobre la superficie porosa.

El sinterizado de alta temperatura de partículas metálicas, alambres y fibras, ha sido utilizado para conseguir recubrimientos porosos en las superficies, ocasionando una estructura porosa interconectada y tridimensional regular con una porosidad de hasta el 50%.

Muchos sistemas de implantes dentales emplean actualmente superficies porosas, y la deposición por plasma de titanio es claramente la favorita.



**Figura 26. Microfotografías de la superficie de Ti Cp que ha recibido diferentes tratamientos.**

En la Figura 26, se muestran las microfotografías de la superficie de Ti comercialmente puro que ha recibido diferentes tratamientos. A y B corresponden a un tratamiento de deposición por plasma; C y D corresponden a un “chorreado” con partículas; E y F es la superficie obtenida con un chorreado y un doble ataque ácido; G y H se corresponden a un doble ataque ácido y por último la I y la J representan la superficie para el Ti cp maquinado (torneado). Anchura del campo para (A, C, E, G, I): 234  $\mu\text{m}$ ; (B, D, F, H, J): 58  $\mu\text{m}$ .

Existe poco interés en los polímeros porosos debido a sus limitadas propiedades mecánicas. Más recientemente, ha surgido un considerable interés en las técnicas de deposición por plasma.

Las dos técnicas comentadas, sinterizado y deposición por plasma, dan como resultado capas que van desde los 500 a los 100  $\mu\text{m}$  de espesor, pero las técnicas por plasma presentan mayores dificultades de control y no conducen a una porosidad interconectada regular.

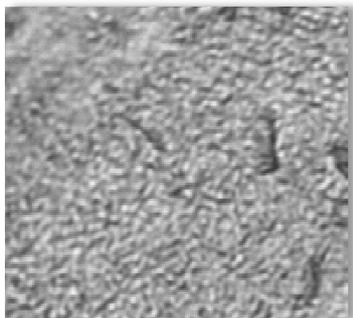
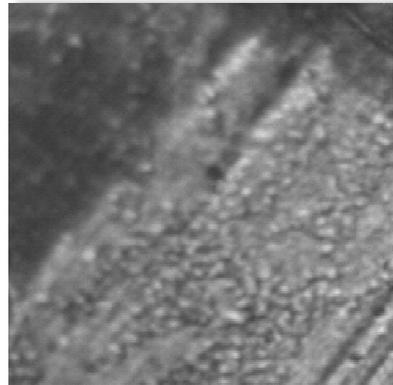
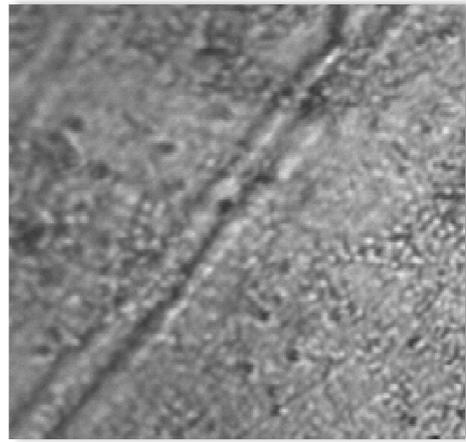
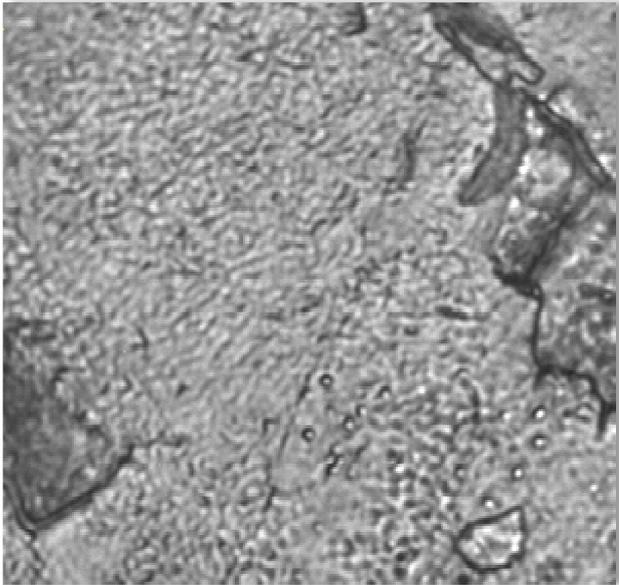
Las dos técnicas comentadas, sinterizado y deposición por plasma, dan como resultado capas que van desde los 500 a los 100  $\mu\text{m}$  de espesor, pero las técnicas por plasma presentan mayores dificultades de control y no conduce a una porosidad interconectada regular.

Cualquiera que haya sido la técnica empleada, se ha de prestar especial atención a la integridad de la capa porosa, y cualquier debilitamiento partícula-partícula o en las interfaces capa porosa-substrato, que pueden poner seriamente en peligro la integridad del dispositivo.

También hay que prestar atención al posible incremento en la corrosión de las superficies porosas, debido tanto al incremento del área superficial como a los efectos de corrosión en hendiduras.



# CAPÍTULO 2



Comportamiento de la corrosión de diferentes aleaciones de titanio y tantalio en contacto con fluidos fisiológicos.

# CAPÍTULO 2

## Parte experimental

### 2.1 *Materiales*

#### 2.1.1 Tantalio

##### 2.1.1.1 Introducción

El tantalio es un elemento químico con número atómico 73 situado en el grupo 5 de la tabla periódica de los elementos. Su símbolo es Ta. Se trata de un metal de transición raro, azul grisáceo, duro, presenta brillo metálico y resiste muy bien la corrosión [73].

Se encuentra en el mineral tantalita. Fisiológicamente su comportamiento es inerte, por lo que, entre sus variadas aplicaciones, se puede emplear para la fabricación de instrumentos quirúrgicos y en implantes.

Manifiesta un alto comportamiento inerte frente al ataque con ácidos, excepto al ácido fluorhídrico. Por otro lado, se oxida con mucha lentitud en soluciones alcalinas. Los halógenos (halogenuros) y el oxígeno reaccionan con él en caliente, para formar haluros y óxido correspondientes, con estado de oxidación V. A temperatura elevada absorbe hidrógeno y se combina con el nitrógeno, el fósforo, el arsénico, el antimonio, el silicio, el carbono y el boro. El tantalio forma también

compuestos por reacción directa con el azufre, el selenio y el telurio, a temperaturas elevadas [74].

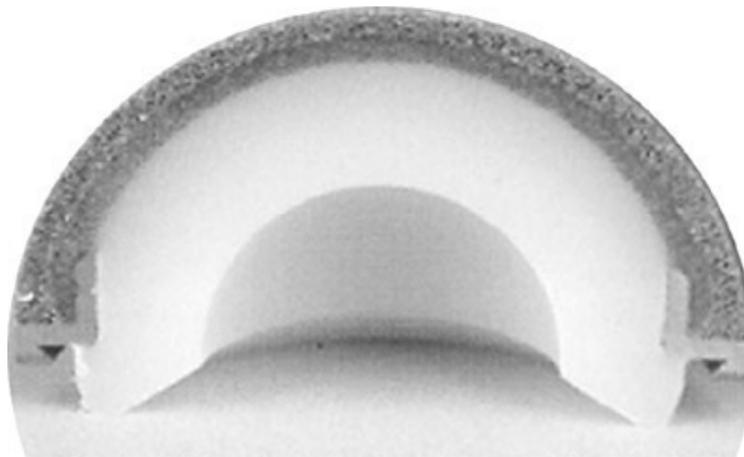


Figura 27. Implante de tantalio poroso [75].

### 2.1.1.2 Propiedades del tantalio

El tantalio presenta una superficie muy porosa (Figura 27), de alrededor de un 80%, motivo por el cual se asemeja a la estructura de un hueso esponjoso. Un implante de tantalio presenta la misma elasticidad que un peroné, pero ofrece una mayor resistencia [76].

La tabla siguiente muestra sus propiedades físicas fundamentales:

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL TANTALIO	
PROPIEDAD	VALOR
Número atómico	73
Peso atómico	180,948 g/mol
Volumen atómico	10,90 cm <sup>3</sup> /mol
Radio covalente	138 pm
Primer potencial de ionización	761 kJ/mol
Punto de fusión	3017 °C
Punto de ebullición	5458 °C
Estructura cristalina	Cúbica, centrada en el cuerpo
Densidad	16.65 g/cm <sup>3</sup>
Conductividad térmica	57,5 W/(m·K)
Conductividad eléctrica	7,61 × 10 <sup>6</sup> m <sup>-1</sup> ·Ω <sup>-1</sup>
Resistividad eléctrica	1,3 × 10 <sup>-7</sup> Ωm

Tabla 7. Propiedades del tantalio [77].

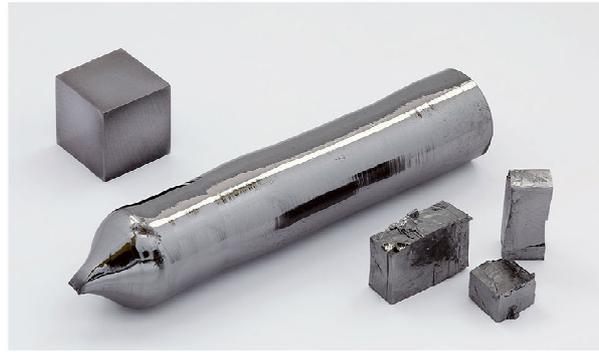


Figura 28. Cristal simple de tantalio de alta pureza. [78]

### 2.1.1.3 Estructura de los implantes de tantalio

Los implantes de tantalio tienen una estructura porosa, con el fin de conseguir que el hueso neoformado crezca dentro de estos microporos (Figura 29), el material poroso está compuesto por un 90% de tantalio y un 10% de carbono vítreo [79].

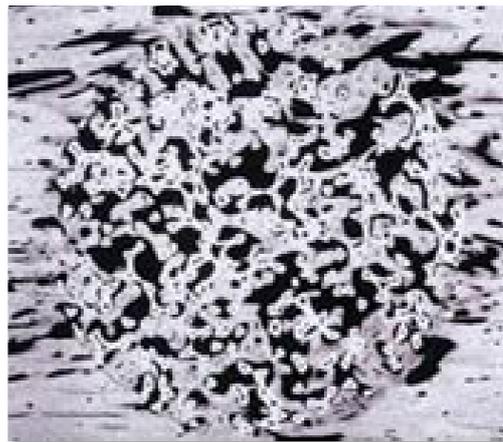


Figura 29. Superficie de implante de tantalio tras 8 semanas de implantado [37].

La fabricación del tantalio poroso comienza con la pirólisis de un polímero precursor de forma esponjosa obtenido, de un esqueleto reticulado de aspecto vítreo, de carbón de baja densidad, repleto de poros de forma dodecaédrica, interconectados con pequeños portales abiertos. [80][81]

El tantalio comercial es depositado en este esqueleto de carbón, mediante una deposición e infiltración usando vapor químico (CVD/CVI) para crear una construcción porosa de biomaterial. Debido a la orientación y a deposición cristalográfica del tantalio, se produce una superficie con distinta microtextura. Las delgadas capas CVD/CVI de 10 a 100  $\mu\text{m}$  [82], pueden impartir altas propiedades

mecánicas, debido a que el depósito de tantalio en la superficie es 100% denso, con tamaño de grano de entre 1 a 5  $\mu\text{m}$ , e impurezas de menos del 0,05%. El espesor habitual de la cubierta de tantalio es aproximadamente de 50  $\mu\text{m}$ . Un incremento en el espesor de la capa de tantalio depositada, podría afectar el tamaño del poro y por tanto las propiedades mecánicas [83].

Cuando se prepara como metal trabecular, su porosidad es del 80-85 %, y el tamaño medio de sus poros es de aproximadamente 500 micras, ver Figura 30. La estructura completa tiene un módulo elástico intermedio entre el hueso cortical y el hueso esponjoso. Por otro lado la estructura de tantalio que constituye los lados del dodecaedro, posee una superficie rugosa; en consecuencia ejerce fricción sobre el hueso, de forma significativamente mayor que otros implantes metálicos.

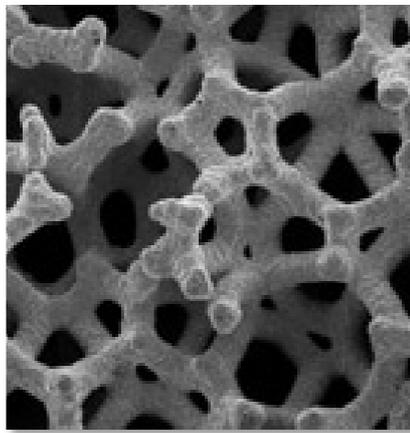


Figura 30. Detalle de la estructura trabecular [37].

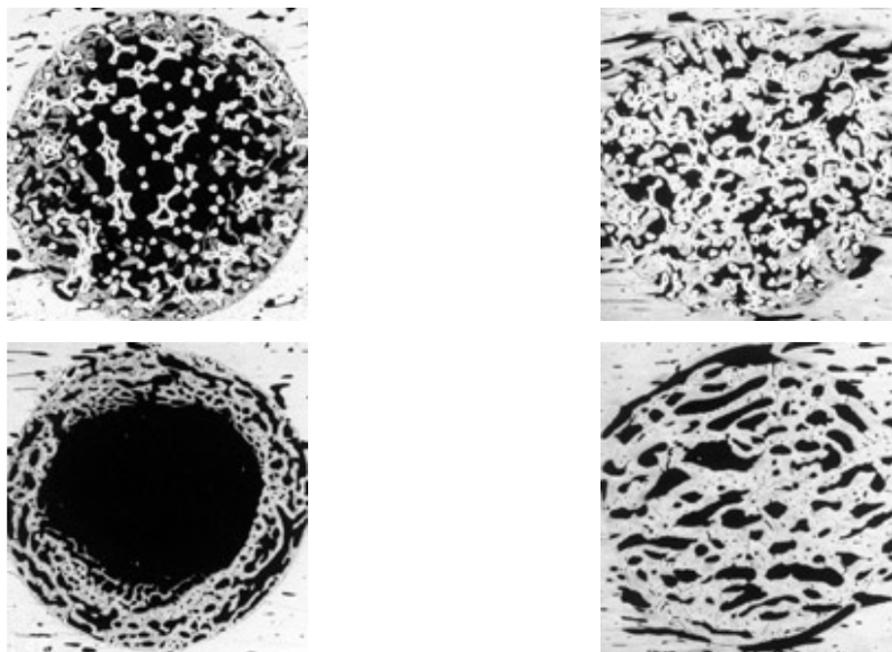
Es conocido que el metal trabecular es muy susceptible a la penetración [37], por el tejido óseo o blando. Se cree que este fenómeno se debe en parte a la estructura porosa y a la nanoestructura de los vástagos de tantalio del dodecaedro. Además, su comportamiento mecánico fisiológico asociado a su bajo módulo elástico, podría estimular la osteointegración mediante cargas sobre el hueso, por un mecanismo opuesto al de protección frente a la tensión. [84-85].

#### **2.1.1.4 Biomecánica de los implantes de tantalio**

La densidad es similar a la del hueso humano [86]. Diversos estudios al respecto señalan que este material tiene muchas propiedades mecánicas mejores que los otros materiales utilizados para esta aplicación biomédica. Las evaluaciones clínicas de las estructuras microporosas de tantalio33 indican un módulo de elasticidad

alrededor de 3 GPa, y se considera que las fuerzas compresivas y de estiramiento oscilan entre los 35 y los 40 MPa.

Por lo tanto el material está compuesto de un 80-85% de espacio vacío (el volumen de los poros) dependiendo del número de poros interconectados de forma continua (Figura 31). Cada poro o celda tiene forma de dodecaedro. El tamaño de las celdas está controlado por el sistema de fabricación siendo habitualmente entre 500-550 micras. El espesor de los soportes que definen las celdas dicta el porcentaje de vacío y la rigidez y solidez del material final. La solidez y la rigidez de la estructura porosa aumentan al disminuir la porosidad. Esto es típico de los materiales sólidos porosos e intenta semejarse al hueso esponjoso.



**Figura 31. Microfotografías histológicas de la oseointegración [37].**

La rigidez del tantalio poroso aumenta, cuando disminuye el tamaño del poro, y esta rigidez relacionada con el tamaño del poro ha de ser lo suficientemente fuerte para compensar las cargas fisiológicas.

Se están desarrollando diversas aplicaciones nuevas del metal trabecular para su uso en artroplastias de rodilla y de cadera. Puesto que la osteólisis es hoy en día una preocupación fundamental en lo que respecta a la duración a largo plazo de las artroplastias de cadera.

Existen varias razones para pensar que un diseño acetabular monobloque podría incrementar su duración. Es conocido el desgaste del revestimiento del polietileno debido a su movimiento ficcional con la copa acetabular, este fenómeno se citaba en el pasado como origen de los restos de desgaste responsables de la osteólisis, siendo la posibilidad de disponer de un componente acetabular monobloque muy ventajosa. Teniendo en cuenta, que la rigidez de este dispositivo sería notablemente menor, debido a la naturaleza porosa de la copa acetabular, se podría incluso mejorar la carga de la placa subcondral del acetábulo y minimizar así la pérdida de hueso secundaria a la protección central frente a la tensión [86].

## 2.1.2 Titanio

### 2.1.2.1 Introducción

Los biomateriales metálicos, incluyendo el acero inoxidable, aleaciones basadas en Co-Cr y titanio y sus aleaciones, son los más empleados en el campo médico, especialmente en los implantes ortopédicos, incluso en aquellas áreas expuestas a cargas importantes, caso de los implantes de cadera. Estos implantes son diseñados para poseer unas muy buenas características de tipo mecánico, físico, químico y biológico, como es el caso de tener un módulo de Young similar al que poseen los huesos humanos. Recientemente el titanio y sus aleaciones se han convertido en el biomaterial más atractivo, debido a su resistencia a la corrosión, biocompatibilidad, su gran fuerza específica, así como su bajo módulo elástico [87].

El titanio fue descubierto en 1791 por William Gregor, cuando estudiaba un metal gris plata que había encontrado. Poco después en 1795 un químico austriaco Martin Kalprotz le dio el nombre de titanio.

Es el noveno elemento más abundante de la corteza de la tierra. Virtualmente se encuentra en todas las rocas ígneas y sus sedimentos, así como muchos minerales, principalmente los que contienen hierro. El mineral más importante del que se extrae el titanio es el rutilio (óxido de titanio), muy abundante en áreas costeras. Matthew Hunter (1887) preparó por primera vez titanio puro calentando tetra cloruro de titanio ( $\text{TiCl}_4$ ) con sodio a 700-800°C en un reactor de acero. El titanio como metal no se usó fuera de laboratorio, hasta que en 1946 William Justin Kroll, desarrolló un

método para poder producirlo comercialmente, mediante reducción del  $TiCl_4$ , con magnesio, y este método, llamado método de Kroll, es el utilizado aun hoy en día. En este proceso el metal se mantiene constantemente en una atmosfera de gas inerte, como argón o helio, que inhibe su reacción, con cualquier otro elemento. Este fue el primer proceso que permitió la obtención de cantidades apreciables de titanio puro y es el método utilizado en la actualidad [88].

En los años cincuenta el Gobierno de los Estados Unidos potenció los estudios relativos al titanio y a sus aleaciones, ya que debido a sus excelentes propiedades, caracterizadas por una densidad reducida, una excelente relación resistencia mecánica/densidad y un buen comportamiento a altas temperaturas, las aleaciones de titanio constituyen un material muy útil en los campos de la industria aeroespacial y militar.

En la década de los 60, se amplió su uso a otras aplicaciones como la industria química, debido a su excelente resistencia a la corrosión [89].

Esta resistencia es causada por una capa de pasivado formada por los óxidos de titanio que se forman espontáneamente en su superficie al entrar en contacto con la atmósfera. [90-94].

Otras aplicaciones estudiadas del titanio y sus aleaciones son las aplicaciones estructurales en ambientes salinos por su resistencia a la corrosión y en el campo de los biomateriales gracias a su excelente biocompatibilidad.

### **2.1.2.2 Propiedades físicas del titanio**

El titanio es un metal de transición de color plateado grisáceo. Presenta un comportamiento paramagnético, al no imantarse. Se trata de un metal muy abundante en la naturaleza, reciclable y que forma aleaciones con otros metales para mejorar sus prestaciones mecánicas. Posee una alta resistencia a la oxidación y a la corrosión. De conductividad baja, no siendo buen conductor del calor, ni de la electricidad. Es refractario, mecanizado por el arranque de viruta, semejante al acero inoxidable. El titanio permite el fresado químico, es maleable permitiendo la producción de láminas muy delgadas. Gracias a su ductilidad permite la fabricación de alambre delgado. Dispone de una alta resistencia a la tracción, presenta gran tenacidad y permite la

fabricación de piezas por fundición y moldeo. Es un material soldable, permite varias clases de tratamientos tanto termoquímicos como de superficiales, puede mantener una alta memoria en su forma [95].

La resistencia a la corrosión que presenta es debida al fenómeno de pasivación que sufre (se forma un óxido que lo recubre). Es resistente a temperatura ambiente al ácido sulfúrico diluido y al ácido clorhídrico diluido, así como a otros ácidos orgánicos, también es resistente a las bases, incluso en caliente. Sin embargo se puede disolver en ácidos en caliente. A temperaturas elevadas puede reaccionar fácilmente con el nitrógeno, el oxígeno, el hidrógeno, el boro y otros no metales.

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL TITANIO	
PROPIEDAD	VALOR
Número atómico	22
Peso atómico	47.88 g/mol
Volumen atómico	10.6 cm <sup>3</sup> /mol
Radio covalente	1.32 pm
Primer potencial de ionización	6.83eV
Valencia	2, 3, 4
Punto de fusión	1670 °C
Punto de ebullición	3260 °C
Estructura cristalina	$\alpha$ (HCP) para $T < 882$ °C $\beta$ (BBC) para $T > 882$ °C
Parámetros de red cristalina	A: $a=0.295$ nm., $c=0.468$ nm. B: $a=0.332$ nm. (a 900 °C)
Temperatura de transición $\alpha$ - $\beta$	882 $\pm$ 2 °C
Densidad	Fase $\alpha$ (20 °C): 4.51g/cm <sup>3</sup> Fase $\beta$ (885 °C): 4.35g/cm <sup>3</sup>
Capacidad calórica	523 J/Kg °C
Conductividad térmica	17 W/(m·K)
Conductividad eléctrica	0.031m <sup>-1</sup> · $\Omega$ <sup>-1</sup>
Resistividad eléctrica	0.0026 $\Omega$ m

Tabla 8. Propiedades físicas del titanio. [96]

El titanio en estado puro, a temperatura ambiente, presenta una estructura cristalina hexagonal compacta (fase  $\alpha$ ), que sufre una transformación alotrópica a los 882 °C, pasando a una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (fase  $\beta$ ). Esta transformación ofrece la posibilidad de obtener aleaciones con estructuras tipo  $\alpha$ ,  $\alpha$ + $\beta$  o  $\beta$ , dependiendo de los elementos de aleación que estabilizan una u otra fase.

Los elementos que estabilizan la fase  $\alpha$ , incrementan la temperatura a la cual la fase  $\alpha$  es estable. Los elementos que estabilizan la fase  $\beta$  son los que permiten que ésta se estable a temperaturas menores de la temperatura de transformación o formar sistemas eutectoides con el titanio.

### 2.1.2.3 Corrosión del titanio

Las aleaciones de titanio forman espontáneamente una capa pasiva de óxido de titanio que es la responsable de su magnífica resistencia a la corrosión, esta capa está compuesta por óxidos amorfos de titanio desde  $Ti_2O$  hasta  $TiO_2$ , siendo su espesor variable entre 5 y 10 nm.

La capa de pasivación se forma de manera natural tras pocos milisegundos de contacto del titanio con un medio conteniendo oxígeno, aunque también se puede producir y hacer más espesa mediante tratamientos químicos y electroquímicos [97].

Los diagramas de Pourbaix, basados en datos termodinámicos así como los ensayos potenciodinámicos, es decir, la termodinámica y la cinética, demuestran que la capa protectora del Ti Cp, principalmente formada por  $TiO_2$  es resistente químicamente en el medio fisiológico, y se reemplaza espontáneamente si se desprende como consecuencia de la acción mecánica. De hecho, el rango de pasividad electroquímica es mucho más amplio que en la región de potenciales, a la cual se puede ver sometida en el medio fisiológico, también cubre un rango de estabilidad amplio a diferentes PH excepto en casos especiales donde se producen condiciones reductoras severas por la reacción de un medio altamente acidificado o fuertemente carente de oxígeno.

A pesar de las magníficas propiedades electroquímicas y resistencia a la corrosión del titanio para su uso como sustituto de tejidos duros, se han reportado problemas de carácter electroquímico asociado con procesos degradativos de ese metal [98]. Entre ellos encontramos la formación de pilas galvánicas por contacto eléctrico de implantes dentales de titanio con superestructuras de otro material. El aflojamiento de prótesis articulares cementadas puede ser debido a corrosión por aireación diferencial asistida por el desgaste y *fretting*, la citotoxicidad puede ser causada por la cesión desde el implante al tejido circundante, de partículas del metal  $TiO_2$  al huésped [99]. Así mismo la corrosión puede ser inducida bajo condiciones

bioquímicas específicas causadas por compuestos oxigenados que generan los macrófagos.

#### **2.1.2.4 Características de las aleaciones de titanio**

El titanio es un material de transición con una estructura electrónica incompleta que le permite formar soluciones sólidas con muchos elementos de sustitución con un tamaño atómico del orden de más o menos el 20% del tamaño atómico del titanio. En su forma original, el titanio tiene una temperatura de fusión elevada 1678° C con una estructura cristalográfica hexagonal compacta (HCP)  $\alpha$  hasta la transición en fase  $\beta$  a 882,5°C transformándose en una estructura centrada en el cuerpo (BCC)  $\beta$  por encima de esta temperatura.

Las aleaciones de titanio se clasifican de la manera siguiente:  $\alpha$ , casi- $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$ ,  $\beta$  metaestable, o  $\beta$  estable dependiendo de sus microestructuras a temperatura ambiente. Entonces, los elementos de aleación con el titanio se clasifican en tres grupos:  $\alpha$ -estabilizantes, Al, O, N, C;  $\beta$ -estabilizantes como Mo, V, Nb, Ta, Fe, W, Cr, Si, Ni, Co, Mn, H, y neutrales con Zr  $\alpha + \beta$ .

Las aleaciones de tipo  $\alpha$  tienen una menor resistencia a la corrosión y se utilizan en biomedicina de manera limitada por sus bajas resistencias a la temperatura ambiente. Las aleaciones  $\alpha + \beta$  tienen una mejor resistencia por la presencia de estas dos fases. Sus propiedades dependen de la composición, de la proporción relativa de cada fase, de los tratamientos térmicos y de los procesos termo-mecánicos.

Las aleaciones  $\alpha$  (estable o metaestable) son aleaciones de titanio de alta resistencia, de buena deformidad y de endurecimiento elevado. Las aleaciones  $\beta$  tienen también la posibilidad única de combinar un módulo elástico bajo y una buena resistencia a la corrosión. Una aleación  $\beta$  se define químicamente como una aleación con una composición por encima del  $\beta_c$  (ver Figura siguiente) o sea, de conteniendo bastante  $\beta$  estabilizante para obtener una fase 100%  $\beta$  después de un temple por el encima de la línea de  $\beta$  transición. Sin embargo estas aleaciones pueden ser de fase  $\alpha+\beta$  con una fase  $\beta$  metaestable y con la posibilidad de precipitar una segunda fase mediante un envejecimiento. Las aleaciones con una cantidad elevada de  $\beta$  estabilizante, por encima de  $\beta_s$ , están consideradas como aleaciones  $\beta$  estables en las cuales no hay precipitación durante un tratamiento térmico de alta duración. Las

variantes de procesamiento base de titanio, permiten controlar la microestructura, y entonces optimizar las aleaciones, así como la ductilidad, la resistencia, la resistencia a la fatiga etc. A parte de la fase  $\alpha$ , se pueden observar también precipitaciones de la fase  $\beta$  y compuestos intermetálicos dependiendo de la composición, tratamientos térmicos, procesamiento y condiciones en servicio, ver Figura 32.

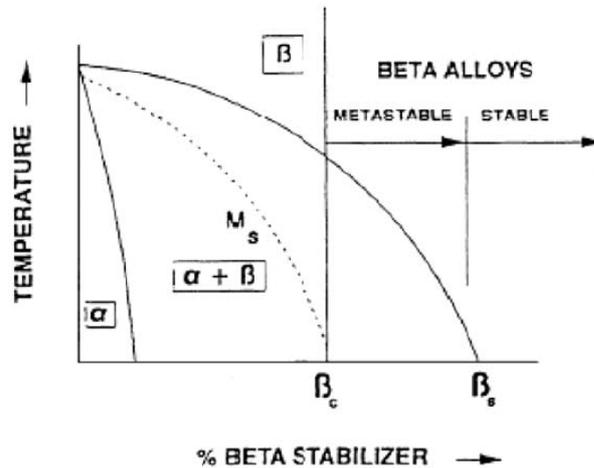


Figura 32. Aleaciones del titanio.

Estudios sobre el comportamiento biológico de los elementos metálicos, ha mostrado que las composiciones de los biomateriales deben ser muy precisas para minimizar las reacciones indeseables del organismo. Las reacciones locales indeseables, así como las reacciones alérgicas por causa de elementos metálicos, son debidas a la liberación de iones metálicos del implante. Esta liberación de iones depende de la velocidad de corrosión de la aleación y de la solubilidad de los primeros productos formados por esta corrosión. En un ensayo de corrosión en vivo, Steinneman concluyó que los elementos V, Ni, Co, son elementos tóxicos (cuando no son utilizados en aleaciones) mientras que el Ti y sus aleaciones, aceros inoxidable, aleaciones Co, Cr, Mo, Ni y Ta, Cr, Nb, y Pt son materiales resistentes con respecto a las velocidades de corrosión. Ti y algunas de sus aleaciones, Ta, Nb y Zr producen esencialmente ácidos insolubles, siendo los más adecuados para aplicaciones biomédicas.

Finalmente Zr y Nb presentan un pasividad ideal con una capa protectora estable, resistente químicamente, y velocidades de disolución en sus capas mínimas, de este hecho Zr y Nb contribuyen a formar espontáneamente una capa de pasivación altamente protectora en las aleaciones de titanio y no son liberados, como el Al o V en el medio los iones disueltos sino que son más bien incorporados a la película de pasivación. Entonces podemos concluir que los elementos Nb, y Zr son elementos

adecuados, tanto frente a las posibilidades microestructurales como por sus buenas propiedades de biocompatibilidad para alearlos con titanio con objeto de elaborar materiales óptimos para aplicaciones biomédicas.

El titanio el único metal ligero que presenta dimorfismo, ya que en estado puro su estructura compacta hexagonal (fase  $\alpha$ ) presenta una transformación alotrópica a 882<sup>o</sup> C, pasando a una micro estructura cúbica centrada en el cuerpo (fase  $\beta$ ). En equilibrio la estructura  $\beta$  es inestable a temperaturas menores de 882<sup>o</sup> C descomponiéndose de nuevo en fase  $\alpha$  al enfriar el titanio por debajo de la temperatura de transición, esa transformación ofrece la posibilidad de obtener aleaciones con micro estructuras de tipo  $\alpha$ ,  $\beta$  ó  $\alpha/\beta$  dependiendo de los elementos aleantes que estabilizan una u otra fase. Según la capacidad de los aleantes de estabilizar la fase  $\alpha$  o  $\beta$ , se definen tres tipos de aleaciones de titanio: Las aleaciones tipo  $\alpha$ , aleaciones tipo  $\alpha/\beta$  y aleaciones  $\beta$ . Las aleaciones tipo  $\alpha/\beta$  se suelen clasificar a su vez en casi  $\alpha$  cuando tienen una estructura esencialmente  $\alpha$  a temperatura ambiente, y casi  $\beta$  cuando la estructura a temperatura ambiente es mayoritariamente  $\beta$ . La manipulación de estas variaciones cristalográficas mediante adición de aleantes y procesos termo mecánicos da lugar a un amplio rango de aleaciones y propiedades.

### **2.1.3 Aleaciones de titanio y tantalio estudiadas**

Investigaciones recientes indican que las aleaciones de titanio y tantalio son candidatas perfectas para aplicaciones biomédicas, gracias a sus excelentes propiedades mecánicas, incluso mejores que las del titanio puro y del Ti-6Al-4V. Su bajo módulo elástico y su resistencia las hacen perfectas para la construcción de implantes [100-101].

La excelente resistencia a la corrosión que presentan, previniendo contra la degradación metálica de los materiales en el interior del cuerpo humano en los fluidos biológicos, así como su biocompatibilidad, mostrando la ausencia de reacciones alérgicas o tóxicas, son cruciales para su uso en medicina.

La gran resistencia a la corrosión del titanio y del tantalio puro ha sido estudiada y corroborada por varios estudios [44, 102-107].

En esta tesis se mostrarán los resultados obtenidos para tres aleaciones Ti-5Ta, Ti-15Ta y Ti-25Ta. De acuerdo a estudios anteriores con este tipo de aleaciones, el incremento de tantalio en la aleación incrementará la resistencia a la corrosión [108]. Esto es debido a la mayor estabilidad que ofrece la capa pasiva que se forma en estas aleaciones, compuesta por  $Ta_2O_5$ , que fortalece la capa protectora de  $TiO_2$ .

Investigaciones previas han indicado que las aleaciones de Ti-Ta son unas buenas candidatas para satisfacer las necesidades de las aplicaciones biomédicas, debido a su mejor comportamiento biomecánico, mejor que el de las aleaciones más empleadas, el Ti Cp y Ti-6Al-4V [109-110].

Debido fundamentalmente a su bajo módulo y su alto ratio módulo resistencia. Como es sabido, es necesario disponer de una excelente resistencia a la corrosión a fin de minimizar la degradación de los biomateriales debido a la acción de los fluidos fisiológicos presentes en el cuerpo humano, evitando de esta forma cualquier reacción tóxica o alérgica. Varios investigadores han evaluado y reconocido la alta resistencia a la corrosión del titanio y el tantalio puro [111-116].

## **2.1.4 Síntesis de la aleación de TiTa**

### **2.1.4.1 Presentación del horno de fusión utilizado para la síntesis de aleación TiTa**

El horno empleado ha sido un Five Celes con una potencia de 25kW., con el podemos realizar la fusión de 30 cc. La principal ventaja de este horno es que nos permite fundir a temperaturas superiores a los 2000° C, por lo que es ideal para fundir metales con un alto punto de fusión. La fusión puede realizarse en vacío o en una atmósfera controlada de argón.

En la Figura siguiente se muestra el horno empleado para elaborar las aleaciones de TiTa estudiadas en esta tesis.



**Figura 33. Horno empleado en la síntesis de las aleaciones.**

Como se ha mencionado, la ventaja fundamental de este horno es que se pueden fundir metales con alto punto de fusión, creando aleaciones con composición uniforme, tras sufrir el fuerte efecto de la agitación de la masa fundida debido a las fuerzas electromagnéticas, permitiendo que la fundición de metales se realice sin contaminación. Las operaciones de fusión y colada pueden ser en vacío o en atmósfera de gas inerte para evitar la reacción con el oxígeno.

La temperatura alcanzada en el horno de crisol frío con levitación depende de las características físicas del material, tales como la resistividad eléctrica, viscosidad, peso específico y su homogeneidad.

El principio de la levitación y el calentamiento por inducción de flujo electromagnético de alta frecuencia es el concentrador. El concentrador de flujo tiene la forma de una taza con secciones independientes de materiales con agua. La forma de las copas permite obtener el calor necesario. El material fundido se puede obtener en forma de lingotes, pastillas, gránulos, etc.

#### **2.1.4.2 Flujo de la síntesis**

El flujo de la síntesis de la fusión comprende las siguientes operaciones:

- Preparación de los materiales, Ti y Ta con sus tamaños correspondientes.
- Limpieza de los materiales con un disolvente desengrasante orgánico y volátil, en nuestro caso, acetona.

- Determinación de la cantidad de cada elemento de acuerdo a la aleación a elaborar.
- Ventilación de instalación y obtención de una atmósfera controlada (Ar) en la cámara de fusión.
- Fundición y posterior extracción del lingote.

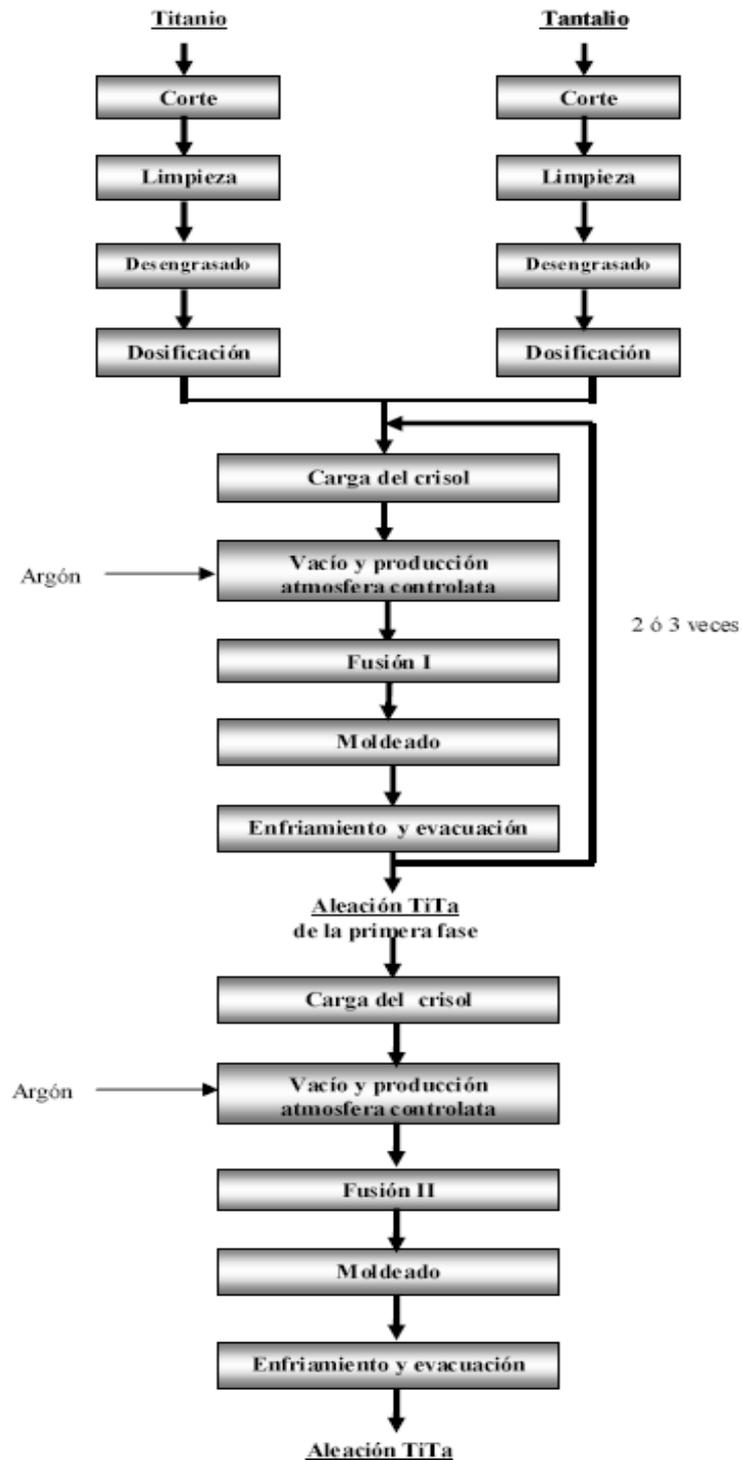


Figura 34. Diagrama de flujo de la síntesis de las aleaciones de TiTa estudiadas.

### 2.1.4.3 Cálculo de la composición de las aleaciones

Las aleaciones tienen la siguiente composición en masa:

Elemento	% en masa		
	Aleación I	Aleación II	Aleación III
Ti	95	85	75
Ta	5	15	25

Tabla 9. Composición de las aleaciones.

### 2.1.4.4 Materias primas empleadas

Dado que la finalidad de las aleaciones es su aplicación biomédica, se ha tenido especial cuidado en que la calidad de los materiales metálicos empleados en la síntesis sea la adecuada. Por otro lado, el contenido de impurezas, incluidos los gases, están estrictamente limitados (oxígeno, nitrógeno, hidrógeno), 0,2% de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 0,05% y H<sub>2</sub> 0,0125%.

Para obtener las aleaciones de TiTa en el horno de crisol de fusión en fría se han empleado:

- Titanio metálico con una composición de acuerdo con ASTM F 67, con un 0,20% Fe, N<sub>2</sub> 0,03%, 0,18% de O<sub>2</sub>, máximo de 0,015% de H<sub>2</sub>, 0,08% C, el resto de Ti.
- Tantalio metálico, 99,59% de la composición: 0,01% Fe, 0,05%, 0,02% Mo, 0,05% W, 0,01% de Ti, 0,01% Ni, 0,03 O<sub>2</sub>%, 0,01% de C, 0,0015% de H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 0,01%, 0,2% Nb, Ta el resto.

### 2.1.4.5 Preparación de las materias primas

La preparación de los materiales consistió en el corte de los metales en las dimensiones necesarias y su desengrasado. Los materiales fueron cortados con unas dimensiones de 10 x 5 x 5 mm.

Después del corte, la limpieza de los materiales se llevó a cabo mediante un baño de ultrasonidos y un proceso de desengrasado empleando un disolvente

orgánico volátil, acetona, a fin de eliminar cualquier rastro de grasa superficial que pudiese afectar la calidad del aire dentro del horno, así como a la calidad de la aleación del metal.

#### 2.1.4.6 Dosis

La composición química de la aleación resultante debe mantenerse dentro de los requisitos establecidos en implantología. Para ello se deben tener en cuenta las posibles pérdidas ocasionadas dentro del horno de fundición.

Tras realizar la aleación se ha verificado que las pérdidas debidas al horno de fusión son mínimas, resultando un rendimiento muy elevado, por ello no se han tenido en cuenta y no hubo que realizar corrección alguna.

Las cantidades de titanio y tantalio fueron medidas en sus dosis correctas empleando una balanza digital. En total se prepararon cuatro lotes, siendo su composición la mostrada en la tabla siguiente:

	Masa de los lotes (g)		
	Aleación I	Aleación II	Aleación III
Titanio	114	102	75
Tantalio	6	18	25
Total	120	120	100

Tabla 10. Masas de los lotes preparados.

#### 2.1.4.7 Carga del crisol de fusión

Las materias primas fueron introducidas en el crisol en el orden decreciente de punto de fusión, siguiendo el protocolo del fabricante del horno utilizado, por lo que el primero que se introdujo fue el tantalio y posteriormente el titanio.

#### 2.1.4.8 Ventilación y realización de la atmósfera controlada

Tras proceder a la carga de la planta, y realizar su cerramiento, se procedió a poner en funcionamiento la bomba de vacío primario, llegando a realizarse un vacío de hasta 10,2 mm Hg. Posteriormente se activó la bomba de difusión. Posteriormente se creó una atmósfera de argón, generando un vacío débil de 0,2-0,3 bar. La elección de

esta atmósfera se llevó a cabo a fin de evitar la mínima cantidad de titanio evaporado debido a las altas temperaturas a las que funde el tantalio.

#### 2.1.4.9 Fusión

La energía utilizada por el horno es de hasta 25 kW, potencia variable modificando los parámetros de salida de corriente intensidad: 78 A, tensión, : 500 V, y frecuencia: 100-400 kHz. La temperatura llegó a más de 2200° C, suficiente para la fusión de los componentes de la aleación.



Figura 35. Fusión de la aleación de TiTa.

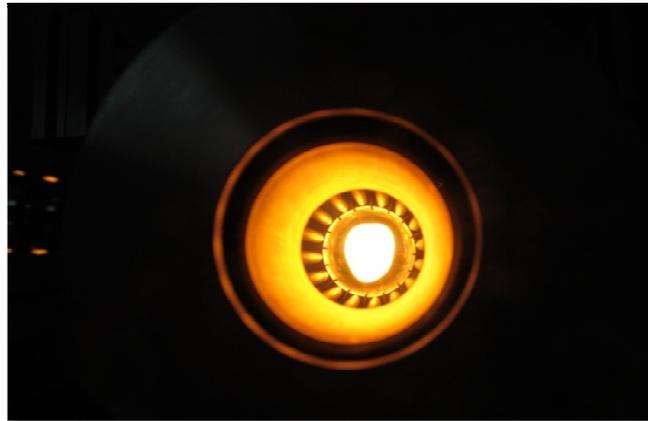


Figura 36. Fusión de la aleación de TiTa.

#### 2.1.4.10 Fundición

Después de la fusión, la aleación es lanzada a un molde. En éste permanece enfriándose gracias a un circuito de refrigeración de flujo de agua, y en él se mantuvo hasta su enfriamiento completo. Posteriormente se extrajeron los lingotes ya formados.

Posteriormente se procedió a realizar la segunda fase, realizando una nueva carga del crisol, generación de vacío y creación de una atmósfera de argón, así una segunda fusión, moldeado, enfriamiento y extracción. En la Figura mostrada a continuación se muestra los lingotes obtenidos mediante la fusión en horno de crisol frío. Las pérdidas materiales por haber realizado esta segunda fusión fueron insignificantes.



Figura 37. Lingotes de TiTa obtenidos con diámetro de 30mm.

#### 2.1.4.11 Balance de materias

Para los cuatro lotes elaborados, los saldos totales del material obtenido muestran un retorno a la etapa de la fusión de más de 97,6%, tal y como se aprecia en la tabla 11, 12 y 13.

Material original	[g]	Material resultante	[g]	[%]
Ti y Ta en forma de metal.	120g	Aleación I, Lingote I, $\Phi$ 30mm	117,73	98,11
		Pérdida total	2,27	1,89
		Pérdidas recuperables*	2,10	1,75
		Pérdidas irrecuperables**	0,17	0,14

Tabla 11. Balance material en la elaboración de la aleación I.

\* Las pérdidas a recuperar estaban compuestas de material que queda en el crisol de fundición.

\*\* Consistió en pérdidas irrecuperables de la evaporación.

Material original	[g]	Material resultante	[g]	[%]
Ti y Ta en forma de metal.	120g	Aleación II, Lingote II, $\Phi$ 30mm	117,40	97,83
		Pérdida total	2,60	2,17
		Pérdidas recuperables*	2,42	2,02
		Pérdidas irrecuperables**	0,18	0,15

Tabla 12. Balance material en la elaboración de la aleación II.

\* Las pérdidas a recuperar estaban compuestas de material que queda en el crisol de fundición.

\*\* Consistió en pérdidas irrecuperables de la evaporación.

Material original	[g]	Material resultante	[g]	[%]
Ti y Ta en forma de metal.	120g	Aleación III, Lingote II, $\Phi$ 30mm	97,82	97,82
		Pérdida total	2,18	2,18
		Pérdidas recuperables*	2,00	2,00
		Pérdidas irrecuperables**	0,18	0,18

Tabla 13. Balance material en la elaboración de la aleación III.

\* Las pérdidas a recuperar estaban compuestas de material que queda en el crisol de fundición.

\*\* Consistió en pérdidas irrecuperables de la evaporación.

#### 2.1.4.12 Análisis químico de las aleaciones de la fundición

Los resultados de la composición de la aleación fundida se determinó usando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X con un software especializado para el análisis de los materiales metálicos, XEPOS 03, fabricado por SPECTRO INSTRUMENTOS DE ANÁLISIS GmbH - Alemania.

Aleación	Elemento	Composición en peso (% en peso)	
		Pesado	Medido
Ti5Ta	Ti	95,0	95,0
	Ta	5,0	5,0
Ti15Ta	Ti	85,0	84,8
	Ta	15,0	15,2
Ti25Ta	Ti	75,0	74,6
	Ta	25,0	25,4

Tabla 14. Análisis químico de las aleaciones obtenidas.

Los experimentos realizados confirman que la elección del método empleado para realizar las tres aleaciones es idóneo, debido a su alta eficiencia, superior al 97,6%.

## 2.2 Electrodo

Para poder medir el potencial e intensidad necesarios para la obtención de los resultados, se precisó el montaje de una celda electroquímica.

La celda electroquímica está compuesta por un electrodo de referencia en la disolución correspondiente, un electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar en la disolución que se pretende estudiar y, por último un puente salino, formado por un tubo que va de una celda a otra con un tapón poroso en cada extremo, conteniendo una disolución saturada de electrolito, normalmente KCl, de esta forma se consigue cerrar el circuito, ver Figura 38.

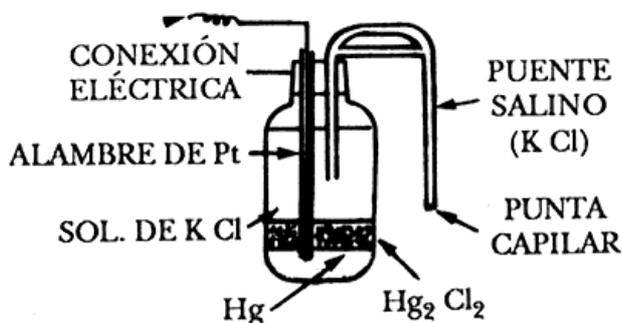


Figura 38. Celda electroquímica del electrodo de referencia.

### 2.2.1 Electrodo de referencia

La diferencia de potencial establecida en la interfase metal-solución de cualquier metal en contacto con un electrolito, no se puede medir de forma absoluta, sino tan solo de forma relativa.

Para poder medir esta diferencia de potencial se tomó un electrodo patrón, el electrodo normal de hidrógeno que, por convención y a cualquier temperatura, se le dio el valor cero. Las dificultades operativas que se presentan en el manejo de un electrodo de hidrógeno han dado lugar a la utilización de otros electrodos de referencia que, lógicamente, deben reunir determinadas condiciones.

A parte de ser manejables y de construcción sencilla, la condición fundamental es que el potencial de equilibrio de la reacción redox que tenga lugar en ellos permanezca constante respecto al electrodo de hidrógeno. En estas condiciones, en cualquier momento, podremos referenciar un potencial al del electrodo de hidrógeno, o viceversa [117].

Por tanto, electrodo de referencia tiene un potencial estable con respecto al cual se compara el potencial del electrodo de trabajo.

Como electrodo de referencia para nuestro estudio se ha empleado un electrodo de calomelanos. Este electrodo está formado por mercurio y cloruro de mercurio  $Hg_2Cl_2$  en equilibrio con una disolución de cloruro potásico sobresaturada. El contacto eléctrico con el mercurio se realiza por medio de un hilo de platino [117].

La reacción del electrodo de calomelanos es:



Así pues, si el electrodo actúa como ánodo (-), la reacción es hacia la derecha, oxidación. Si el electrodo actúa como cátodo (+), la reacción es hacia la izquierda, reducción.

El potencial de esta celda varía con la concentración del cloruro. En la siguiente tabla se pueden apreciar los diferentes nombres de los electrodos de calomelanos según la concentración de cloruro de potasio, y las expresiones que permiten calcular los potenciales de electrodos para las medias celdas de calomelano respecto al

electrodo estándar de hidrógeno, a temperaturas  $t$  menores de  $25^{\circ}\text{C}$ , como ya se ha mencionado el electrodo utilizado es el calomelanos saturado.

Se debe mencionar que el electrodo estándar de hidrógeno también llamado electrodo normal de hidrógeno es un electrodo redox que forma la base de la tabla estándar de potenciales de electrodos. Su potencial absoluto se estima en  $4,44 \pm 0,02$  V a  $25^{\circ}\text{C}$ , pero para realizar una base de comparación con cualquier otra reacción electrolítica, el potencial electrolítico del hidrógeno ( $E_0$ ) se fija como 0 en todas las temperaturas. Los potenciales de cualquier otro electrodo se comparan con el estándar a la misma temperatura.



Figura 39. Electrodo de calomelanos empleado.

Nombre	Concentración $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	Concentración KCl	Potencial de electrodo (V)
Saturado	Saturado	Saturado	$+0,241 - 6,6 \cdot 10^{-4} (t-25)$
Normal	Saturado	1,0 M	$+0,280 - 2,8 \cdot 10^{-4} (t-25)$
Decimonormal	Saturado	0,1 M	$+0,334 - 8,8 \cdot 10^{-5} (t-25)$

Tabla 15. Electrodo de calomelano

El electrodo saturado de calomelanos (SCE) es el más utilizado por la facilidad de su preparación.

En las Figuras 39 y 40 se muestra un modelo típico de electrodo de calomelanos.

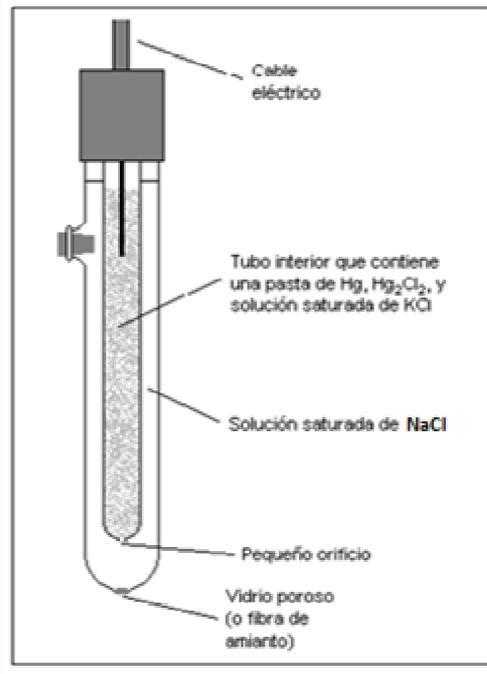


Figura 40. Electrodo de calomelanos.

## 2.2.2 Electrodo auxiliar

El contraelectrodo o electrodo auxiliar (Figura 41), es un conductor químicamente inerte, tal como platino o grafito, que permite la circulación de corriente entre él y el electrodo de trabajo. No se debe olvidar, que la reacción electroquímica transcurre únicamente en la superficie del electrodo de trabajo.

En nuestro caso se ha optado por un electrodo auxiliar de platino, cuyas características y propiedades como metal se detallan en la tabla 16.

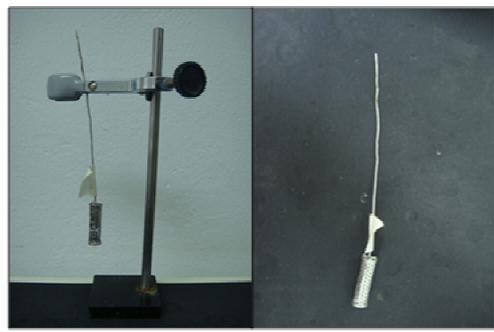


Figura 41. Electrodo de platino empleado.

El platino es uno de los metales más densos y pesados, de color grisáceo. Tiene un punto de fusión alto, es dúctil, altamente maleable y suave, se expande ligeramente al calentarlo, tiene una gran resistencia eléctrica y es un poderoso agente

catalizador. El metal es relativamente inerte y resistente al ataque del aire, el agua, los ácidos aislados y los reactivos ordinarios.

Sus principales características son:

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL PLATINO	
PROPIEDAD	VALOR
Número atómico	78
Peso atómico	195,09 g/mol
Punto de fusión	1.769 °C
Punto de ebullición	3.827 °C
Estructura cristalina	Centrada en el cuerpo
Dureza Vickers	41
Densidad	21,45 g/cm <sup>3</sup>
Isótopos	6
Conductividad térmica	73 W/(m·°C)
Conductividad eléctrica	9,66 × 10 <sup>6</sup> m <sup>-1</sup> ·Ω <sup>-1</sup>
Resistividad eléctrica	9,85μΩcm a 0 °C

Tabla 16. Propiedades del platino.

Debido a su poca reactividad y su punto de fusión elevado, el platino es muy útil para ciertos instrumentos de laboratorio, como crisoles, pinzas, embudos, capsulas de combustión y platos de evaporación. Normalmente se le añaden pequeñas cantidades de iridio para aumentar su fuerza y durabilidad.

## 2.3 Reactivos

Muchas de las investigaciones tradicionales de la corrosión han sido realizadas para aplicaciones marinas. Debido a la similitud entre los fluidos corporales y el agua salada, podemos considerar que este campo suministró la información inicial para el desarrollo del material en uso protésico [118].

La composición de los fluidos corporales, sin embargo, es complicada debida a la presencia de aniones, tales como cloruros, bicarbonatos y fosfatos; compuestos orgánicos como suero de albúmina, aminoácidos y encimas, entre otros; gases

disueltos tales como oxígeno, nitrógeno, y dióxido de carbono; y cationes, tales como sodio, potasio, calcio y magnesio.

Así pues, en los ensayos realizados en los laboratorios, se deben intentar que los fluidos sean lo más parecido a las condiciones reales de trabajo y composición de los mismos [119].

La compatibilidad biológica es un conjunto de características que confieren a un material la propiedad de no corroerse ni inducir una influencia suficientemente negativa a los tejidos vivos que lo rodean, como para que, por estas causas, sea necesaria su eliminación o pueda provocar el fracaso del implante [120].

De forma general, estudiamos que la corrosión es el deterioro experimentado por un material sometido a la acción de un ambiente agresivo; consecuentemente todos los materiales metálicos conocidos se hayan afectados constantemente por un proceso de corrosión, y clasificamos los tipos de corrosión atendiendo al medio agresor, así hablamos de corrosión en medio seco y en medio húmedo, entre otros.

Evidentemente, puesto que el ataque sufrido por los implantes, es debido a la acción de los fluidos biológicos, nos interesa estudiar la corrosión húmeda.

Los fluidos biológicos son siempre electrolitos [121], así que la atmósfera en la que se encuentran los implantes en el cuerpo humano consiste en una solución aireada de cloruro de sodio aproximadamente al 7%, junto con otras sales y otros compuestos orgánicos y a una temperatura de 37°C.

Si bien, estas condiciones básicas pueden alterarse, por ejemplo, en el caso de que el sujeto tenga fiebre, pudiendo alcanzar temperaturas cercanas a los 40°C, o si se realiza cierta cantidad de ejercicio. Estos tipos de disoluciones presentan cierto grado de agresividad, y en la práctica, la mayor parte de los metales y aleaciones son susceptibles a ser atacados con menor o mayor grado por las mismas.

El electrolito, es pues, el medio en el cual vamos a realizar las medidas en voltimetría; para ello utilizamos un método de gran utilidad y simplicidad basado en la mediciones de las probetas metálicas, introducidas en disoluciones simuladoras de las condiciones biológicas. En nuestro estudio empleamos la disolución Ringer.

Mediante la esta disolución podemos simular el flujo biológico del cuerpo humano. En otras palabras, no permite simular el entorno en que el implante, o más explícitamente, el material del implante, debe trabajar.

Existen en la bibliografía, otras disoluciones que también nos permiten simular el entorno biológico, como la saliva artificial, específica para los implantes dentales. En cualquier caso, las disoluciones electrolíticas, se preparan siguiendo recetas ya establecidas.

El titanio y sus aleaciones son conocidos por su buena biocompatibilidad, debido a una buena resistencia a la corrosión en fluidos fisiológicos, este hecho ha sido constatado mediante técnicas electroquímicas utilizando como medio electrolítico, y en simulación de fluidos fisiológicos, solución lactato de Ringer Hartmann Braun, una disolución con concentración semejante a la del medio fisiológico.

En la tabla 17 se detalla la composición de la disolución utilizada:

<b>Composición de la solución LACTATO DE RINGER empleada. (Por cada 100ml. de solución).</b>	
Cloruro sódico NaCl	600 mg
Cloruro potásico KCL	40 mg
Cloruro cálcico dihidratado $\text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	27 mg
Lactato sódico	312 mg
<b>Composición iónica</b>	
Ion sodio ( $\text{Na}^+$ )	131 mEq/l (131 mmol/l)
Ion potasio ( $\text{K}^+$ )	5,4 mEq/l (5,4 mmol/l)
Ion calcio ( $\text{Ca}^{++}$ )	3,6 mEq/l (1,8 mmol/l)
Ion cloruro ( $\text{Cl}^-$ )	112 mEq/l (112 mmol/l)
Ion lactato ( $\text{Lact}^-$ )	28 mEq/l (28 mmol/l)
<b>Osmolaridad teórica</b>	277 mOsm/l
<b>pH</b>	5,0 - 7,0

Tabla 17. Composición de la solución Lactato de Ringer.



Figura 42. Solución Lactato de Ringer empleada.

### 2.3.1 Disolución de NaOH 10M

Para la mejora de la osteoinducción se realiza un tratamiento superficial a cada una de las probetas en estudio. Éstas son sumergidas en una disolución 10M de hidróxido de sodio (NaOH) a 60°C durante 24 horas.

A temperatura ambiente, el hidróxido de sodio es un sólido blanco cristalino sin olor que absorbe humedad del aire (higroscópico). Es una sustancia manufacturada. Cuando se disuelve en agua o se neutraliza con un ácido libera una gran cantidad de calor que puede ser suficiente como para encender materiales combustibles. El hidróxido de sodio es muy corrosivo.

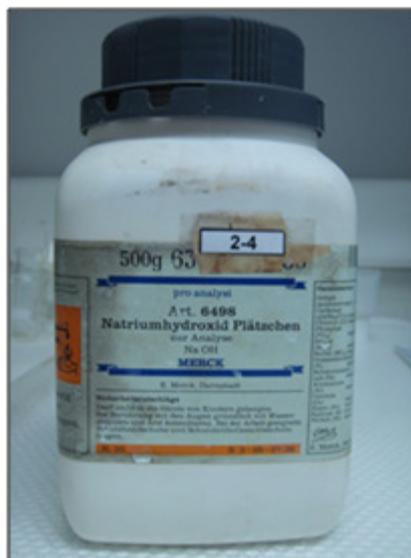


Figura 43. Compuesto empleado en la disolución.

Para el tratamiento superficial se ha preparado 100ml de disolución de NaOH 10M, suficiente para la inmersión de las tres probetas. A continuación se indica paso a paso el procedimiento seguido para la obtención dicha disolución:

$$\begin{aligned} Na &= 23 \text{ g/mol} \\ O &= 16 \text{ g/mol} \Rightarrow NaOH = 40\text{g/mol} \\ H &= 1 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

$$NaOH \text{ 10 Molar} \Rightarrow 400\text{g}$$

Para obtener un litro de disolución se necesitarían 400g de NAOH 10M, como lo que se desea el obtener 100ml, el contenido de soluto será:

$$\frac{1000\text{ml}}{400\text{g NaOH}} = \frac{100\text{ml}}{X\text{g NaOH}} \Rightarrow X = 40\text{g de NaOH}$$

- i. En la balanza de precisión se miden los 40g de NaOH.
- ii. Los 40g de NaOH se diluyen en una pequeña cantidad de agua destilada (inferior a 100ml).
- iii. La disolución adquiere una temperatura elevada ( $\approx 90^\circ\text{C}$ ). Se deja enfriar hasta aproximadamente  $25\text{-}30^\circ\text{C}$ .
- iv. Se añade más cantidad de agua destilada hasta obtener los 100ml.

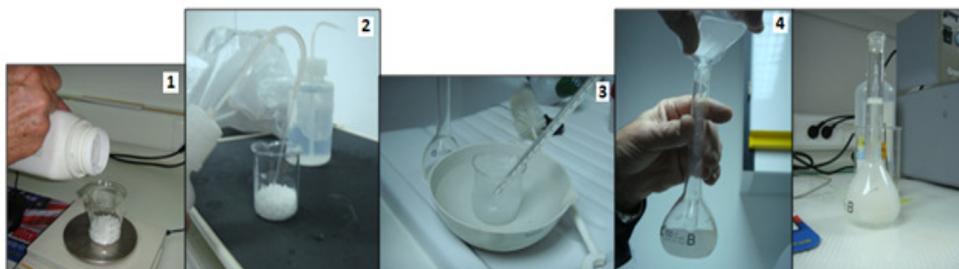


Figura 44. Procedimiento seguido.

### 2.3.2 Disolución para los ataques metalográficos

El reactivo utilizado para el ataque químico tiene los siguientes componentes:

Reactivo	
Componente	Volumen (ml.)
Ácido acético	50
Ácido nítrico (HNO <sub>3</sub> )	20
Ácido fluorhídrico (HF)	5

Tabla 18. Composición del reactivo.

## 2.4 Aparatos y equipos de medida empleados

En esta sección se presentan los diferentes aparatos y equipos utilizados para la elaboración de esta Tesis, resaltando sus características más destacables.

### 2.4.1 Arco de sierra

Se utiliza una sierra manual de corte formada por una hoja de sierra montada sobre un arco mediante tornillos tensores. La hoja de sierra, especial para metales, es la que proporciona el corte, mientras que el soporte incluye un mango que permite sujetar la sierra para poder realizar su función.

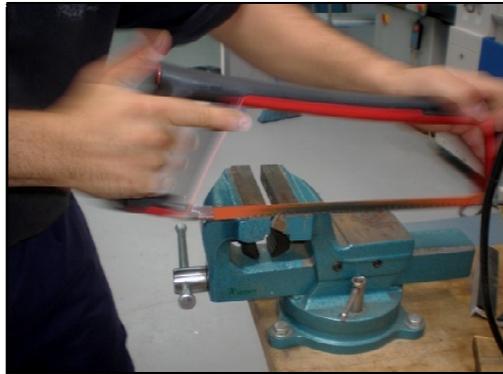


Figura 45. Arco de sierra.

### 2.4.2 Fresadora

Fresadora de la marca Kondia Elgoibar modelo FV-1. Presenta las siguientes características:

- Tipo de máquina: Vertical.
- Control: Manual.
- Número de ejes: 3.
- Recorrido en eje X: 914 mm.
- Recorrido en eje Y: 381 mm.
- Recorrido en eje Z: 406 mm.
- Potencia del motor: 2,24 kW.
- Velocidad de giro: 4000 rpm.



Figura 46. Fresadora Kondia Elgoibar modelo FV-1.

### 2.4.3 Taladro de sobremesa

Taladro de sobremesa del fabricante ASIDEH modelo TB17 B serie 10. Presenta las siguientes características:

- Diámetro de broca: 12mm.
- Velocidades desde 600 a 3500rpm.
- Altura: 1 m.



Figura 47. Taladro ASIDEH modelo TB17 B serie 10.

#### 2.4.4 Balanza de precisión

Balanza de precisión de la marca Sartorius modelo PT 2100-00V1. Tiene las siguientes características:

- Rango de medida: 0,1g – 310g.
- Precisión:  $\pm 0,1g$ .
- Balanza alimentada con una tensión de 220V a 50 Hz.



Figura 48. Sartorius modelo PT 2100-00V1.

#### 2.4.5 Pulidora metalográfica

Pulidora Micropol-II 50-8330 de la marca Metalograf. Tiene las siguientes características:

- Dos velocidades de pulido a 200 rpm y a 400 rpm.
- Motor trifásico de 0,65 HP a 380 V tropicalizado.
- Transmisión de velocidad por unidades de motorreducción por engranajes, con sus correspondientes equipos eléctricos.
- Equipos hidráulicos, compuestos de llave de regulación para la toma de difusión o servicio del aparato, con drenaje y conducción a la parte posterior.
- Aparato pintado en esmalte acrílico de secado a alta temperatura y elementos mecánicos y móviles protegidos con tratamiento de níquel químico.
- Un disco giratorio dispuesto de un paño especial debe ser cargado con partículas abrasivas. Como abrasivo para realizar el pulido se ha utilizado una pasta de aglomerados de alúmina en suspensión (óxido de aluminio,  $Al_2O_3$ ).



Figura 49. Pulidora Micropol-II 50-8330.

#### 2.4.6 Microscopio metalográfico

Microscopio metalográfico de la marca Olympus, modelo PME 3-ADL 3,3x/10x. Con entrada de 220/240V en corriente alterna, 50/60 Hz, 0,32/0,29 A y con salida de 12V a 50W.

El microscopio lleva incorporada una cámara de la marca ELMO color CCD TV Camera, modelo TPC5502EX.

Ambos dispositivos disponen de las siguientes características:

- Microscopio dotado de lentes con aumentos de 2,5x, 5x, 10x, 20x y 50x, además la cámara multiplica estos aumentos por 60x, por lo que se consigue aumentos de: 150x, 300x, 600x, 1200x y 3000x.
- Bandeja de trabajo situada en la parte superior del equipo con capacidad para desplazarse vertical y horizontalmente.
- Se encuentra conectado a un ordenador Pentium IV a 2,6 GHz y 256 Mb de memoria RAM.
- La cámara está alimentada a  $230 \pm 10\%$ , 0,03A, en corriente alterna.
- La resolución es la siguiente: 480 TV lines (H), 420 TV lines (V).
- Tiene la siguiente salida de video: VBS 1.0 vp-p 75  $\Omega$ , BNC conector.
- Las condiciones de temperatura ambiente de funcionamiento son las siguientes: desde -10 °C hasta +50 °C.
- Las condiciones de humedad ambiente de funcionamiento son las siguientes: 30% - 90%.
- Las dimensiones son:

- Longitud: 60mm.
- Ancho: 60 mm.
- Alto: 120 mm.
- Peso: 800 gr.



Figura 50. Cámara ELMO TPC5502EX.



Figura 51. Olympus modelo PME 3-ADL.



Figura 52. Olympus modelo PME 3-ADL.

## 2.4.7 Microdurómetro

Microdurómetro MICROMET – 5124VD de la marca Buehler, con cámara digital acoplada modelo UI – 1545LE, posee las siguientes características:

- Cargas disponibles: 2000, 1000, 500, 300, 200, 100, 50, 25, 10... hasta 0,5 gf.
- Tiempo de aplicación de carga variable hasta 60 segundos.
- Aumentos:
- Objetivo: 10x, 50x, 100x.
- Divisiones de la escala:
- Lente: 0,001mm.
- Tabla de trabajo: 0,01 mm.
- Lectura real de la lente: 0,025 micras.
- Penetrador Vickers y Knoop.
- Penetrador Vickers:
- Ángulo entre las caras opuestas: 136°.
- Línea entre caras: menor de 1 micra.
- Movimientos tanto transversales como longitudinales en el área de trabajo controlados por micrómetros de precisión.
- Alimentación: 220 V, 50 Hz.
- Se encuentra conectado a un ordenador Pentium III, 133 MHz, con 127 MB de memoria RAM.
- Dimensiones:
  - Longitud: 590 mm.
  - Ancho: 310 mm.
  - Alto: 600 mm.
  - Peso: 42 kg.



Figura 53. Microdurómetro empleado.



Figura 54. Detalle del microdurómetro.



Figura 55. PC conectado al microdurómetro.

## 2.4.8 Potenciostato/Galvanostato

Potenciostato/galvanostato modelo 263A de la marca Princeton Applied Research (perteneciente al grupo Ametek) para aplicación en ensayos electroquímicos.



Figura 56. Potenciostato/Galvanostato.

Dicho potenciostato-galvanostato está asociado a la utilización del software Power Suite.

Dispone de las siguientes características:

- Poder de amplificación.
- Voltaje de conformidad:  $\pm 20$  V.
- Máxima corriente:  $\pm 200$  mA ( $\pm 2$ A con la opción 263A/94).
- Tiempo de elevación:  $<1$   $\mu$ s.
- Índice de curva:  $>1$  V/ $\mu$ s.
- Control Potencial/Corriente:
  - Convertidor Digital/Analógico (DACs).
  - Modulación DAC:
  - Resolución: 16 bits.
  - Rango Potenciostato:  $\pm 200\%$ ,  $\pm 20\%$ ,  $\pm 2\%$ .
- Rendimiento del sistema:
  - Mínimo tiempo de partida: 30  $\mu$ s.
  - Mínimo salto de potencial: 250  $\mu$ V.

- Ruido y ondulación: <50 mV rms.
- Mínimo rango de corriente: 100nA.
- Mínima resolución de corriente: 2 pA.
- Tendencia: < 50 mV/°C.
- Medida de la corriente:
  - Rango: 7 décadas, 100 mA a 100 nA.
- Precisión (dc) al monitor:
  - 10 µA a 100 mA: <0,4%. Escala completa.
  - Rangos 100 nA y 1 µA: <0,5%. Escala completa; ± 5 nA.
- Respuesta de frecuencia (pequeña señal):
  - Rango 1 mA: -3 dB a 100 kHz, 1 k fuente de impedancia.
  - Rango 10 µA: -3 dB a > 4 kHz, 100 k fuente de impedancia.
- Interfase de la computadora:
  - GIPB IEEE-488 y RS232.
- Dimensiones:
  - Longitud: 17,5”.
  - Alto: 5,5”.
  - Ancho: 18,5”.
  - Peso: 16 Kg.
- Requerimientos en cuanto a la alimentación:
  - 200-260 Vac, 50-60 Hz.
  - 125 W como máximo.

#### 2.4.9 Baño termostático

Para dar las condiciones de temperatura deseadas a las disoluciones, se hizo uso de un baño termostático de la marca Grant modelo Y14-VF.

Sus principales características técnicas son las que a continuación se detallan:

- Rango de temperaturas: 0 a 99,9 °C.
- Estabilidad (DIN 58966): 37 °C ± 0,1 °C.
- Uniformidad: 37 °C ± 0,2 °C.
- Ajustador/visualizador de temperaturas: Digital/LED.
- Resolución del ajustador de temperaturas: 0,1 °C.
- Poder de calentamiento: 1400 W a 230 V.

- Rango de voltaje: 220-240V, 50/60 Hz.
- Capacidad del tanque: 14 litros.
- Dimensiones del tanque:
  - Longitud: 325 mm.
  - Ancho: 300 mm.
  - Alto: 150 mm.
- Profundidad recomendable del líquido utilizado en el baño:
  - Mínima: 70 mm.
  - Máxima: 140 mm.



Figura 57. Baño termostático.

#### 2.4.10 Estufa

Estufa de secado y esterilización, modelo J. P. Selecta Conterm 2000210 con las siguientes características:

- Termostato regulador de temperatura y termómetro analógico.
- Para temperaturas regulables desde 40°C hasta 250°C.
- Estabilidad:  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ , a 100°C.
- Homogeneidad:  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ , a 100°C.
- Capacidad: 80 litros.
- Dimensiones interiores:
  - Alto: 50 cm.
  - Ancho: 40 cm.
  - Fondo: 40 cm.
- Dimensiones exteriores:
  - Alto: 70 cm.

- Ancho: 74 cm.
- Fondo: 59 cm.
- Consumo: 1230 W.
- Peso: 54 kg.
- Requerimientos en cuanto a la alimentación:
  - 230 V, 50 Hz.
  - 125 W como máximo.



Figura 58. Estufa.

### 2.4.11 Multímetro

Multímetro Fluke 73 series II., presenta las siguientes características:

- Para DCV:
  - Voltaje máximo: 600 V.
  - Exactitud básica: 0,3 %.
  - Resolución máxima: 0,1 mV.
- Para ACV:
  - Voltaje máximo: 600 V.
  - Exactitud básica: 2%.
  - Resolución máxima: 1mV.
- Corriente DC y AC:
  - Amperaje máximo: 10A en continua.
  - Resolución máxima: 0,01mA.
- Resistencia:
  - Resistencia máxima: 32 MΩ.

- Exactitud básica: 0,5 %.
- Resolución máxima: 0,1  $\Omega$ .



Figura 59. Multímetro Fluke.

## 2.4.12 Sierra lineal de precisión

Sierra de lineal de precisión de la marca Buehler modelo Isomet 4000. Está diseñada para el corte de diferentes tipos de materiales con una deformación mínima de la muestra, incluyendo el sistema SmartCut de ajuste automático de la velocidad de avance de la hoja, que permite realizar cortes consistentes, de calidad y evitar daños a la máquina y a la muestra.

Sus principales características son las siguientes:

- Velocidad variable de 200 a 5000 rpm.
- La máquina consta de un mandril de sujeción con sus correspondientes bridas, unas mordazas adaptables a las piezas de corte y una serie de accesorios adicionales indispensables para realizar la función.
- Capacidad de corte: diámetro máximo 80mm, longitud máxima 200mm.
- Posicionamiento de muestras de 1 $\mu$ m permite realizar aplicaciones de precisión, con utilización de un goniómetro.
- Pantalla LCD 240x64 pixel.
- Potencia del motor 950W.
- Acepta hasta 8" (203mm) de hoja.

- Sistema de refrigeración.
- Peso: 59 kg.
- Dimensiones:
  - Alto: 337 mm.
  - Ancho: 546 mm.
  - Fondo: 750 mm.

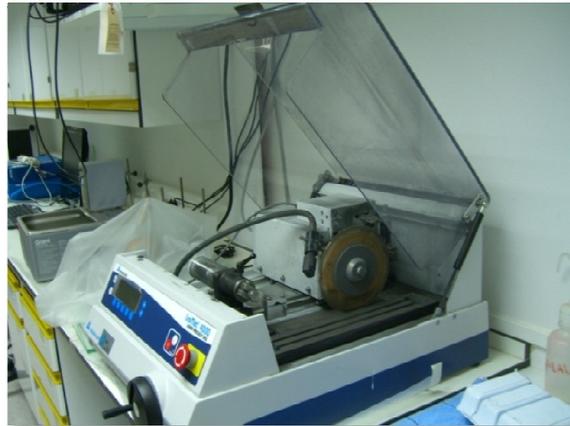


Figura 60. Sierra de lineal de precisión.



Figura 61. Sierra de lineal de precisión.

### 2.4.13 Pie de rey digital Stainless Hardened

Pie de rey digital, también llamado calibre digital, de la marca Stainless Hardened. Presenta las siguientes características:

- Rango de medición: 0-500mm/0-20".
- División mínima: 0,01mm/0,0005".

- Máxima velocidad de movimiento del cursor: 1,5m/s.
- Potencia: una pila de óxido de plata con un total de 12 meses de vida.
- Temperatura de operación: 0-40°C.
- Influencia de la humedad: funcionamiento normal dentro de 0-8% de humedad relativa.

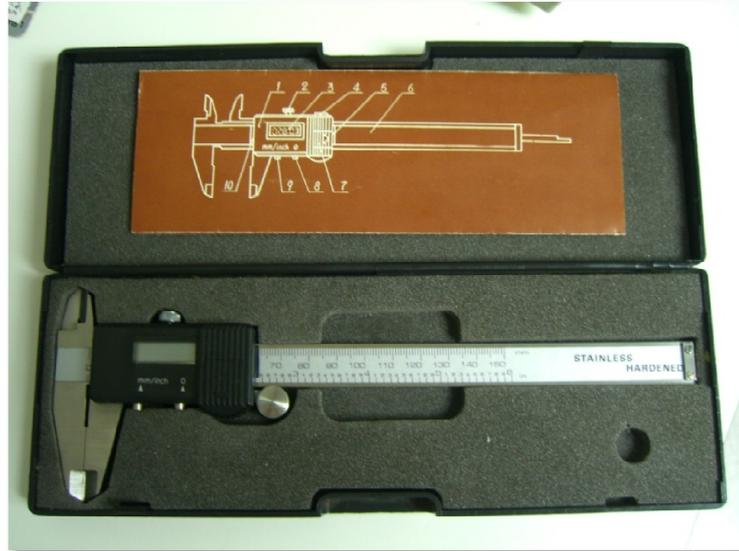


Figura 62. Pie de rey digital empleado.

#### 2.4.14 Máquina de ensayos BOSE Electroforce modelo 3100

Se encuentra conectada a un ordenador a través del cual mediante el software Wintest se lleva a cabo el control del instrumento ElectroForce 3100. Wintest proporciona una interfaz intuitiva que permite al usuario ajustar de manera eficiente a las pruebas.

- Máxima carga estática:  $\pm 22$  N.
- Desplazamiento máximo:  $\pm 2,5$  mm.
- Velocidad lineal: máx. 1,0m/s–min. 0,0025 $\mu$ m/s.
- Frecuencia: máx. 100Hz – min. 0,00001Hz.
- Utiliza el ElectroForce motor lineal para su alimentación.
- Dimensiones:
- Altura: 51,8 cm.
- Ancho: 29,2 cm.
- Profundidad: 17,2 cm.
- Peso: 18 kg.



Figura 63. Máquina de ensayos BOSE Electroforce.



Figura 64. Detalle del accesorio para las pruebas de flexión.

## 2.5 Software empleado

En la realización de esta Tesis doctoral se han empleado los siguientes programas informáticos.

- Omnimet MHT.
- Microsoft Word 2007.
- Microsoft Excel 2007.
- Power Suite CORR.
- Adobe Acrobat 6.0.

- Internet Explorer 8.
- Microscopio.
- Dropbox.
- Paint shop Pro 7.
- ITUNES 10.4.
- Wintest 4.1.
- Cobian BackUp.
- CalAlarm 2.07.
- ZSimpWin.

## **2.6 Técnicas aplicadas**

A continuación se detallan las técnicas aplicadas a cada una de las probetas de las aleaciones, a fin de obtener su comportamiento.

### **2.6.1 Metalografía**

La metalografía es una técnica que estudia las características microestructurales o constitutivas de un metal o aleación relacionándolas con sus propiedades físicas y mecánicas.

Según el aumento del instrumento óptico que se utilice para la observación, se distinguen dos tipos de análisis [122]:

- Macroscópico, desde la simple vista hasta 15 aumentos.
- Microscópico, desde los 15 aumentos en adelante.

A través de un examen metalográfico se puede obtener gran cantidad de información. El principal instrumento para la realización de un examen metalográfico es el microscopio metalográfico.

Los metales en estado sólido poseen una estructura interna, caracterizada por presentar una distribución geométrica “perfectamente definida”. El hecho de que a simple vista no se aprecie dicha ordenación cristalina, se debe a que dicha estructura

no forma un retículo cristalino gigante sino un conjunto de pequeños cristales interpenetrados estrechamente[123].

Esta ordenación está compuesta de tres estructuras, cada una de las cuales está formada por elementos de la anterior, y son las siguientes [123]:

- La estructura cristalina: tiene como elemento fundamental el cristal, cuyas dimensiones son de escala atómica, es decir, del orden de  $10^{-8}$  cm. Como no es posible observar los cristales, ni aún con los microscopios más potentes, se recurre a métodos indirectos, como es el de la difracción de rayos X.
- La estructura granular o micrográfica: tiene como elemento fundamental el grano, cuyas dimensiones son del orden de 0,2 a 0,02 mm, y por tanto, son observables con microscopios metalográficos. Los granos están constituidos por agrupaciones de cristales.
- La estructura macrográfica: esta puede ser apreciada a simple vista, y tiene como elemento constitutivo la fibra.

Como es sabido, el comportamiento de los metales depende fundamentalmente de su estructura cristalina. El examen de ésta puede hacerse a simple vista (por el aspecto de su fractura), con lupa o con microscopio.

Mediante los ensayos metalográficos se pueden definir características estructurales, se pueden conocer el tamaño, forma y distribución de las fases que componen la aleación, así como la presencia de segregaciones y heterogeneidades que tan profundamente pueden modificar las propiedades mecánicas y el comportamiento general del material. Cuando el examen microscópico ha permitido la determinación de éstas y otras características constitucionales, es posible predecir con gran seguridad el comportamiento del material cuando se utilice para un fin específico.

Generalmente, la determinación del tamaño y forma del grano comprende dos fases [124]:

- Dar a las probetas la preparación adecuada, para poner de manifiesto el grano y poder observarlo fácilmente.

- La observación y clasificación del tamaño del grano.

Las operaciones previas a la observación macro y microscópica son: extracción de la muestra (probeta), desbaste, pulido y ataque [122].

Las probetas, una vez preparadas, se observan por medio de microscopios. Los microscopios ópticos metalúrgicos, difieren de los empleados en medicina por la forma de iluminar las probetas, ya que deben ser por reflexión y nunca por transparencia como suele hacerse con las preparaciones biológicas. Los aumentos más empleados varían entre 50 y 1500.

Los equipos o bancos metalográficos están proyectados para la observación visual y para el registro fotográfico de las probetas observadas.

Están compuestos de un microscopio, una unidad de iluminación de gran intensidad y una cámara fotográfica adecuada [124].

A grandes rasgos, las partes esenciales de un microscopio metalográfico y sus funciones son:

Una lente convergente (objetivo) produce una Figura real del objeto a una distancia determinada de su plano focal Figura, la cual actúa como objeto de una segunda lente, también convergente (ocular), que forma la Figura final, ampliada, para observarla directamente o ser recogida en una placa fotográfica. La distancia entre el plano focal Figura de la primera lente y la Figura formada por ésta se llama longitud óptica del tubo objetivo. Tanto el objetivo como el ocular se caracterizan por su aumento, existiendo en cada microscopio tres o cuatro de cada uno mediante los cuales, combinándolos, se obtienen los aumentos requeridos.

Tanto los aumentos como los tamaños de la fotografía y su formato se hallan normalizados según las normas UNE 1030.

En la siguiente Figura pueden apreciarse de forma gráfica las partes esenciales de un microscopio metalográfico.

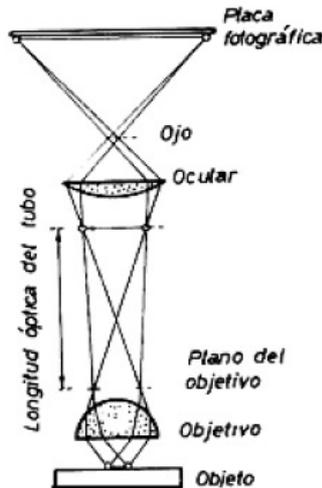


Figura 65. Partes de un microscopio metalográfico.

### 2.6.1.1 Medida y clasificación del grano

La solidificación de un metal o aleación supone la formación de núcleos de cristalización que, al crecer, originan granos cristalinos, limitados por superficies irregulares (bordes de grano). Cuando se habla de tamaño de grano, se expresa un concepto que no se ajusta íntegramente a su sentido estricto debido a que no nos referimos a su volumen, sino a un conjunto de pequeños dominios con superficies de tamaños diferentes, que no son más que las intersecciones de los granos con la superficie de corte, pulimentada. Estas superficies pueden considerarse proporcionales a los volúmenes de los constituyentes estructurales.

El tamaño de grano varía con los tratamientos térmicos, trabajo en frío y con la recristalización. Su influencia es considerable en el comportamiento de los metales.

Los métodos de medida del tamaño de grano resultan muy laboriosos y, en general, difíciles de aplicar. Por otra parte, además, como muchas veces no se busca sólo el tamaño y forma del grano sino los componentes de la estructura, el análisis es, hasta cierto punto, más subjetivo que objetivo.

Por esta razón se han establecido especificaciones estructurales para muchos fines, basándose en el hecho de que el ojo humano aprecia mejor diferencias que valores absolutos. Así pues, se recurre a métodos comparativos, por tanto, la clasificación del tamaño del grano más empleada es la de A.S.T.M (American Society for Testing Materials). Se realiza contando con microscopio de 100 aumentos el

número de granos por pulgada cuadrada de superficie de la probeta. O aun mejor, comparando las imágenes con las muestras estándar publicadas por la A.S.T.M. (American Society for Testing Materials).

Esta clasificación establece ocho tamaños de grano, cada uno de los cuales es de doble superficie que el anterior, siendo el más pequeño el de tamaño 8 y el mayor, el 1 [124].

De manera que bien la micrografía o la Figura proyectada de la probeta, ha de estar a 100 aumentos. Colocada la Figura de la probeta y el patrón juntos, puede realizarse a ojo la comparación.

### **2.6.1.2 Obtención de la probeta**

Se llama probeta a la muestra de material que se ha de someter a una serie de pruebas de naturaleza variada, con el fin de obtener, en unos casos, ciertas características y, en otros, comprobar que dichas características son las preestablecidas. Las probetas para análisis metalográfico no suelen tener forma y dimensiones determinadas, ya que esto depende de las características de las piezas de las que se obtienen.

- **Materiales blandos:** En estos casos la probeta se obtiene de la pieza mediante corte con sierra manual o mecánica. Ej.: acero dulce, aluminio, titanio, etc.
- **Materiales duros:** Se debe emplear discos abrasivos, a base de corindón, carborundum o diamante, con un espesor de 1,5 mm, instalados en tronzadoras de alta velocidad provistas de un sistema de refrigeración muy energético, para impedir cualquier calentamiento que pueda producir transformaciones estructurales en la probeta. Ej.: acero templado, fundiciones, etc.
- **Materiales frágiles:** Se puede romper la pieza con un martillo y seleccionar un fragmento adecuado como probeta. Ej.: fundiciones, bronce ricos en estaño, etc.

Siempre que sea posible, las probetas deben tener un tamaño conveniente que permita una manipulación cómoda de las mismas.

Cuando se trata de piezas muy pequeñas, hay que empastillarlas en material termoplástico para poder manejarlas con facilidad [122].

### 2.6.1.3 Desbaste

En la operación de desbaste se trata de poner al descubierto la superficie metálica libre de impurezas y lograr una conformación plana [122].

El proceso de desbaste se divide en tres fases: desbaste grosero, desbaste intermedio y desbaste final. Cada etapa de preparación de probetas metalográficas debe realizarse muy cuidadosamente para obtener al final una superficie exenta de rayas. El proceso se inicia sobre una serie de hojas de esmeril o lija con abrasivos más finos, sucesivamente.

Como elemento abrasivo se usa el esmeril, que suele prepararse con corindón común (óxido de aluminio,  $Al_2O_3$ ) generalmente mezclado con óxido de hierro, y un soporte de tela o papel. El corindón tiene una dureza de 9 en la escala de Mohs [122].

- Desbaste Grosero: Es el desbaste inicial, que tiene como objetivo planear la probeta, lo cual puede hacerse a mano y aun mejor con ayuda de una lijadora de banda. No siempre es necesario realizar este desbaste, únicamente cuando la superficie de la probeta está muy dañada. El papel de esmeril utilizado de grano grueso (P220 y 280). En cualquier caso, la presión de la probeta sobre la lija o papel de esmeril debe ser suave, para evitar la distorsión y rayado excesivo del metal.
- Desbaste Intermedio: Se realiza apoyando la probeta sobre el papel de lija o de esmeril, colocado sobre una mesa plana o esmeriladora de banda fija. En esta fase se utilizan los papeles de esmeril P360 o P400.
- Desbaste Final: Se realiza de la misma forma que los anteriores, con papel de esmeril P600.



Figura 66. Papeles de esmeril empleados.

El procedimiento más sencillo para lograr un desbaste fino consiste en colocar el papel de esmeril sobre un vidrio plano y desplazar, a mano, alternativamente la probeta en la misma dirección, hasta conseguir que desaparezcan totalmente las rayas de la fase anterior.

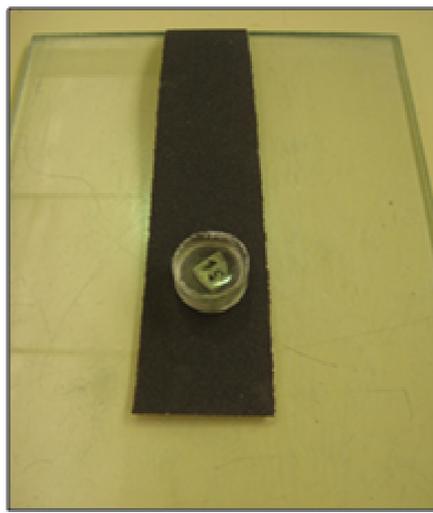


Figura 67. Pulido de una de las probetas empleadas.

En todo caso, en cada fase del desbaste cada vez que se cambie a un papel más fino se deben eliminar los granos que puedan quedar adheridos del anterior y se debe girar  $90^\circ$  la probeta, en dirección perpendicular a la que se seguía con el papel de esmeril anterior y hasta que las rayas desaparezcan por completo [122].

Durante las operaciones de desbaste deberá evitarse el ejercer una presión excesiva sobre las probetas, para evitar posibles calentamientos y que se incrusten en ella granos de abrasivos, y distorsionar el metal de la superficie de la probeta [122].

#### **2.6.1.4 Pulido con abrasivos**

En esta etapa se pretende conseguir una superficie reflectora tal que, al ser atacada convenientemente y reflejar los rayos luminosos, éstos den en el ocular microscópico una Figura fiel. La operación se efectúa en máquinas pulidoras provistas de un disco plano de aluminio o bronce normalmente, sobre el que se fija un paño de gamuza, pana, terciopelo, etc. sobre el que se aplica un abrasivo fino en suspensión en un líquido adecuado. Aquí vuelve a ser importante el no ejercer una excesiva presión sobre la probeta para evitar posibles calentamientos. Entre los abrasivos más corrientes en metalografía están: diamante, alúmina, óxido férrico, óxido de cromo y de magnesio. De todos los citados quizás sea la alúmina (óxido de aluminio,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) el abrasivo más satisfactorio y universal desde el punto de vista metalográfico. Se presenta comercialmente en formas de polvo seco, pasta o en suspensiones acuosas. Las partículas de alúmina presentan un tamaño media de  $0,3 \mu\text{m}$ , y su dureza, cuando se le obtiene en una masa grande es de 9 en la escala de Mohs.

Una buena técnica operatoria consiste en mover la probeta continuamente del centro a la periferia del disco. Eventualmente, y en particular al final de la operación se gira la probeta en sentido contrario al de la rotación del disco.

En la manipulación de las probetas pulidas hay que tomar ciertas precauciones. La superficie pulida no debe tocarse con objetos extraños que puedan rallarla, ni se debe tocar con los dedos que pueden mancharla o ser causa de que el ataque posterior sea desigual [122].

#### **2.6.1.5 Ataque**

Permite poner en evidencia la estructura del metal o aleación. Existen diversos métodos de ataque pero el más utilizado es el ataque químico. La probeta es sometida a la acción química de un reactivo apropiado en unas condiciones cuidadosamente controladas [122].

El fundamento se basa en que el constituyente metalográfico de mayor velocidad de reacción se ataca más rápido y se verá más oscuro al microscopio, y el

menos atacable permanecerá más brillante, reflejará más luz y se verá más brillante en el microscopio.

Durante la preparación de una probeta por las técnicas de desbaste y pulido anteriormente descritas, se produce una capa de metal deformado en frío sobre la superficie de la probeta que suele denominarse metal distorsionado. El contacto íntimo entre la superficie de la probeta y las partículas del abrasivo así como los esfuerzos mecánicos y efectos térmicos inducidos, son lo suficientemente grande para hacer fluir el metal más superficial. Esta fluencia destruye completamente el estado cristalino superficial, como consecuencia de la alteración de la periodicidad atómica de la red. Esta capa superficial, completamente perturbada, con una profundidad de algunas distancias interatómicas posee una energía libre más elevada que el resto de metal distorsionado que queda debajo de ella y, por esta razón, se elimina fácilmente por disolución química durante el ataque. Directamente bajo esta superficie existe otra capa cuya estructura cristalina está tanto más perturbada cuanto más cerca esté de la superficie desorganizada antes descrita. Esta capa de metal con un espesor finito, es necesario eliminarla por completo, pues afecta enormemente al verdadero aspecto metalográfico de la probeta atacada [122].

La cantidad de metal distorsionado producido durante las operaciones de desbaste y pulido depende de varias circunstancias, de las que las más importantes son:

- Composición química y estructural de la probeta.
- Métodos empleados en el desbaste y el pulido.
- Cuidados puestos en la preparación.
- Naturaleza de los abrasivos empleados en el pulido.

El espesor de la capa de metal distorsionado producido depende de la dureza del metal o de la aleación en estudio, cuanto más blando es el material que se ha preparado mayor será la capa de metal distorsionado, siendo necesario varios ciclos de ataque y pulido alternados hasta comprobar mediante la observación microscópica la desaparición de dicha capa.

### 2.6.1.6 Reactivos de ataque

En general, los reactivos adecuados para el ataque metalográfico se componen de ácidos orgánicos o inorgánicos, bases de varias clases y otras sustancias más complejas, disueltas en el disolvente apropiado, agua, alcohol, glicerina, etc. Es importante elegir el reactivo según el metal o aleación que se desee atacar, teniendo en cuenta, además, lo que se quiera destacar en dicho metal [122].

### 2.6.1.7 Procedimiento para el ataque

Una vez finalizaba la etapa de pulido, se lava la probeta con agua y jabón, frotando con un algodón con el fin de eliminar cualquier resto de abrasivo. A continuación se le aplica alcohol y se seca con aire caliente. Si el método de aplicación elegido para el ataque es por inmersión, se prepara un recipiente con reactivo suficiente, se coge la probeta con los dedos o mediante unas pinzas y se sumerge en el reactivo con la cara pulida hacia abajo, procurando que no roce en el fondo del recipiente. Una vez transcurrido el tiempo de ataque, se retira la probeta y, rápidamente, se le aplica un chorro de agua. De esta manera se detiene rápidamente la acción del reactivo y se elimina cualquier resto del mismo en la superficie de la probeta. A continuación, se moja con alcohol y se seca con aire caliente pudiéndose pasar seguidamente a la observación microscópica, como se muestra en la Figura 61.

Por lo general, los metales puros y las aleaciones monofásicas requieren tiempos de ataque mayores que las aleaciones polifásicas [122].

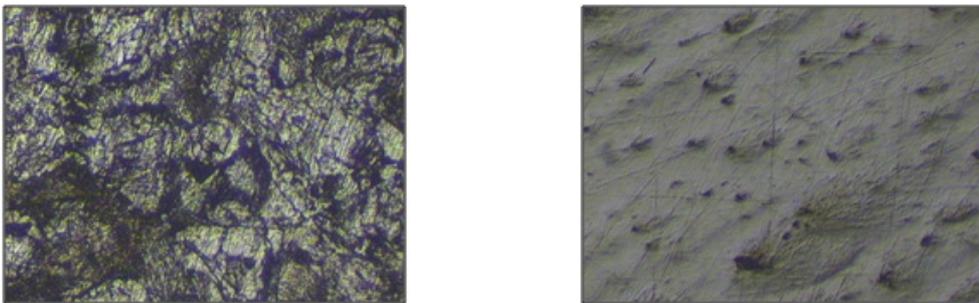


Figura 68. Fotografías tomadas con microscopio 600x antes del ataque (superficie pulida) Ti15Ta y después del ataque de 25 segundos.

## 2.6.2 Ensayos Mecánicos

Con el nombre genérico de ensayos se designan una serie de procedimientos normalizados que tienen por objeto conocer o comprobar las características y propiedades de los materiales o descubrir los defectos en las piezas fabricadas.

Los ensayos se han hecho indispensables en la industria moderna, realizándose sistemáticamente para control de la calidad de la producción y para la recepción de los materiales.

En la industria interesa valorar exactamente las propiedades mecánicas de los metales y aleaciones, como son la elasticidad, plasticidad, tenacidad, etc. Para esto se han desarrollado ensayos adecuados, que designaremos con el nombre de ensayos de propiedades mecánicas, que, según se refieran a propiedades estáticas o dinámicas, se clasifican en ensayos estáticos y ensayos dinámicos [125].

Resumiendo lo expuesto, los ensayos mecánicos pueden clasificarse como se indica en la tabla 19:

ENSAYOS DE PROPIEDADES MECÁNICAS	
<b>Dinámicos</b>	Resistencia al choque
	Desgaste
	Fatiga
<b>Estáticos</b>	Dureza
	Tracción en frío y en caliente
	Fluencia
	Compresión
	Pandeo
	Flexión estática
	Torsión

Tabla 19. Ensayos mecánicos.

De todos estos ensayos mecánicos, en esta Tesis Doctoral se llevarán a cabo los de dureza y flexión.

La dureza es una propiedad muy compleja de la materia en estado sólido. Es la característica por la cual un metal se opone a deformarse localmente por el contacto

con otro cuerpo, que le transmite un esfuerzo determinado. Entra por tanto, dentro del concepto de resistencia, pudiendo definirse como la resistencia de la superficie del metal a la deformación [126].

Debe tenerse en cuenta que en muchos casos la superficie tiene diferentes características que el resto de la masa metálica y por lo tanto podrá haber una Dureza superficial y una Dureza másica [127].

Según el método que se utilice para medir la dureza se distingue [128]:

- Resistencia que oponen los materiales al ser rayados por otros más duros (Dureza mineralógica o dureza al rayado).
- Resistencia que oponen los materiales a dejarse penetrar por otros más duros (Durezas Brinell, Vickers, Rockwell, hertziana, etc.).
- Reacción elástica de un material al chocar sobre él un cuerpo duro (Durezas Plodi, Shore, etc.).
- Resistencia que encuentra, a la oscilación, un péndulo que roza sobre el material considerado (Dureza pendular).

Los ensayos de dureza han experimentado un gran desarrollo en la práctica, ya que presentan la ventaja de ser sencillos y rápidos. Además, a partir de la cifra de dureza de un material, se puede obtener cierta información sobre sus características mecánicas, composición, resistencia al desgaste, dificultad de mecanizado, influencia de los tratamientos térmicos o mecánicos que ha sufrido, etc. [128].

Como se ha nombrado anteriormente, el ensayo de dureza a emplear en este estudio será el ensayo Vickers; el cual pertenece al grupo de ensayos destructivos estático, y que evaluará, entre otras cosas, la cohesión de los metales [125].

Este ensayo deriva directamente del método Brinell y fue introducido en 1925. Su razón de ser estriba en que el método Brinell, cuando se trata de durezas superiores a  $400 \text{ kg/mm}^2$  no proporciona resultados convincentes y, para durezas

superiores a  $600 \text{ kg/mm}^2$  es completamente inaplicable. Empleándose actualmente mucho, sobre todo en los laboratorios y, en particular, para piezas delgadas y templadas, con espesores mínimos hasta de  $0,2 \text{ mm}$  [123, 125, 128].

El ensayo consiste en comprimir con una fuerza determinada un penetrador muy duro contra la superficie metálica, de manera que al deformarse ésta se produce una huella sobre la misma, como muestra la Figura 69, que permite establecer una relación entre la fuerza y alguna característica geométrica de la huella, generalmente la superficie o la profundidad, relación que constituye la cifra de Dureza [126].

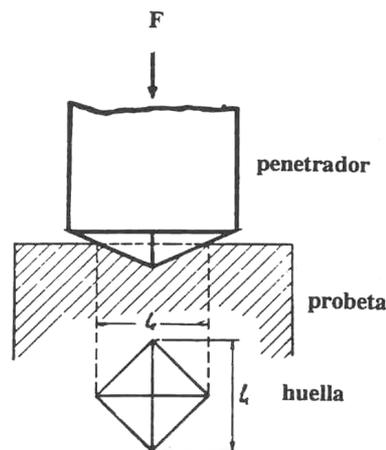


Figura 69. Método Vickers.

Se utiliza como cuerpo penetrante una punta piramidal de base cuadrada de diamante y ángulo en el vértice, entre caras, de  $136^\circ$ , con precisión obligada de 20 segundos. Este ángulo se eligió para que la bola de Brinell quedase circunscrita al cono en el borde de la huella, cuyo diámetro, como se sabe, se procura que sea aproximadamente igual a  $0,375D$ . Con ello se consigue una mejor penetración a la vez que, por la mayor dureza del diamante, la posibilidad de medir materiales más duros, pudiéndose llegar hasta  $1000 \text{ kg/mm}^2$ . Por otra parte, a causa de la forma piramidal, la medida de la superficie de la huella resulta muy cómoda de hacer [125].

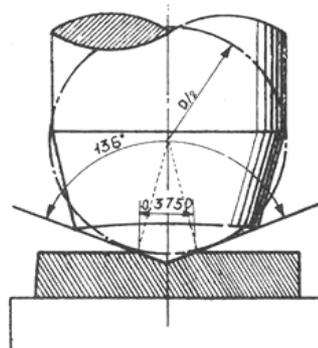


Figura 70. Punta piramidal Vickers.

El número de dureza Vickers se define por la relación:

$$HV = \frac{F}{S} \text{ (kg / mm}^2\text{)} \quad (2.1)$$

Entre la carga de ensayo F y la superficie de la huella S. Si desarrollamos el valor de la superficie, S, y la expresamos en función de la diagonal, d, de la huella, llegamos a la expresión:

$$HV = 1,854 \frac{F}{d^2} \quad (2.2)$$

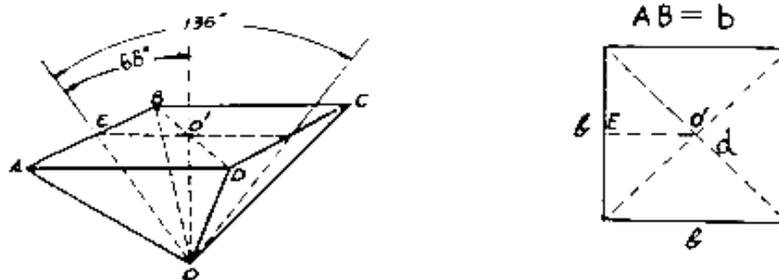


Figura 71. Obtención de la superficie, S, en función de la diagonal, d.

En general, no se hacen cálculos con la fórmula anterior, sino por medio de gráficos o de tablas en las que, entrando con la medida de la diagonal y la de la carga, se obtiene directamente la dureza.

Respecto a las cargas, son independientes de la dureza obtenida, pues la diagonal resultará proporcional a la carga, y para un mismo material saldrá la misma dureza con cualquier carga. Se utilizan cargas de 1 a 150 kg., siendo las más frecuentemente empleadas las de 1, 5, 10, 30, 50, 100 y 150 kg. Con cargas más pequeñas, este método es útil también para ensayos de microdureza [125,128].

### 2.6.2.1 Normas para el ensayo Vickers

- En las probetas redondas debe aplicarse sobre el diamante una carga tan pequeña que la influencia de la curvatura sobre la longitud de la diagonal sea inferior a 0,01 mm.

- La longitud de la diagonal “d” debe medirse con una precisión de 0,001 mm. Para longitudes superiores a 0,5 mm es suficiente una precisión de 0,01 mm.
- La dureza para cifras inferiores a 25 debe darse redondeada a la décima, y para cifras superiores, redondeada en unidades.

### **2.6.2.2 Realización práctica del ensayo**

Para ejecutar este ensayo se precisa disponer:

- Una maquina de ensayo, durómetro, capaz de hacer actuar sobre el penetrador la carga deseada
- Las precauciones que se han de tener presente para la ejecución del ensayo son:
- La zona a ensayar debe estar dispuesta normalmente a la dirección de la carga.
- El centro de la huella debe distar del borde de la pieza más de 3d. La distancia entre los centros de dos huellas adyacentes será igual o mayor a 3d en el caso de aceros, cobre y sus aleaciones, y al menos 6 veces para metales ligeros.
- El soporte sobre el que se coloca la probeta debe ser rígido y no permitir desplazamientos de la probeta durante el ensayo.
- La carga de ensayo debe ser aplicada de forma lenta y progresiva. Una vez aplicada la carga se mantendrá entre 10 y 15 seg.
- Cuando se ensayen superficies curvas se aplicarán unos coeficientes correctores.
- El ensayo se efectúa generalmente entre 10 y 35 °C.

### **2.6.2.3 Designación de la dureza**

La dureza Vickers se designa por el símbolo HV precedido por el valor de dureza. Esto se completa con dos cifras después del símbolo HV, estas cifras son:

- Un número convencional representativo de la carga de ensayo
- Tiempo que estuvo aplicada la carga en segundos.

#### **2.6.2.4 Ventajas del método Vickers**

Las huellas son comparables entre si, y las cifras de dureza obtenidas, independientes de la carga.

Con el mismo penetrador puede medirse una amplia gama de materiales, desde muy blandos hasta muy duros.

Puede medirse la dureza de piezas muy delgadas empleando cargas pequeñas, hasta espesores del orden de 0,05 mm.

Puede medirse dureza superficial, dada la pequeña penetración del diamante, con cargas pequeñas, lo que permite comprobar, por ejemplo, el endurecimiento superficial de un material después de rectificado con piedra esmeril.

#### **2.6.2.5 Ensayo de microdureza**

Las necesidades del ensayo de microdureza son cada día más demandadas debido a la incorporación en la industria de nuevos materiales. Cuando se trata de determinar la dureza en depósitos electrolíticos, delgadas hojas metálicas, algún componente aislado de una estructura microscópica, materiales muy frágiles o para determinar en una unión soldada la existencia y localización de zonas del metal base con durezas elevadas (entallas metalúrgicas) se hace necesario la utilización de aparatos capaces de obtener mediciones fiables con cargas de ensayo que en algunos casos no superan los 10 g, lo cual se solventa con equipos de microdureza.

Para la realización de microdurezas se pueden emplear fundamentalmente dos métodos, el método Vickers, empleado en este proyecto, con cargas inferiores a 1 Kg y el método Knoop que se diferencia del Vickers en que el penetrador piramidal es de base rómbica.

Microdureza Vickers, utiliza normalmente cargas entre 10 g a 1000 g. Los equipos suelen traer una torreta motorizada con el penetrador de pirámide de diamante y un óptico con un ocular milimetrado que nos permite medir las huellas.

### 2.6.2.6 Ensayo de flexión

Se dice que un cuerpo experimenta una deformación elástica cuando recupera su forma inicial al cesar la fuerza que produjo la deformación. Robert Hooke (1635-1703) realizó numerosos experimentos para estudiar la elasticidad de los materiales y, a partir de sus observaciones experimentales, llegó a enunciar la ley que lleva su nombre: Para un material elástico, dentro de los límites de elasticidad, la deformación es proporcional a la fuerza aplicada.

Las características elásticas de una material homogéneo e isótropo quedan definidas por el conocimiento de su módulo de Young,  $Y$ , entre otros.

Cuando se flexiona una varilla, ésta experimenta un alargamiento por su parte convexa y una contracción por la cóncava. El comportamiento de la varilla está determinado por el módulo de Young del material del que está hecha; de modo que el valor de dicho módulo puede determinarse mediante experimentos de flexión.



Figura 72. Ensayo de flexión en la BOSE Electroforce

Utilizaremos una probeta de sección transversal rectangular apoyada sobre soportes delgados y/o cuchillas por sus dos extremos. Si aplicamos una fuerza vertical  $F$  hacia abajo, en el punto medio de la varilla, la deformación elástica que ésta experimenta se traduce en un descenso de dicho punto, llamado flecha de flexión o simplemente flexión,  $S$ . Según la Ley de Hooke, la fuerza  $F$  es proporcional a la flexión  $S$ , esto es:

$$F = k S \quad (2.3)$$

Donde la constante de proporcionalidad  $k$  (constante elástica) depende de las características geométricas de la varilla y del módulo de Young,  $Y$ , del material. El análisis de este fenómeno por resistencia de materiales demuestra que [129,130]:

$$F = \frac{Yab^3}{4L_1^3} S \quad (2.4)$$

Para una varilla de sección rectangular, siendo  $L_1$  la distancia entre los dos soportes delgados y/o cuchillas, a la anchura de la varilla y  $b$  el espesor la misma.

Si  $F$  se mide en newton y todas las longitudes en metros, el módulo de Young vendrá expresado en  $N/m^2$  o pascales.

Las pruebas se llevaron a cabo empleando la máquina de ensayos BOSE Electroforce y el software WINTEST 4.1.

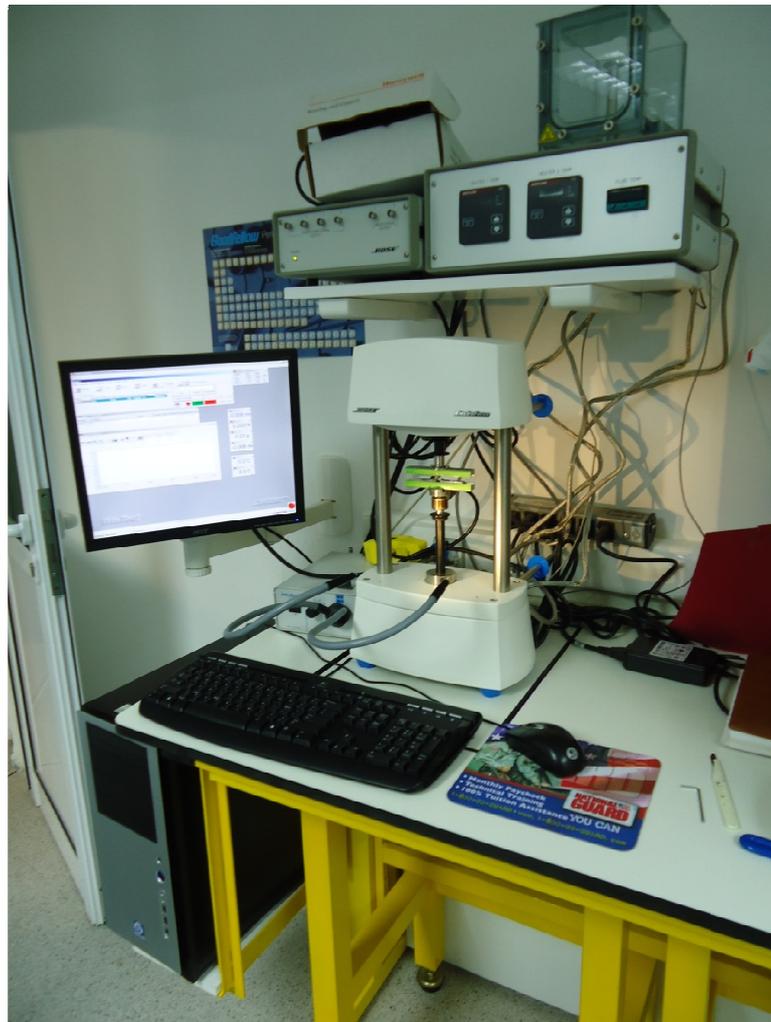


Figura 73. Máquina de ensayos BOSE Electroforce.

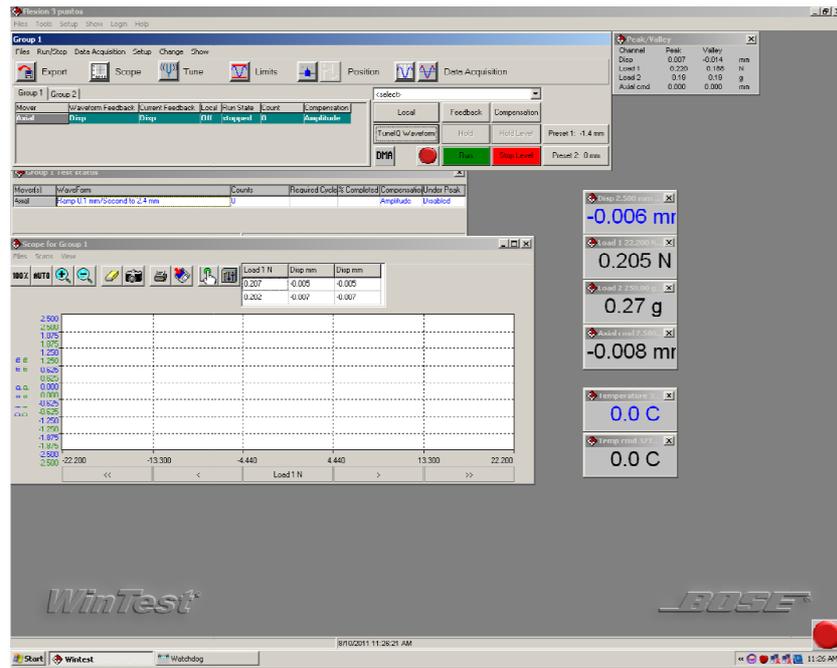


Figura 74. Pantalla del WINTEST 4.1.

### 2.6.3 Métodos Electroquímicos

El proceso de corrosión, especialmente en los metales, es un proceso electroquímico, donde se suceden reacciones de oxidación, generalmente de la misma estructura metálica, y reducción; estableciéndose así un intercambio de electrones, y consecuentemente el paso de una corriente eléctrica entre un ánodo y un cátodo [131].

Así, siendo la corrosión un fenómeno electroquímico en donde una estructura metálica se deteriora por la acción de un ambiente agresivo, el empleo de técnicas electroquímicas para la evaluación de la corrosión ha sufrido un gran desarrollo en todo el mundo [132].

Estas técnicas electroquímicas permiten realizar evaluaciones en tiempo real (mediciones instantáneas), son más rápidas que técnicas empleadas anteriormente, como el uso de testigos a los cuales se les determina el peso perdido después de un período de exposición. Las técnicas electroquímicas son, además, muy efectivas ya que proporcionan información con relación a la morfología del ataque o deterioro de una estructura distinguiendo, por ejemplo, entre corrosión localizada, corrosión general, corrosión galvánica, etc. [132].

Para la aplicación de estas técnicas debemos construir en el laboratorio una célula electroquímica. Esta célula consta de los siguientes componentes: una fuente de corriente o, más comúnmente en el laboratorio, con un potencióstato, que proporciona a la probeta del metal estudiado, denominada electrodo de trabajo, el potencial deseado con respecto a un electrodo de referencia, que en nuestro caso será de calomelano, que se caracteriza por poseer un potencial estable mientras lo atraviesa una corriente [127].

Para cerrar el circuito con el electrodo de trabajo se utiliza un electrodo auxiliar o contraelectrodo. Este electrodo auxiliar suele ser de platino o de otro material inerte, para no influir en el sistema estudiado metal / medio agresivo. Para cerrar finalmente el circuito y proporcionar continuidad, las disoluciones en las que se encuentran introducidos los electrodos deben estar conectadas mediante un puente salino que permita el paso de los electrones [127].

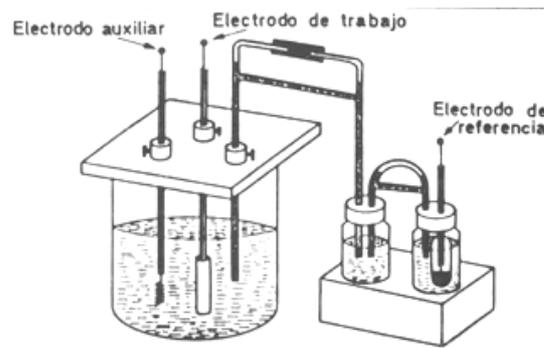


Figura 75. Montaje en el laboratorio de una célula electroquímica.

Partiendo del conocimiento teórico de que en un proceso electroquímico existe un movimiento de electrones y por tanto una corriente eléctrica, podemos tener técnica en:

- CD = Corriente Continua
- CA = Corriente Alterna

Las técnicas en corriente continua (CD) son:

- Potencial de corrosión o potencial de circuito abierto. (O.C.P.).
- Potencial de picadura o pitting.
- Voltametría cíclica.

La técnica en corriente alterna (CA) es:

- Espectroscopía de impedancia electroquímica.

A continuación se describen las técnicas que se utilizarán posteriormente. Dichas técnicas serán las siguientes:

- Potencial de corrosión o potencial de circuito abierto
- Espectroscopía de impedancia electroquímica

### 2.6.3.1 Potencial de corrosión

Cuando introducimos un metal en una disolución de sus propios iones, caso mostrado en la siguiente Figura, por ejemplo cobre en sulfato de cobre podemos obtener lo que se denomina potencial de electrodo.

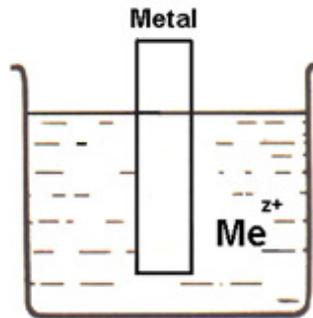


Figura 76. Metal introducido en una disolución de sus propios iones ( $Me^{z+}$ ).

En la práctica vamos a encontrar muy pocos metales que industrialmente trabajen en disoluciones que contengan sus propios iones, en la mayoría de los casos, el metal trabaja en otro tipo de disoluciones, mostrada en la siguiente Figura. En este caso, cuando un metal se encuentra sumergido en cualquier disolución el potencial es denominado Potencial de corrosión.

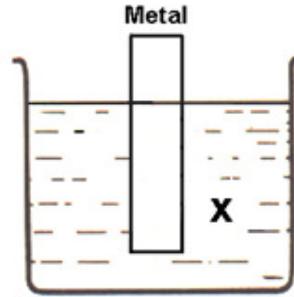


Figura 77. Metal en una disolución (X) que no lleva sus iones.

El potencial del circuito abierto (potencial de corrosión) es el potencial en el cual no hay corriente; es decir, los experimentos basados en la medida del potencial del circuito abierto son experimentos potenciométricos [133]. Por ello, en este método, la célula electroquímica no dispone del electrodo auxiliar.

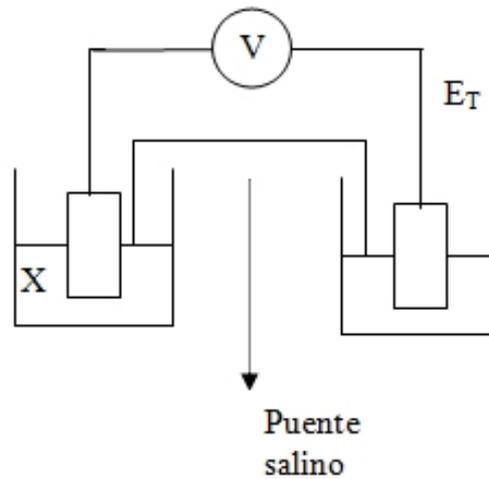


Figura 78. Montaje de la célula electroquímica para la medida del potencial de corrosión. Donde: Eref es el electrodo de referencia; ET es el electrodo de trabajo; X es la disolución y V el voltímetro.

La base de las medidas potenciométricas de la concentración es la ecuación de Nernst, que relaciona la concentración de la especie electroactiva en la superficie del electrodo ( $C_s$ ) al potencial en ese electrodo ( $e$ ); es decir, para la reacción  $O + e^- = R$ .

$$E = E^{o'} + \frac{0.059}{n} \log \frac{C_O^S}{C_R^S} \quad (2.5)$$

Donde  $E^{o'}$  es el potencial de la reacción de transferencia del electrón. El potencial  $E$  se mide entre dos electrodos: el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. El electrodo de trabajo se selecciona de forma que su potencial sea sensible a la concentración de la solución, mientras que el electrodo de referencia proporciona un potencial estable de referencia para la medida del potencial del electrodo de trabajo [133].

Una vez medido el potencial correspondiente al electrodo de trabajo frente al potencial del electrodo de referencia, durante cierto tiempo (un minuto, dos minutos, cinco minutos, diez minutos, una hora, etc.), este método muestra, en una gráfica, el potencial de las muestras frente al tiempo [131]. Pudiéndose obtener tres casos de comportamiento del electrodo de trabajo frente a la disolución:

El potencial sube a medida que transcurre el tiempo o permanece constante, como muestran las dos Figuras siguientes, 79 y 80; esto quiere decir que el material se está pasivando, por tanto no hay corrosión. En efecto, nos estamos basando en que el proceso de corrosión implica paso de corriente eléctrica, sino se genera corriente eléctrica y el potencial se mantiene constante o pasa a valores positivos esto quiere decir que se pasiva.

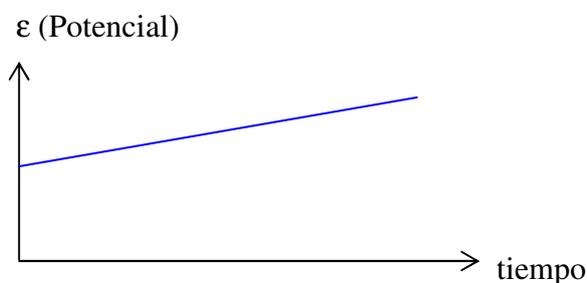


Figura 79. Potencial en aumento con el paso del tiempo.

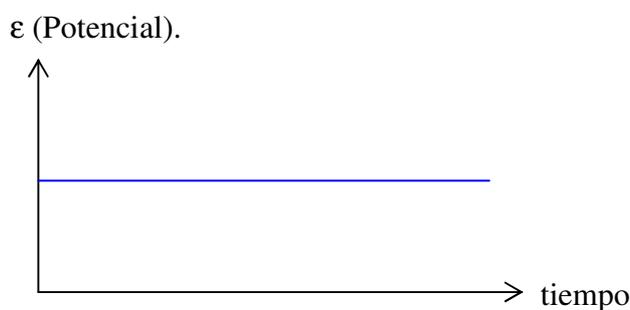


Figura 80. Potencial constante frente al tiempo.

El potencial disminuye a medida que transcurre el tiempo, como se muestra en la siguiente Figura 81; esto quiere decir que el material se está corroyendo.

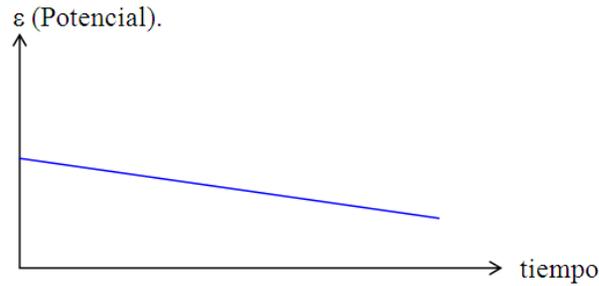


Figura 81. Disminución del potencial frente al tiempo.

El potencial oscila a medida que transcurre el tiempo, como muestra la siguiente Figura; esto quiere decir que existe algún error, por ejemplo, puede estar mal el electrodo de referencia.

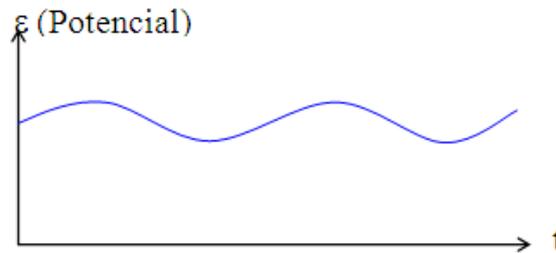


Figura 82. Ejemplo de medida errónea del potencial.

### 2.6.3.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

La relación existente entre las propiedades eléctricas de un material y otras propiedades físicas, químicas o mecánicas de éste se pueden estudiar a través del empleo de la espectroscopia de impedancias, una técnica en la que se mide la impedancia eléctrica de un material en un intervalo de frecuencia apropiado.

Los cambios que se producen la respuesta de la impedancia cuando se varía la frecuencia de la señal de perturbación aplicada reflejan un cambio en las propiedades del material, por lo que es posible extraer información acerca del sistema y sus características.

Desde hace tiempo se conoce la teoría para el análisis de los espectros de impedancia por lo de su utilización en los laboratorios electroquímicos y de corrosión es habitual. Sin embargo, su utilización resultaba poco atractiva por la limitación impuesta por el reducido espectro de frecuencias disponibles (del orden de las

frecuencias acústicas) y la pequeña magnitud de las señales empleadas como señal de perturbación dando lugar a la obtención de respuestas con mucho ruido. Sin embargo, en la actualidad la disponibilidad de instrumentación sofisticada, capaz de utilizar un amplio intervalo de frecuencias para la perturbación y dotada de sistemas digitales para el procesamiento de los datos, ha hecho posible su uso para la caracterización del comportamiento de materiales, la predicción de su tiempo de vida útil o del riesgo de la incidencia de fallos.

Por ello esta técnica espectroscópica se ha convertido en una herramienta muy eficaz también durante procesos de diseño y manufactura de materiales.

La ventaja principal de esta técnica surge de que a menudo resulta más factible el hacer medidas eléctricas en una parte de un sistema bajo estudio que llevar a cabo sobre éste procedimiento de control tanto de naturaleza mecánica como química, los cuales suelen ser muy laboriosos y precisan de periodos prolongados para obtener una información semejante. Aún más importante es el hecho de que el empleo de la técnica EIS para la consecución de estos objetivos es un proceso no destructivo que puede realizarse sobre partes reales de un sistema mientras se encuentra sometido a condiciones reales de operación lo que en caso contrario hubiera requerido de su simulación en el laboratorio. Por lo tanto, la espectroscopia de impedancias permite considerar un mayor grado de fiabilidad en los de control, puesto no siempre es posible conseguir que las condiciones del laboratorio reproduzcan satisfactoriamente aquéllas que enfrenta el material con su medio de operación.

#### ***2.6.3.2.1 Teoría para medida de la impedancia de dieléctricos***

Las propiedades eléctricas de un material se pueden definir en términos de su capacitancia eléctrica,  $C$ , y su conductancia,  $G$ ; es decir, la caracterización de un material se puede realizar en función de su capacidad para almacenar y transferir una carga eléctrica. El cambio de estas propiedades con la frecuencia, así como el tiempo y la temperatura, se pueden relacionar con el comportamiento del material, por lo que esta relación es útil para obtener sencilla y rápidamente información acerca de su composición química, propiedades reológicas y movilidad molecular. Asimismo, esa técnica también se puede emplear para el análisis de materiales no homogéneos o iónicos, tales como las interfases electro-electrolito, obteniéndose en este caso información acerca de las fases constituyentes y la estructura física del sistema.

Para determinar la respuesta dieléctrica de un material, los electrodos se someten a un potencial de sinusoidal que produce la polarización de la muestra:

$$E(t) = \Delta E \sin(\omega t) \quad (2.6)$$

Donde:  $E(t)$  es el potencial instantáneo,  $\Delta E$  es la amplitud máxima de la señal de potencial,  $\omega$  es la frecuencia en radianes por segundo, siendo  $\omega = 2\pi f$ , y  $f$  es la frecuencia en hertz y  $t$  es el tiempo.

Como resultado de esta perturbación de potencial de tipo sinusoidal, se produce el paso de una corriente en el sistema que también será sinusoidal y de la misma frecuencia, aunque presentará una fase y una amplitud distintas:

$$I(t) = \Delta I \sin(\omega t + \theta) \quad (2.7)$$

Donde  $I(t)$  es la corriente instantánea,  $\Delta I$  es la amplitud máxima de la señal de corriente resultante, y  $\theta$  es el ángulo de fase. Este efecto entre potencial y la corriente alterna se presenta de forma esquemática en la siguiente Figura.

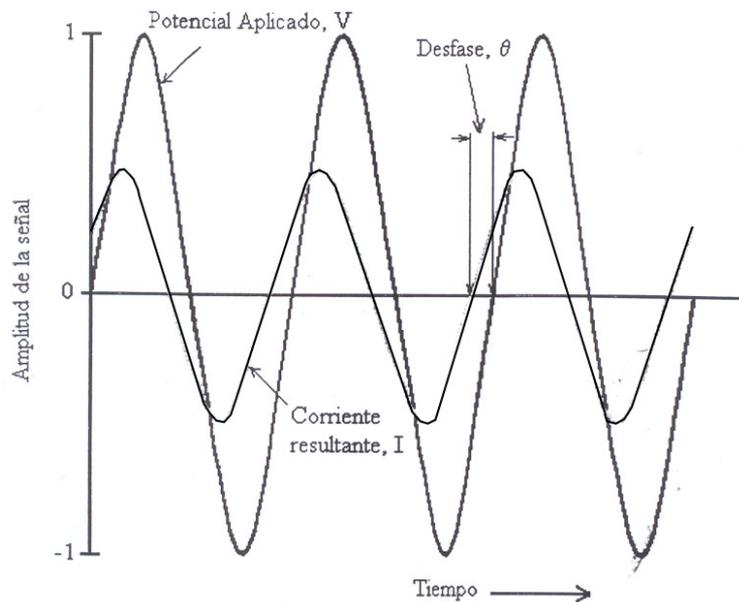


Figura 83. Respuesta dieléctrica de un material en EIS.

La relación existente entre potencial aplicado y la corriente que fluye en el sistema es lo que se conoce como impedancia, la cual es básicamente análoga a la

relación resistencia-corriente-potencial (ley de Ohm) característica de un circuito DC. La impedancia  $Z$  también es una magnitud vectorial pues contiene un módulo,  $\Delta E/ \Delta I$  y una fase,  $\theta$ .

Si se aplica un potencial sinusoidal a través de una resistencia pura de magnitud  $R$ , entonces el módulo de la impedancia es  $|Z|=R$  y la fase  $\theta=0$ , para todas las frecuencias. Esto se muestra seguidamente en una representación de las componentes real,  $a$ , e imaginaria,  $-jb$ , representación en el plano complejo- como un punto sobre el eje real.

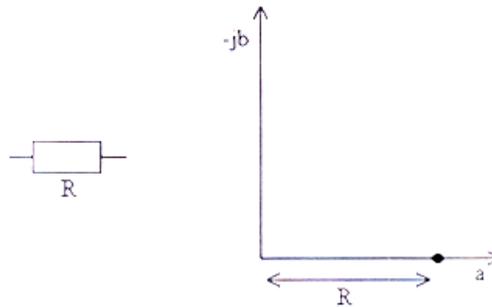


Figura 84. Espectro de impedancias para una resistencia pura representado en el plano complejo.

Si, en cambio, la señal sinusoidal se aplica a través de una capacitancia pura, entonces la impedancia depende de la frecuencia, de acuerdo a la relación  $Z=1/\omega C$ , y el ángulo de fase es de  $90^\circ$ . Cuando la frecuencia aumenta, el módulo de la impedancia disminuye como se muestra en la siguiente Figura.

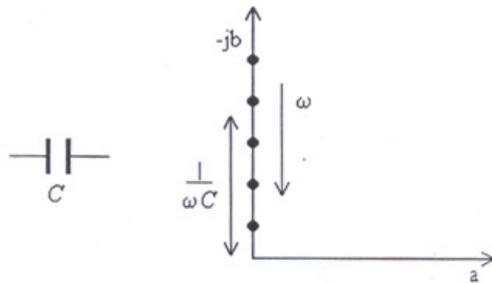


Figura 85. Espectro de impedancias para un condensador representado en el plano complejo.

A su vez, también se puede deducir de forma inmediata el resultado de combinar estos dos elementos de circuito básicos, bien en serie o en paralelo, como se muestra en las dos siguientes ilustraciones.

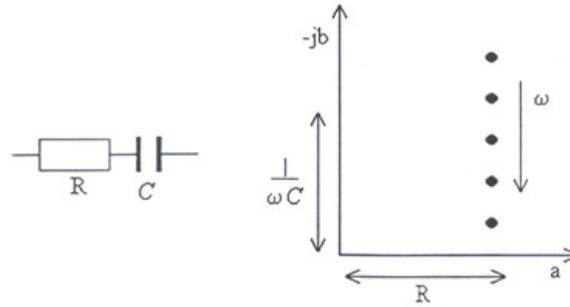


Figura 86. Espectros de impedancias para una resistencia y un condensador combinados en serie representados en el plano complejo.

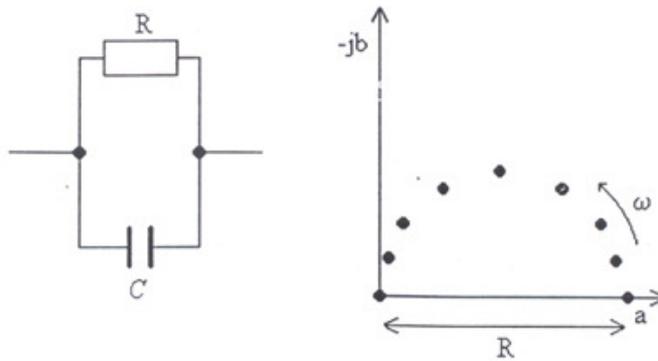


Figura 87. Espectros de impedancias para una resistencia y un condensador combinados en paralelo representados en el plano complejo.

Por tanto, con la medida de la impedancia compleja  $Z$ , y tras separar sus correspondientes componentes real  $Z'$  e imaginaria  $Z''$ , véase la siguiente Figura, es posible determinar los valores de la conductancia  $G$  y la capacitancia  $C$ :

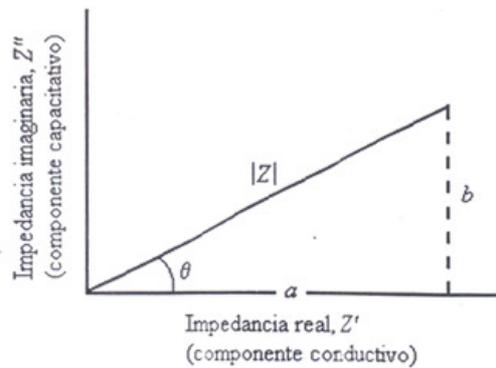


Figura 88. La capacidad,  $C$  y la conductancia,  $G$  de un material se puede calcular a partir de la impedancia compleja  $Z$  de la muestra y su posterior descomposición en sus componentes real e imaginaria.

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\Delta E \sin(\omega t)}{\Delta I \sin(\omega t + \theta)} = a \cos \theta + b \sin \theta \quad (2.8)$$

$$Z = Z' + jZ'' = \frac{1}{G} + \frac{1}{\omega C} \quad (2.9)$$

Donde:  $j = \sqrt{-1}$ , y:

$$\theta = \arctg \left( \frac{b}{a} \right) \quad (2.10)$$

Mientras que el módulo de la impedancia absoluta es:

$$|Z| = \left( a^2 + b^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

### 2.6.3.2.2 *Impedancia de una célula electroquímica*

Cuando un electrodo experimenta reacciones electroquímicas, se tienen que considerar dos procesos interfaciales paralelos: uno es debido a la doble capa que se genera en la interfase y que recuerda el comportamiento de un condensador, y el otro corresponde a la transferencia electrónica a través de la interfase que se produce a través de un proceso faradaico.

Para una reacción electródica sencilla en una etapa de la forma:



Las reacciones electroquímicas se pueden representar por medio de un circuito eléctrico como el que se presenta en la siguiente Figura como (a). El circuito consiste en una resistencia óhmica en el electrolito,  $R\Omega$ , una capacidad interfacial,  $C_d$ , una resistencia de transferencia de carga,  $R_{ct}$ , y una impedancia de difusión (tipo Warburg),  $W^\sigma$ , que es una cantidad compleja en sí misma. Todos los componentes que se consideran en la Figura (a), se pueden resolver a partir de la medida de la impedancia del sistema en un intervalo de frecuencias que sea lo suficientemente amplio.

En el caso de que fuera posible despreciar la impedancia de difusión o de Warburg, es decir cuando la reacción electroquímica estuviera controlada por la transferencia de carga exclusivamente, se encuentra una situación más sencilla que se presenta en la Figura (b).

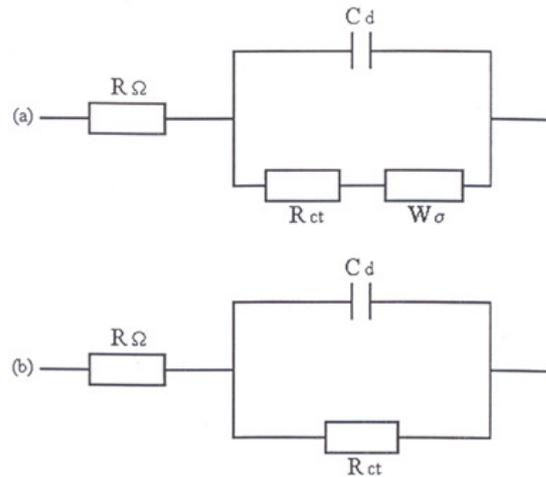


Figura 89. Circuito equivalente para una reacción electroquímica sencilla en una etapa. general, y b) caso modificado en el que se puede despreciar la difusión.

a) Situación

La impedancia de este circuito viene dada por:

$$Z = Z' + jZ'' = R_{\Omega} + \frac{R_{ct}}{1 + j\omega R_{ct} C_d} \quad (2.12)$$

Por consiguiente, las componentes de la impedancia son:

$$Z' = R_{\Omega} + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_d^2} \quad (2.13)$$

$$Z'' = -\frac{R_{ct}^2 \omega C_d}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_d^2} \quad (2.14)$$

Para la presentación gráfica y el subsiguiente análisis de los datos experimentales obtenidos con la espectroscopia de impedancias electroquímica frecuentemente se recurre a la representación del logaritmo del módulo de la impedancia  $|Z|$  y el ángulo de fase  $\theta$  como función del logaritmo de la frecuencia lo que se conoce como “diagrama de Bode” y se muestra en la siguiente Figura (a). El módulo de la impedancia se hace independiente de la frecuencia tanto a frecuencias muy altas como frecuencias muy bajas, lo que resulta en sendas líneas horizontales en  $R_{\Omega}$  y en  $R_{ct} + R_{\Omega}$ , de forma que es posible determinar estos dos parámetros. Por otra parte, en la región intermedia de frecuencias  $|Z|$  es inversamente proporcional a la frecuencia, por lo que en el diagrama de Bode se obtiene una línea recta de pendiente -1. El valor de la capacidad se puede determinar a partir de esta zona intermedia tomando:

$$C_d = \frac{1}{|Z|\omega} \quad (2.15)$$

Un procedimiento alternativo al citado se basa en la ecuación siguiente:

$$\left[ Z' - \left( R_{\Omega} + \frac{R_{ct}}{2} \right) \right]^2 + (Z'')^2 = \left( \frac{R_{ct}}{2} \right)^2 \quad (2.16)$$

Ya que una gráfica de esta ecuación en el plano complejo es un semicírculo con un radio  $R_{ct}/2$ , que representa dos puntos de corte con el eje real,  $R_{\Omega}$  y  $R_{ct} + R_{\Omega}$ , como se puede observar en la Figura (b). Una gráfica de este tipo se denomina un “diagrama de Nyquist”. En el máximo del semicírculo se tiene:

$$\omega_{max} = \frac{1}{C_d R_{ct}} \quad (2.17)$$

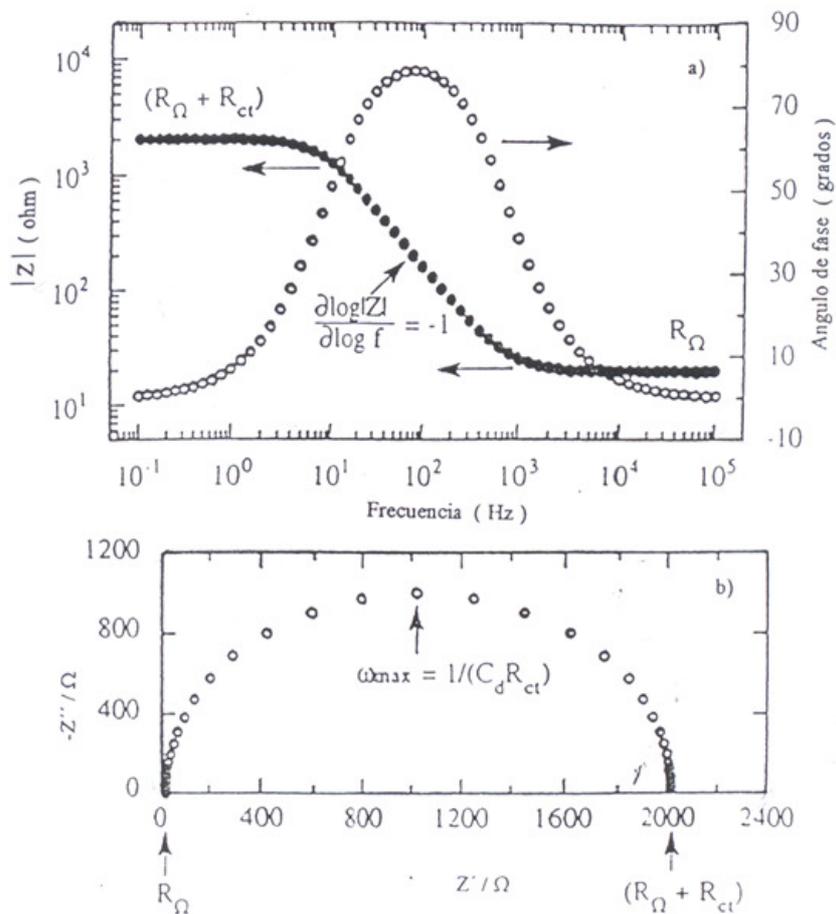


Figura 90. Respuesta de impedancia simulada a partir del circuito equivalente de la Figura (b) con  $R_{\Omega}=2000\Omega$  y  $C_d=100\mu F$ . (a) En un diagrama de Bode, y (b) En un diagrama Nyquist.

Por lo que también se pueden resolver los tres parámetros  $R_{\Omega}$ ,  $R_{ct}$  y  $R_{\Omega}$  a partir de la representación de los datos experimentales en un diagrama de Nyquist.

Las reacciones electroquímicas reales que intervienen en los procesos de corrosión son mucho más complicadas que las descritas hasta ahora, pues pueden

contener más de una constante de tiempo RC, o presentar comportamientos de tipo inductivo. Esta situación puede verse también complicada por otros factores tales como la existencia de procesos de difusión y de adsorción, y la presencia de una película superficial interpuesta en la interfase, como la que se encuentra cuando existe sobre la superficie del metal una capa de pintura o una película porosa de óxido. Incluso, en muchos casos, se observa que las medidas de la impedancia de electrodos sólidos presentan un cierto grado de dispersión. Esto es, en el diagrama de Nyquist se encuentra un arco de semicírculo deprimido en lugar de un verdadero semicírculo, existiendo un gradiente  $-\partial \log |Z| / -\partial \log f$  inferior a la unidad en el diagrama de Bode. La justificación para esta dispersión, conocida como elemento de fase constante (CPE), se asocia a faltas de homogeneidad tridimensional de la superficie de los electrodos sólidos o a su rugosidad.

### **2.6.3.2.3** *Elementos constituyentes de los circuitos equivalentes*

La principal ventaja de la espectroscopia de impedancia electroquímica, en relación con las medidas realizadas en tiempo real con técnicas electroquímicas convencionales, radica en que los datos de dispersión con la frecuencia se pueden describir de forma analítica a través del uso de un circuito equivalente. Los elementos del circuito equivalente representan los diversos procesos macroscópicos responsables de los procesos de transporte de masa y de carga en el sistema.

Puesto que la dependencia con la frecuencia de la mayoría de los elementos de un circuito equivalente es muy sencilla cuando se considera cada elemento por separado, es posible deducir combinaciones de éstos que permitan su relación directa con procesos físicos específicos cada vez que se observan nuevos efectos a partir de los espectros de impedancias. Esto se consigue construyendo subcircuitos dentro del circuito equivalente general para un sistema, simplificándose de nuevo proceso de análisis de los experimentales.

En la tabla 20, se presenta una relación de los elementos que se emplean para la construcción de los circuitos equivalentes para sistemas electroquímicos que permiten el análisis de los datos experimentales de los espectros de impedancias. En la tabla también se recogen las funciones de dispersión correspondientes para cada elemento expresadas en forma de impedancia y de admitancia (inversa de la impedancia).

Elementos de carga para circuitos equivalentes de los procesos electroquímicos, con sus correspondientes símbolos y relaciones de dispersión.				
Elemento	Símbolo	Admitancia	Impedancia	Parámetros
Resistencia	R	$1/R$	R	R
Condensador	C	$j\omega C$	$-j/\omega C$	C
Inductancia	L	$-j/\omega L$	$j\omega L$	L
Warburg	W	$Y_0 \sqrt{(j\omega)}$	$1 / Y_0 \sqrt{(j\omega)}$	$Y_0$
CPE	Q	$Y_0 (j\omega)^n$	$(j\omega)^{-1} / Y_0$	$Y_0, n$
Tanhiperbólica	T	$Y_0 \sqrt{(j\omega)} \operatorname{Tanh} [B\sqrt{(j\omega)}]$	$\operatorname{Coth} [B\sqrt{(j\omega)}] / Y_0 \sqrt{(j\omega)}$	$Y_0, B$
Cotanhiperbólica	O	$Y_0 \sqrt{(j\omega)} \operatorname{Coth} [B\sqrt{(j\omega)}]$	$\operatorname{Tanh} [B\sqrt{(j\omega)}] / Y_0 \sqrt{(j\omega)}$	$Y_0$

Tabla 20. Elementos de carga para circuitos equivalentes de los procesos electroquímicos, con sus correspondientes símbolos y relaciones de dispersión.

De esta forma se demuestra que la impedancia de una resistencia no presenta ninguna componente imaginaria y el ángulo de fase es de cero grados, por lo que la corriente y la impedancia son independientes de la frecuencia aplicada.

En cambio, en el caso de un condensador, la impedancia no presenta ninguna componente real y su componente imaginaria es una función tanto de la capacidad del condensador como de la frecuencia de la señal AC aplicada. Además, la impedancia de un condensador varía de forma inversamente proporcional a la frecuencia, por lo que a frecuencias altas un condensador se comporta como un cortocircuito su impedancia de hacia cero, mientras que actúa como un circuito abierto (impedancia infinita) a frecuencias bajas.

Un tercer elemento eléctrico sencillo es la inductancia. Su comportamiento como elemento de carga recuerda en cierta medida al del condensador pues la corriente que fluye a través de una inductancia siempre presenta un desfase de 90

grados respecto al potencial AC aplicado. Sin embargo, en este caso el cambio de fase entre las dos magnitudes eléctricas es de sentido opuesto al observado para el caso anterior pues ahora la corriente va retrasada respecto al potencial. Además, la impedancia de una inductancia aumenta con la frecuencia por lo que actúa como un cortocircuito a frecuencias bajas y presenta una impedancia muy grande para frecuencias elevadas.

En un sistema electroquímico es necesario que las especies participantes en la reacción electródica difundan desde o hacia el electrodo.

Estos procesos dan lugar a un efecto de dispersión con la frecuencia que es característico, y que se representa en un circuito equivalente a través de un nuevo elemento de carga que se conoce como impedancia de Warburg  $W\sigma$ . Su relación de dispersión se obtiene a partir de la segunda Ley de Fick, que en el caso de un proceso con difusión lineal resulta en una expresión para la admitancia de la forma:

$$Y^*(w) = Y_0 \sqrt{jw} = Y_0^* \left[ \sqrt{\frac{w}{2}} + j \sqrt{\frac{w}{2}} \right] \quad (2.18)$$

Donde Y es el parámetro ajustable que contiene el coeficiente de difusión así como otros parámetros que dependen de las características del sistema electroquímico.

Otro elemento de carga necesario para la descripción de los sistemas electroquímicos a través de un circuito equivalente es el elemento de fase constante (CPE), que se introduce en el caso de procesos electroquímicos sobre electrodos sólidos. Para su descripción fenomenológica se puede considerar la ecuación siguiente, que permite describir la dispersión de la admitancia con la frecuencia para este elemento.

$$Y^*(w) = Y_0 (jw)^n = Y_0 w^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + Y_0 w^n \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{2}\right) \quad (2.19)$$

En realidad se puede considerar que esta ecuación para la dispersión de un CPE es una expresión muy general ya que todos los elementos de carga presentados con anterioridad se pueden considerar como casos particulares de ésta con solo seleccionar valores adecuados para el exponente n. Así, la admitancia de una resistencia se obtiene para  $n=0$  ya que en este caso  $R=Y_0^{-1}$ ; se obtiene una capacidad

para  $n=1$  siendo  $C=Y_0$ ; para  $n=0.5$  se tiene un elemento de Warburg; y para  $n=-1$  se trata de una inductancia caracterizada por  $L=Y_0^{-1}$ .

Finalmente, para la descripción completa de un sistema electroquímico en términos de un circuito equivalente es necesario introducir otros dos elementos de carga que den cuenta de otros tantos procesos difusivos, de longitud finita, que se originan en el caso de que existan barreras físicas en la superficie del metal, esto es, en el caso de la existencia de nuevas interfases interpuestas entre la interfase electrodisolución. Esta situación se produce cuando existe una barrera que bloquea la difusión de las especies reaccionantes, elemento que se representa como T, y la ecuación de dispersión correspondiente presenta una funcionalidad del tipo de una tangente hiperbólica como la que se presenta en la ecuación siguiente:

$$Y^*(w) = Y_0 \sqrt{(jw)} \operatorname{Tanh}[B \sqrt{(jw)}] \quad (2.20)$$

Donde los parámetros  $Y_0$  y  $B$  contienen el coeficiente de difusión además de otras variables características del sistema. Separando en esta ecuación las componentes real e imaginaria se obtiene:

$$Y^*(w) = Y_0 \sqrt{\frac{w}{2}} \left[ \frac{\operatorname{senh}(Z) - \operatorname{sen}(Z)}{\operatorname{cosh}(Z) - \operatorname{cos}(Z)} + j \frac{\operatorname{senh}(Z) - \operatorname{sen}(Z)}{\operatorname{cosh}(Z) - \operatorname{cos}(Z)} \right] \quad (2.21)$$

Con:

$$Z = B \sqrt{2w} \quad (2.22)$$

Para valores grandes de  $Z$  las dos ecuaciones anteriores se aproximan a la representación de Warburg, mientras que para valores pequeños de  $Z$  la ecuación inmediatamente anterior se reduce a la relación de dispersión sencilla que se obtiene en el caso de la combinación en serie de una resistencia con una capacidad:

$$Y^*(w) = \frac{B}{3Y_0} - \frac{j}{Y_0 B w} \quad (2.23)$$

El otro elemento difusivo de longitud finita a considerar surge cuando se mantiene una concentración o actividad fija para especies que difunden a través de una cierta barrera. Este tipo de comportamientos se representa con el símbolo O y se

encuentra a menudo en los sistemas en corrosión. La ecuación de dispersión correspondiente presenta ahora una funcionalidad de cotangente hiperbólica:

$$Y^*(w) = Y_0 \sqrt{(jw)} \operatorname{Coth} [B \sqrt{(jw)}] \quad (2.24)$$

Reorganizando asimismo esta ecuación en una componente real y otra imaginaria se tiene:

$$C_d = \frac{1}{|Z| \omega} \quad (2.25)$$

Como en el caso precedente, la expresión de Warburg se puede obtener a partir de esta ecuación para valores grandes de Z, mientras que para valores pequeños de este parámetro lo que se obtiene esta vez es una expresión típica de un circuito formado por una resistencia y una capacidad combinados en paralelos:

$$Y^*(w) = \frac{Y_0}{B} - \frac{jY_0 B w}{3} \quad (2.26)$$

Para estos dos elementos de difusión finita T y O, el parámetro  $Y_0$  depende del coeficiente de difusión así como de otros parámetros característicos del material, mientras que el parámetro B responde más bien a las características físicas de la muestra.

La utilidad de estos elementos de carga considerados con vistas a la simulación del comportamiento de un determinado sistema real bajo estudio con la espectroscopia de impedancias, se pone de manifiesto al considerar que la impedancia total de un circuito eléctrico se puede calcular a partir de la combinación algebraica de las impedancias de los elementos que lo constituyen según algunas reglas sencillas. Así, para dos elementos de circuito combinados en serie, la impedancia total del sistema viene dada simplemente por el vector suma de los valores de la impedancia de cada elemento individual:

$$Z_0 = Z_1 + Z_2 \quad (2.27)$$

Aunque la expresión para la impedancia total de dos elementos combinados en paralelo es más compleja, se admite de forma análoga que, en este caso, la admitancia total es igual a la suma de las admitancias de cada componente individual. Por lo tanto, la impedancia total será:

$$\frac{1}{Z_p} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \quad (2.28)$$

De esta manera se puede construir circuitos equivalentes más complicados conteniendo combinaciones en serie o en paralelo de diversos circuitos más sencillos, determinándose la impedancia total del sistema a partir del cálculo de las impedancias de cada subcircuito.

#### **2.6.3.2.4 Procedimiento de análisis de los datos EIS: selección del circuito equivalente**

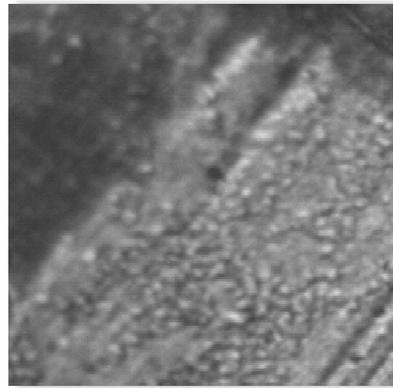
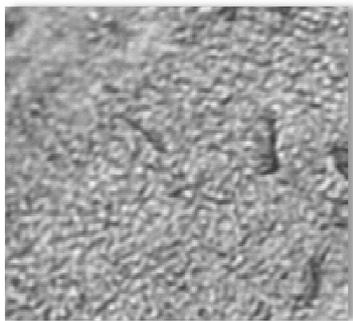
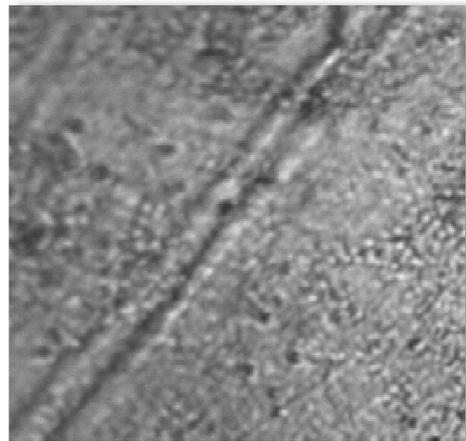
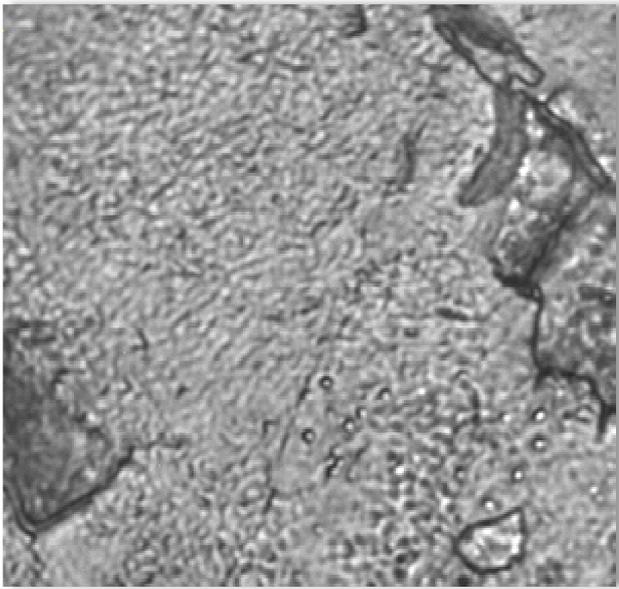
En esta tesis doctoral se ha procedido al análisis de los datos de impedancias a partir de la selección de un circuito equivalente para la descripción del proceso experimental. Para llevar a cabo esta selección se ha intentado identificar el circuito equivalente óptimo desde dos puntos de vista simultáneos: según el “mejor ajuste” de los datos experimentales derivado de la aplicación del método de regresión no lineal desarrollado por Boukamp [134] y el que resulta más razonable desde el punto de vista químico y electroquímico. Los criterios utilizados fueron:

1. El circuito, y sus componentes eléctricos, deben ser coherentes desde el punto de vista de la geometría y las propiedades implícitas del sistema electro-óxido-disolución. A veces es posible utilizar componentes RC en serie o paralelo en alguna parte del circuito, cuando existen tres o más componentes importantes. Sin embargo, no sólo debe procurarse la obtención de un circuito equivalente que resulte correcto algebraicamente para la descripción del espectro de impedancias medido, sino además debe ser consistente con los aspectos físicos y químicos de los componentes del sistema electroquímico.
2. Si se conoce que pasa corriente por el sistema a potencial constante, en el circuito equivalente se tiene que considerar una trayectoria resistiva que no se encuentre bloqueada por un condensador. En general, se puede ajustar los datos a un circuito equivalente que no tenga esa trayectoria resistiva cuando se dispone de medidas exclusivamente a frecuencias intermedias, pero es imprescindible

cuando se analizan las medidas de impedancia obtenidas también a frecuencias relativamente bajas o cuando existe un condensador de elevada capacidad en el circuito.

3. Debe intentarse que el circuito que corresponda el “mejor ajuste” presente el número mínimo de variables (R, C, CPE o n) necesario para describir a los componentes del sistema real. En general, cuanto mayor sea el número de variables, el ajuste será más sencillo, si bien los valores obtenidos pueden estar muy alejados de la realidad al ser meramente el resultado de obtener una situación de mínima dispersión en el proceso de regresión no lineal.
4. Si se encuentra un elemento capacitativo para el cual la capacidad, C, sea inversamente proporcional al espesor de la interfase,  $d$ , lo que es típico de una respuesta dieléctrica ideal, entonces la resistencia, R, que se presenta en paralelo con esta capacidad, debe ser directamente proporcional a  $d$  y presentar un valor elevado.
5. El circuito equivalente hallado debe ser aplicable en una gama amplia de condiciones experimentales respecto al potencial aplicado y el espesor de la película, y también debe observarse una correlación entre un cambio en el valor de un componente particular del circuito y la aparición-desaparición del efecto electroquímico correspondiente [135,136].

# CAPÍTULO 3





# CAPÍTULO 3

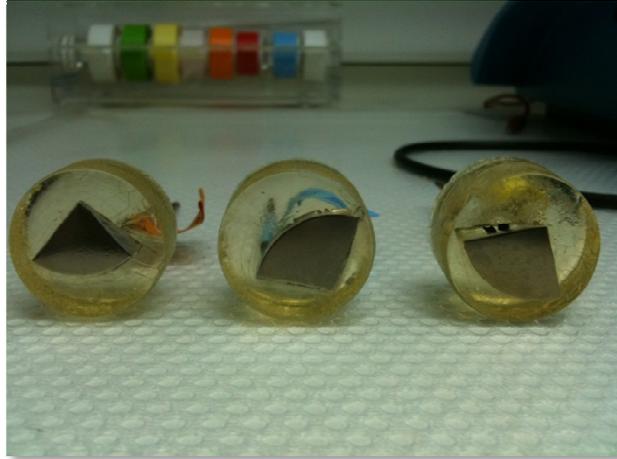
## Resultados obtenidos

### 3.1 Introducción

En el presente capítulo de esta tesis se muestran los resultados que se han obtenido en cada uno de los ensayos realizados.

En primer lugar, se presenta el resultado de la observación microscópica, tanto de las probetas una vez han sido sometidas al ataque metalográfico como después de haber sido tratadas con NaOH 10M. Para la observación metalográfica las probetas han sido sometidas a las siguientes operaciones:

- Desbaste con papel de esmeril de diferentes granulaciones.
- Pulido con pasta de alúmina hasta obtener una superficie tipo espejo, a fin de poder asegurar la reproductividad de los resultados.
- Ataque con un reactivo químico durante un periodo determinado de tiempo, en torno a los dos segundos.



**Figura 91. Detalle de las probetas empleadas en las pruebas.**

El siguiente apartado corresponde a los resultados de la microdureza. Este ensayo se realiza con diferentes valores de carga para todas las probetas sin y con tratamiento superficial.

Posteriormente, y continuando con los ensayos mecánicos, se presentan los resultados de la prueba de flexión, así como los valores del módulo de Young de las tras aleaciones estudiadas.

Finalmente, se muestran los resultados de los ensayos electroquímicos realizados para evaluar la corrosión. En primer lugar, los obtenidos a través de la técnica de potencial de corrosión, habiendo realizado los ensayos a temperatura ambiente y a 40°C tanto para las probetas sin tratamiento como cuando han sido tratadas con NaOH. En segundo lugar se muestran los resultados de la técnica denominada espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

### **3.2 Ataque metalográfico**

Los ataques llevados a cabo a las probetas pulidas se lograron tras realizar una inmersión en un reactivo químico durante 15, 20 y 25 segundos.

La composición del reactivo empleado en los ataques se muestra en la siguiente tabla:

Reactivo	
Componente	Volumen (ml.)
Ácido acético	50
Ácido nítrico (HNO <sub>3</sub> )	20
Ácido fluorhídrico (HF)	5

Tabla 21. Reactivo empleado en el ataque metalográfico.

Las imágenes microscópicas obtenidas se presentan en los siguientes subcapítulos, correspondientes a cada una de las aleaciones estudiadas.

### 3.2.1 Ti5Ta

#### 3.2.1.1 Aumento x150

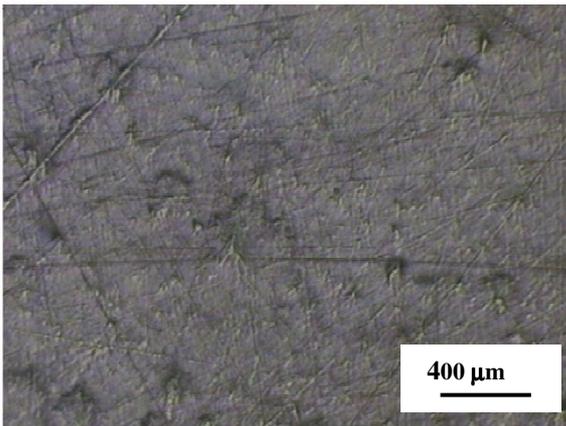


Figura 92. Ti5Ta x150 sin ataque.

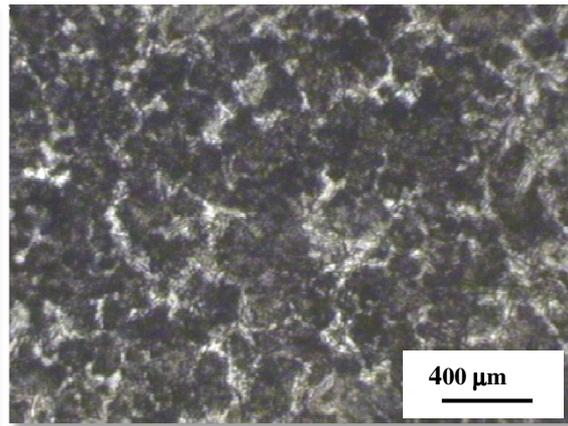


Figura 93. Ti5Ta x150 tras ataque de 15 segundos.

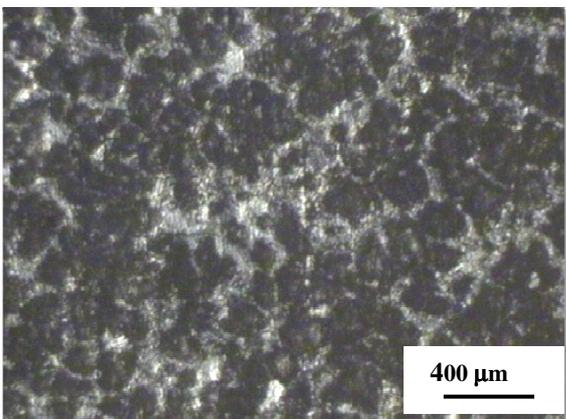


Figura 94. Ti5Ta, x150, tras ataque de 20 segundos.

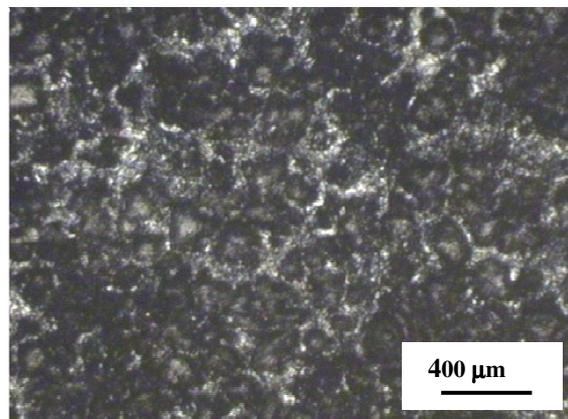


Figura 95. Ti5Ta, x150, tras ataque de 25 segundos.

### 3.2.1.2 *Aumento x300*

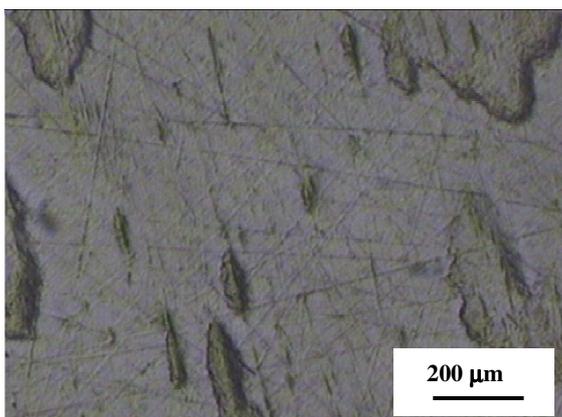


Figura 96. Ti5Ta, x300, sin ataque.

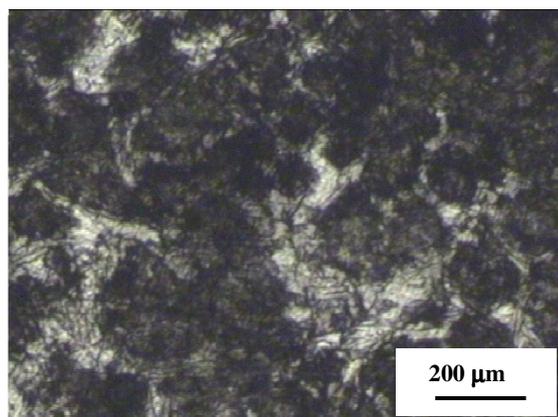


Figura 97. Ti5Ta, x300, tras ataque de 15 segundos.

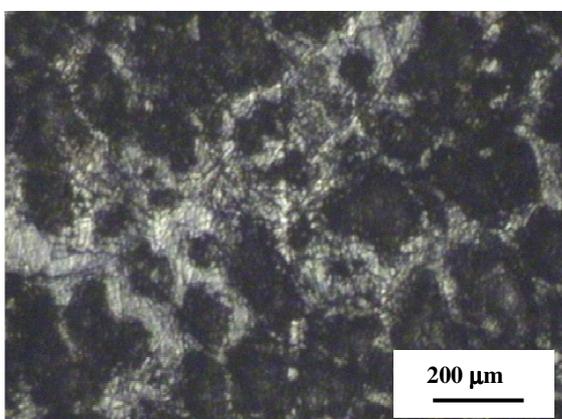


Figura 98. Ti5Ta, x300, tras ataque de 20 segundos.

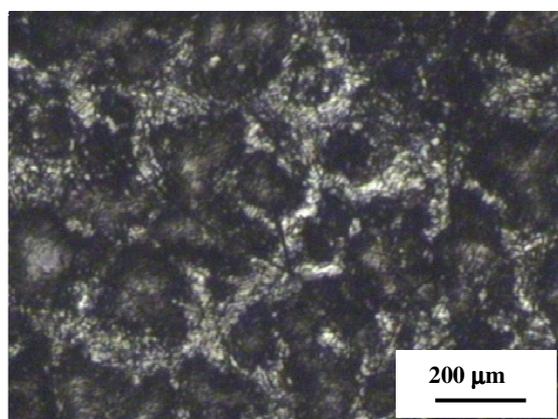


Figura 99. Ti5Ta, x300, tras ataque de 25 segundos.

### 3.2.1.3 *Aumento x600*

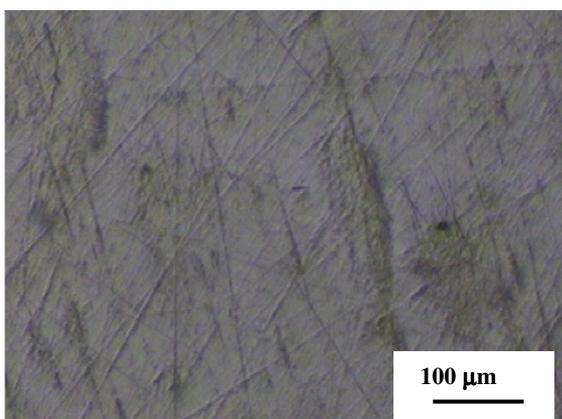


Figura 100. Ti5Ta, x600, sin ataque.

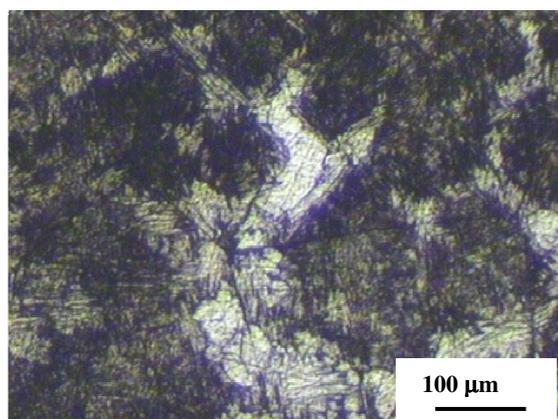


Figura 101. Ti5Ta, x600, tras ataque de 15 segundos.

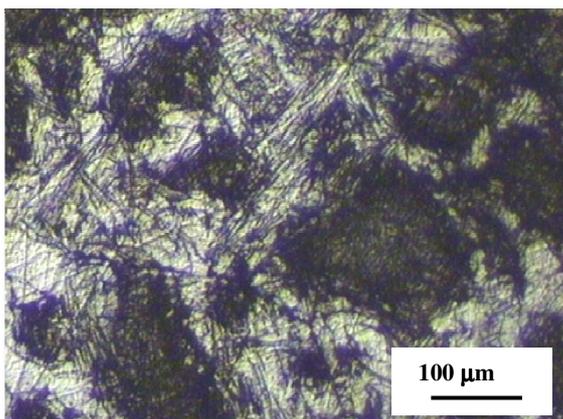


Figura 102. Ti5Ta, x600, tras ataque de 20 segundos.

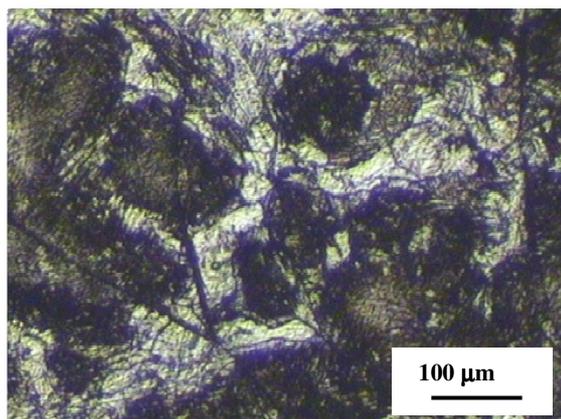


Figura 103. Ti5Ta, x600, tras ataque de 25 segundos.

### 3.2.2 Ti15Ta

#### 3.2.2.1 Aumento x150

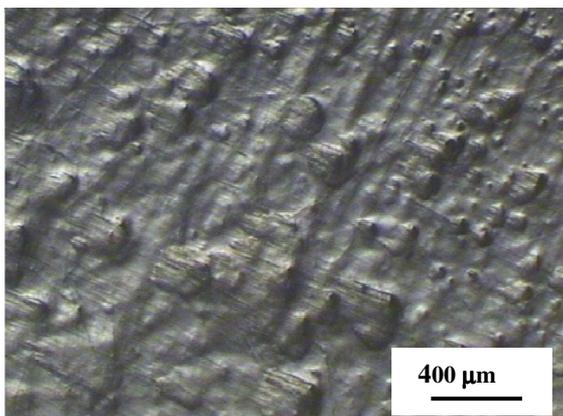


Figura 104. Ti15Ta, x150, sin ataque.

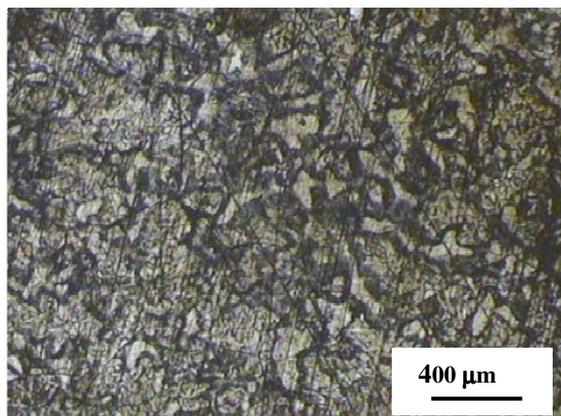


Figura 105. Ti15Ta, x150, tras ataque de 15 segundos.

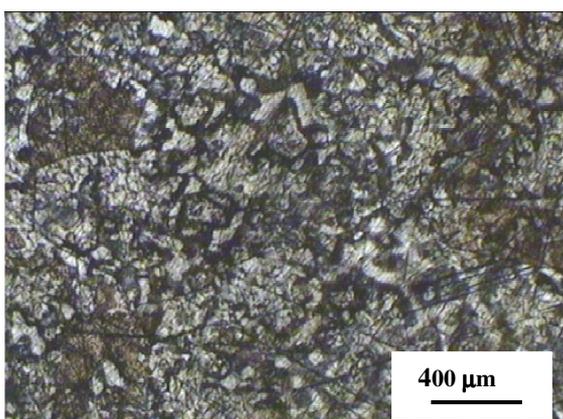


Figura 106. Ti15Ta, x150, tras ataque de 20 segundos.

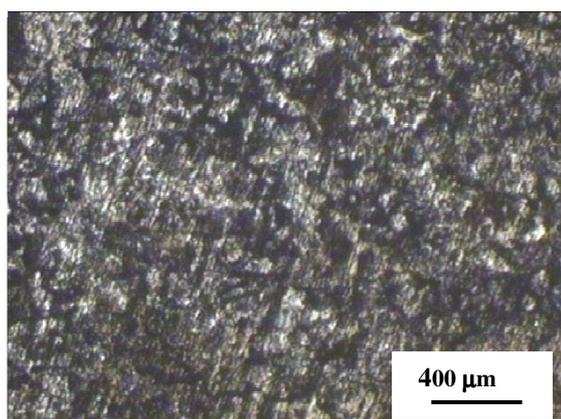


Figura 107. Ti15Ta, x150, tras ataque de 25 segundos.

### 3.2.2.2 *Aumento x300*

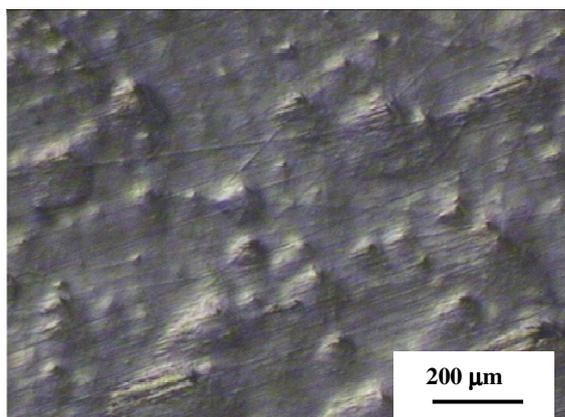


Figura 108. Ti15Ta, x300, sin ataque.

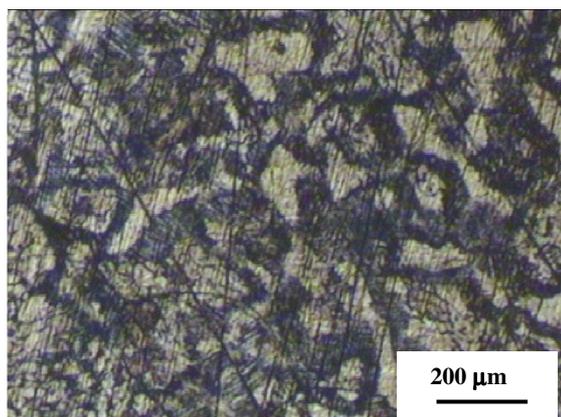


Figura 109. Ti15Ta, x300, tras ataque de 15 segundos.

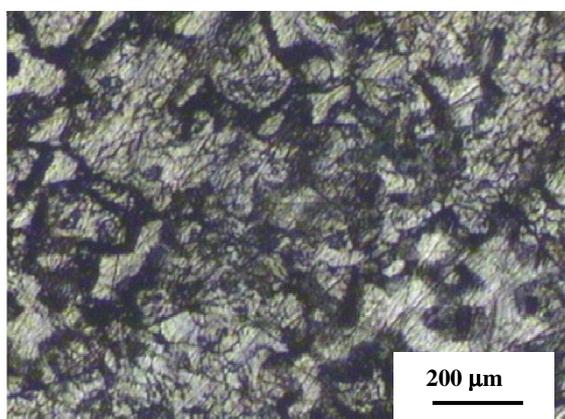


Figura 110. Ti15Ta, x300, tras ataque de 20 segundos.

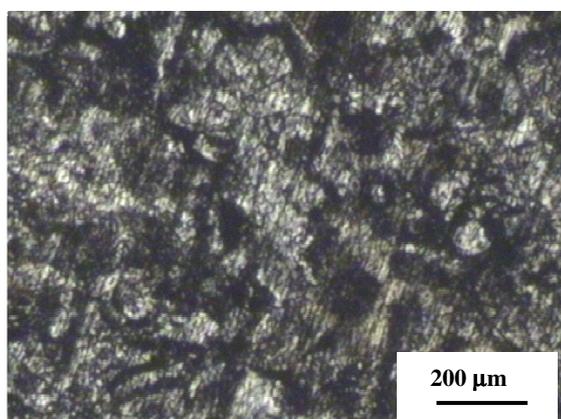


Figura 111. Ti15Ta, x300, tras ataque de 25 segundos.

### 3.2.2.3 *Aumento x600*

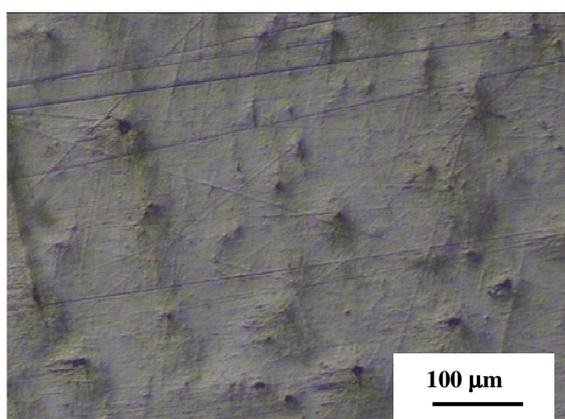


Figura 112. Ti15Ta, x600, sin ataque.

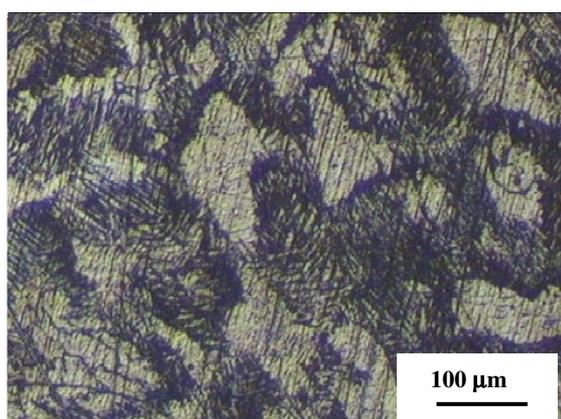


Figura 113. Ti15Ta, x600, tras ataque de 15 segundos.

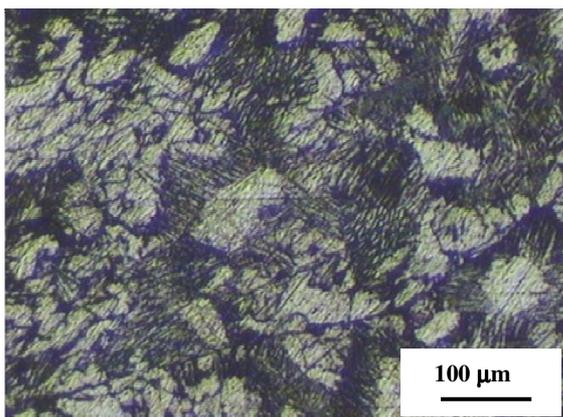


Figura 114. Ti15Ta, x600, tras ataque de 20 segundos.

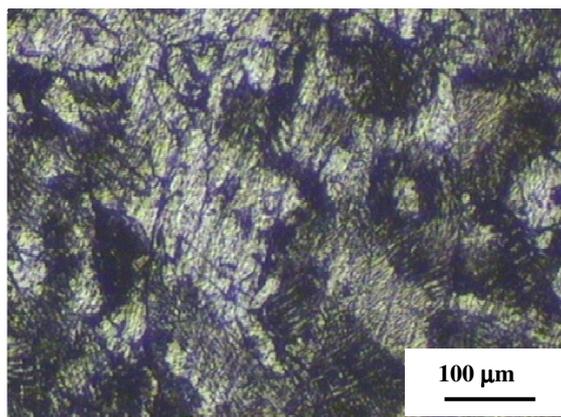


Figura 115. Ti15Ta, x600, tras ataque de 25 segundos.

### 3.2.3 Ti25Ta

#### 3.2.3.1 Aumento x150

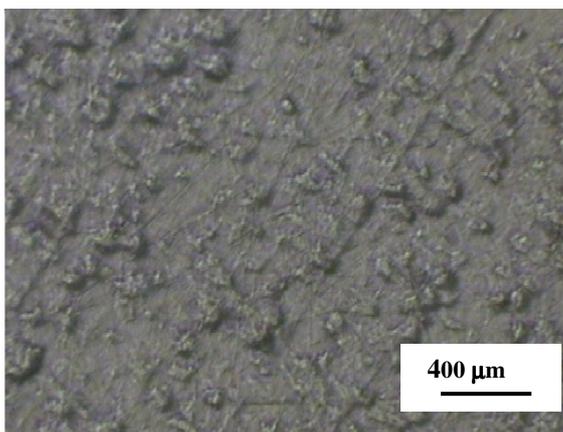


Figura 116. Ti25Ta, x150, sin ataque.

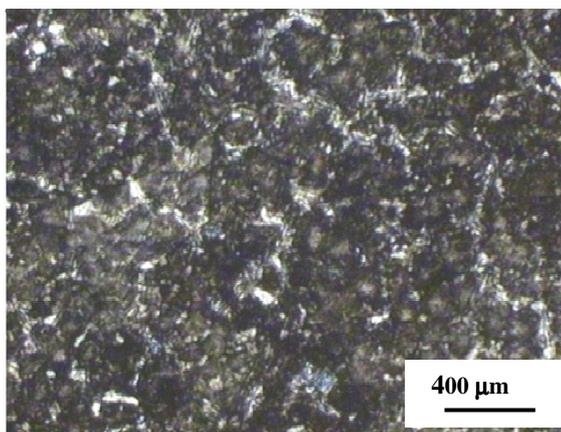


Figura 117. Ti25Ta, x150, tras ataque de 15 segundos.

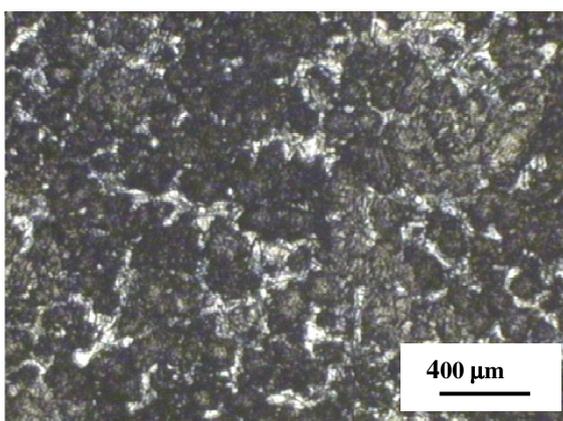


Figura 118. Ti25Ta, x150, tras ataque de 20 s.

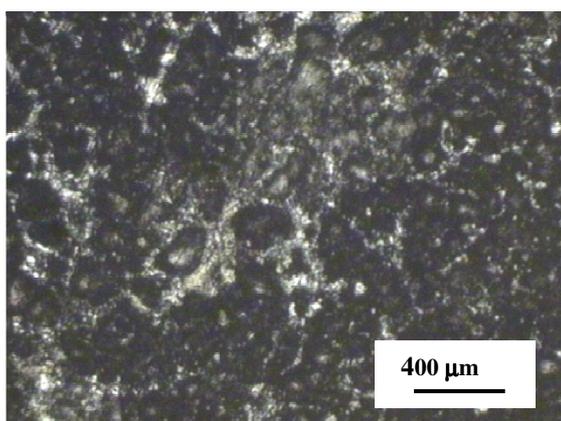


Figura 119., Ti25Ta, x150, tras ataque de 25 s.

### 3.2.3.2 *Aumento x300*

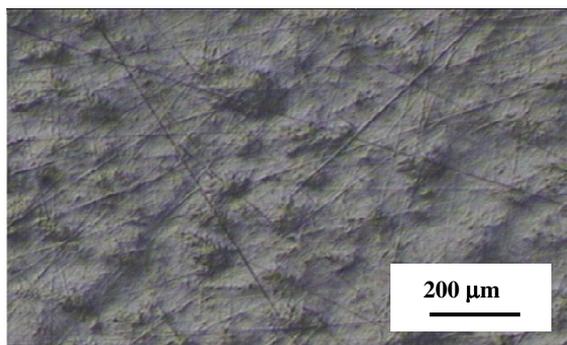


Figura 120. Ti25Ta, x300, sin ataque.

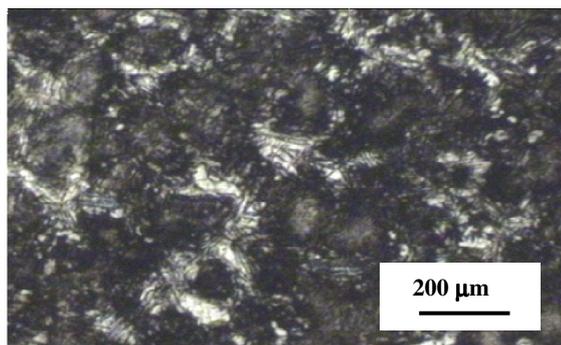


Figura 121. Ti25Ta, x300, tras ataque de 15 segundos.

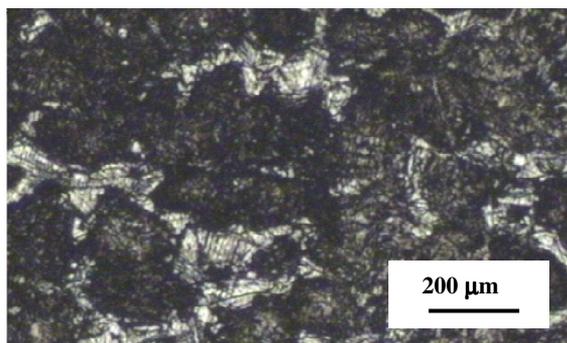


Figura 122. Ti25Ta, x300, tras ataque de 20 s.

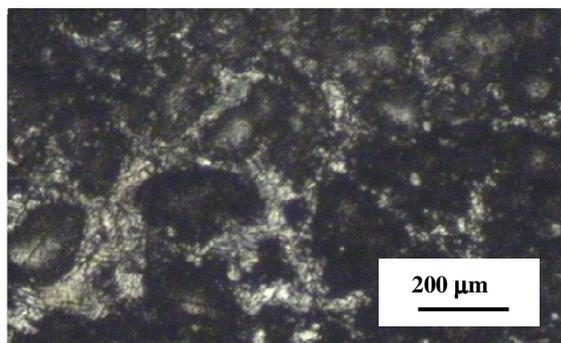


Figura 123. Ti25Ta, x300, tras ataque de 25 s.

### 3.2.3.3 *Aumento x600*

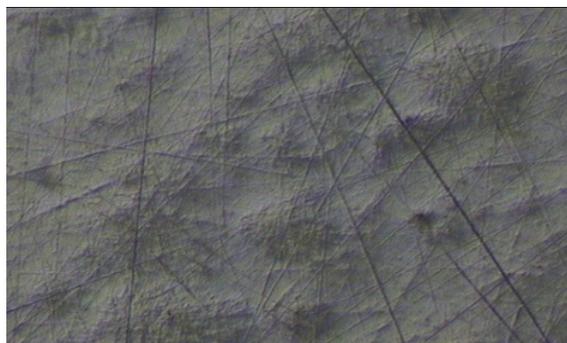


Figura 124. Ti25Ta, x600, sin ataque.

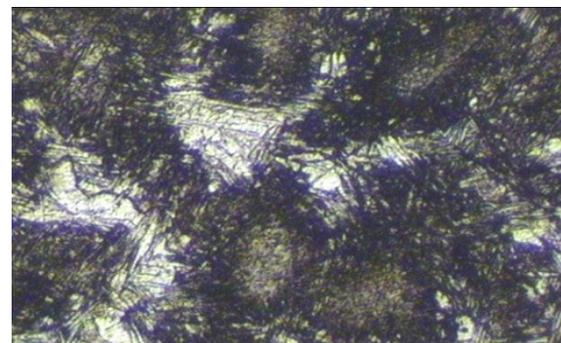


Figura 125. Ti25Ta, x600, tras ataque de 15 s.

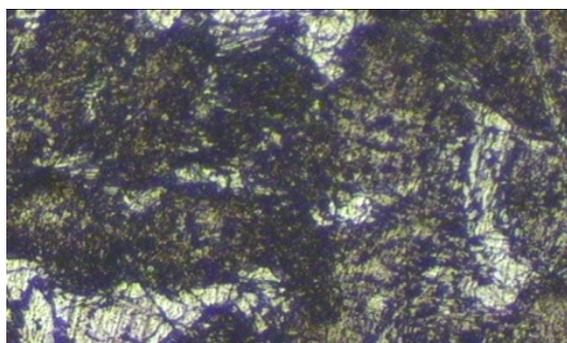


Figura 126. Ti25Ta, x600, tras ataque de 20 s.

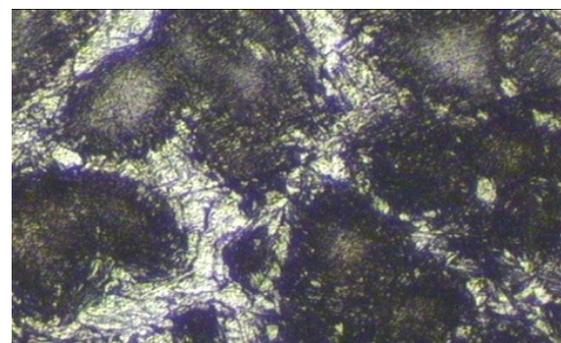


Figura 127. Ti25Ta, x600, tras ataque de 25 s.

### 3.3 Tratamiento superficial con NaOH

Una vez han sido tratadas las probetas con NaOH, se observa con el microscopio los efectos del tratamiento sobre las superficies de las mismas.

Los implantes sometidos a tratamiento superficial dan lugar a una formación inducida del hueso sin necesidad de células osteogénicas.

El procedimiento seguido consiste en:

- Inmersión de las probetas en disolución de NaOH 10M durante 24 horas a 60°C.
- Inmersión de las probetas en agua destilada durante 48 horas a 40°C.
- Finalmente, secado en estufa a 60°C durante 24 horas.

Se muestran a continuación las imágenes obtenidas tras realizar la observación microscópica, para cada una de las probetas se presentan imágenes de diferentes puntos de la superficie, por la diferencia que presentan unas de otras.

#### 3.3.1 Ti5Ta Aumento x150

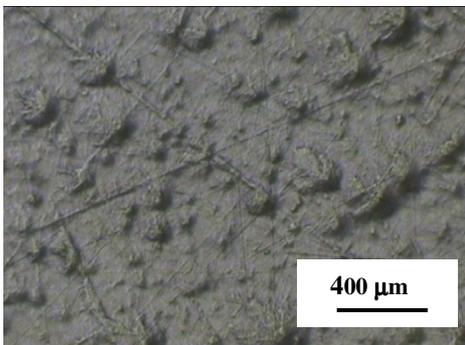


Figura 128. Ti5Ta, sin tratamiento, x150.

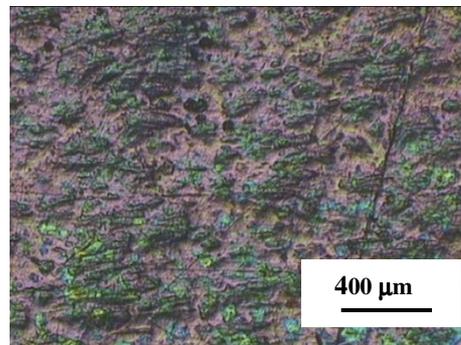


Figura 129. Ti5Ta, tras tratamiento, x150. Zona1.

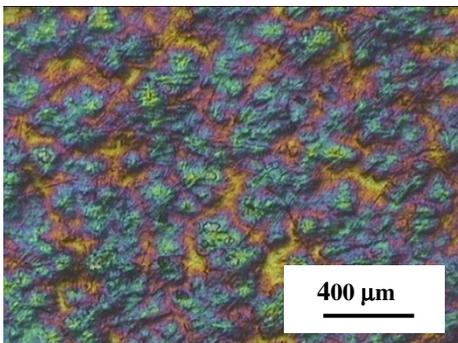


Figura 130. Ti5Ta, tras tratamiento, x150. Zona2.

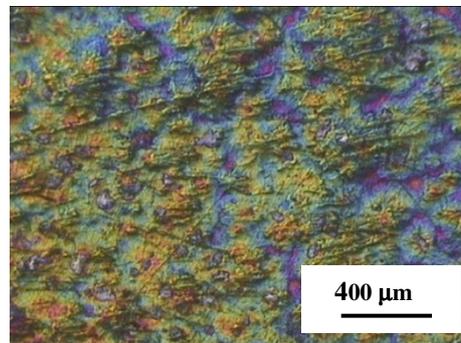


Figura 131. Ti5Ta, tras tratamiento, x150. Zona3.

### 3.3.2 Ti5Ta Aumento x300

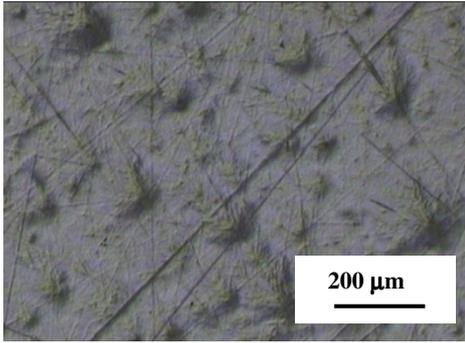


Figura 132. Ti5Ta, sin tratamiento, x300.

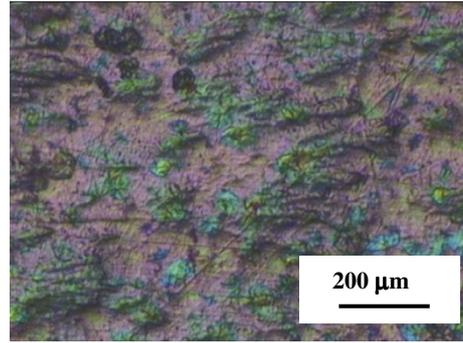


Figura 133. Ti5Ta, tras tratamiento, x300. Zona1.

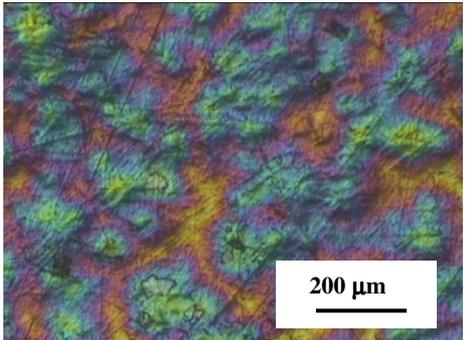


Figura 134. Ti5Ta, tras tratamiento, x300. Zona2.

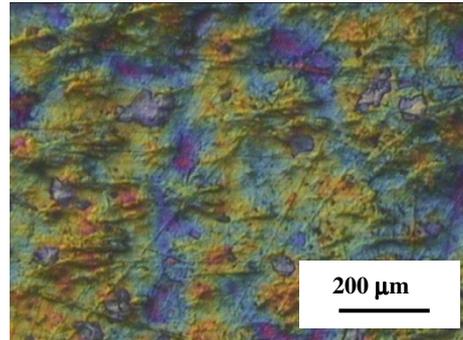


Figura 135. Ti5Ta, tras tratamiento, x300. Zona3.

### 3.3.3 Ti5Ta Aumento x600

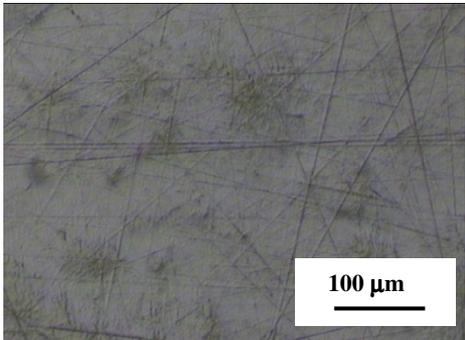


Figura 136. Ti5Ta, sin tratamiento, x600.

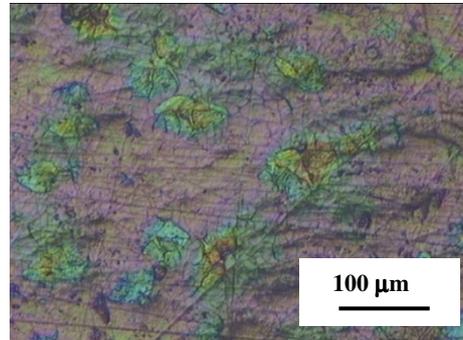


Figura 137. Ti5Ta, tras tratamiento, x600. Zona1.

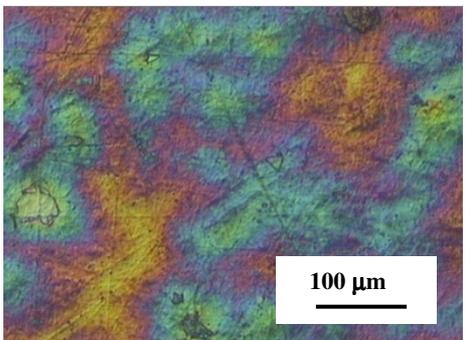


Figura 138. Ti5Ta, tras tratamiento, x600. Zona2.

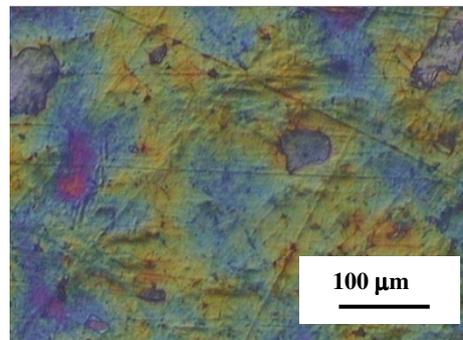


Figura 139. Ti5Ta, tras tratamiento, x600. Zona3.

### 3.3.4 Ti15Ta Aumento x150

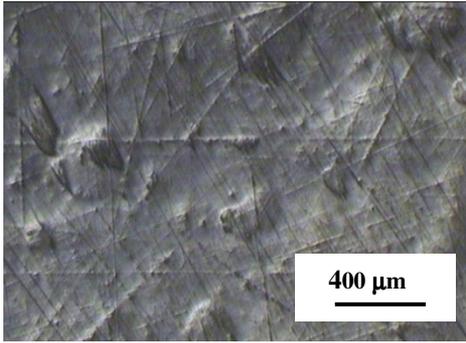


Figura 140. Ti15Ta, sin tratamiento, x150.

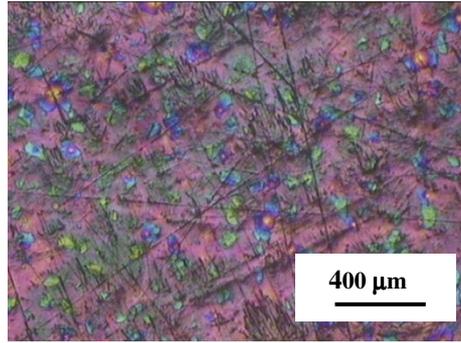


Figura 141. Ti15Ta, tras tratamiento, x150. Zona 1.

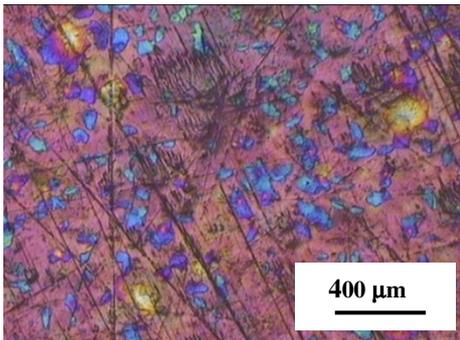


Figura 142. Ti15Ta, tras tratamiento, x150. Zona 2.

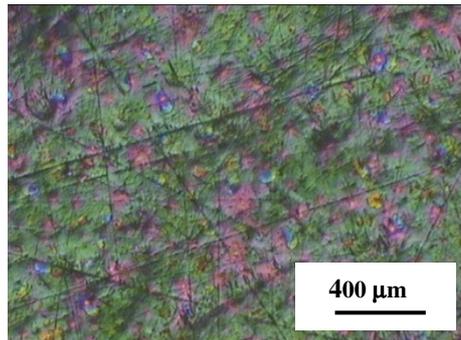


Figura 143. Ti15Ta, tras tratamiento, x150. Zona 3.

### 3.3.5 Ti15Ta Aumento x300

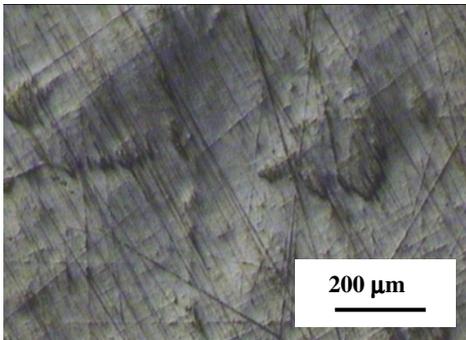


Figura 144. Ti15Ta, sin tratamiento, x300.

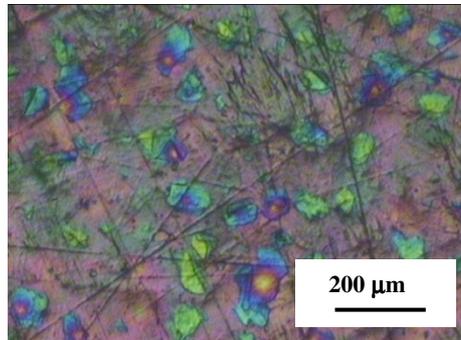


Figura 145. Ti15Ta, tras tratamiento, x300. Zona 1.

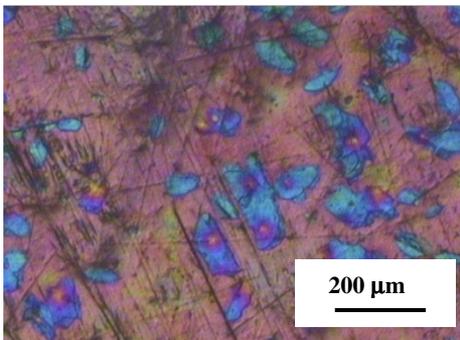


Figura 146. Ti15Ta, tras tratamiento, x300. Zona 2.

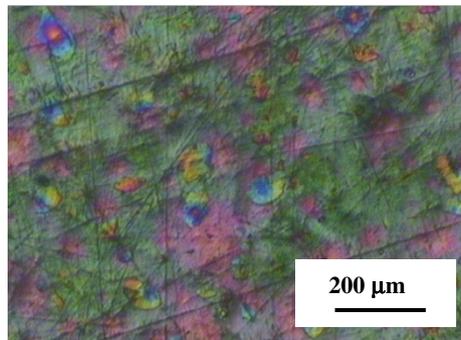


Figura 147. Ti15Ta, tras tratamiento, x300. Zona 1.

### 3.3.6 Ti15Ta Aumento x600

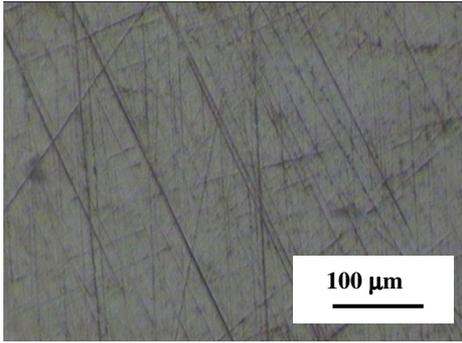


Figura 148. Ti15Ta, sin tratamiento, x600.

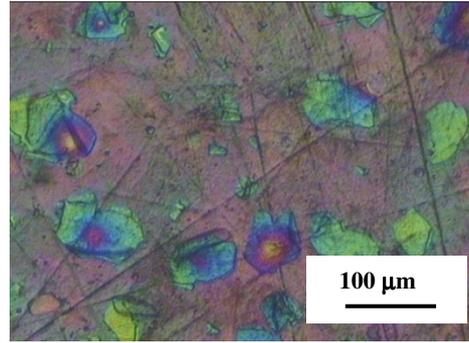


Figura 149. Ti15Ta, tras tratamiento, x600. Zona 1.

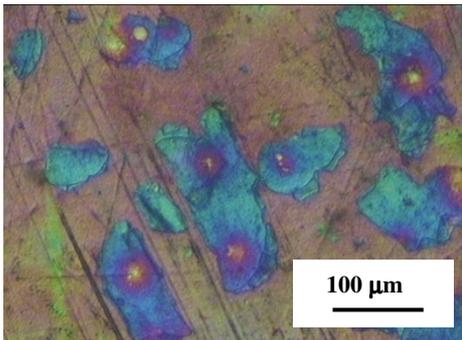


Figura 150. Ti15Ta, tras tratamiento, x600. Zona 2.

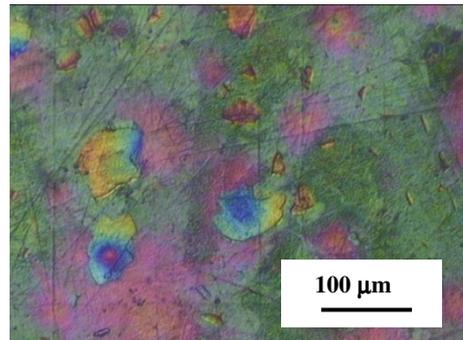


Figura 151. Ti15Ta, tras tratamiento, x600. Zona 3.

### 3.3.7 Ti25Ta Aumento x150

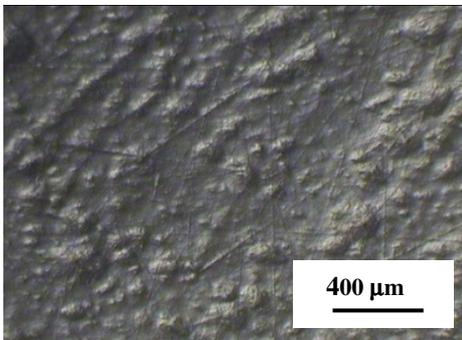


Figura 152. Ti25Ta, sin tratamiento, x150.

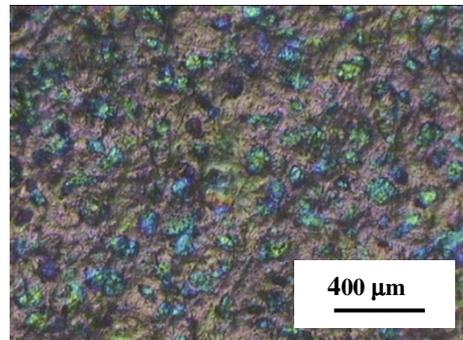


Figura 153. Ti25Ta, tras tratamiento, x150. Zona 1.

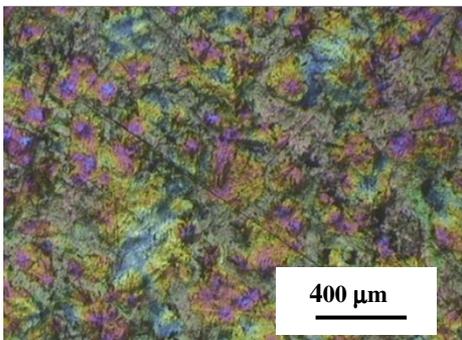


Figura 154. Ti25Ta, tras tratamiento, x150. Zona 2.

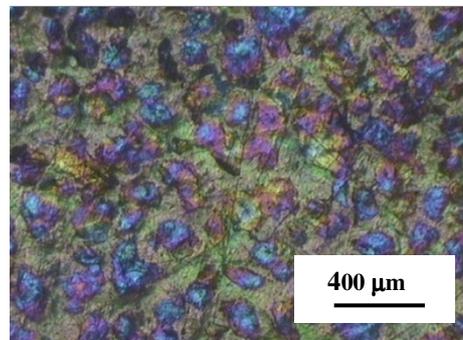


Figura 155. Ti25Ta, tras tratamiento, x150. Zona 3.

### 3.3.8 Ti25Ta Aumento x300

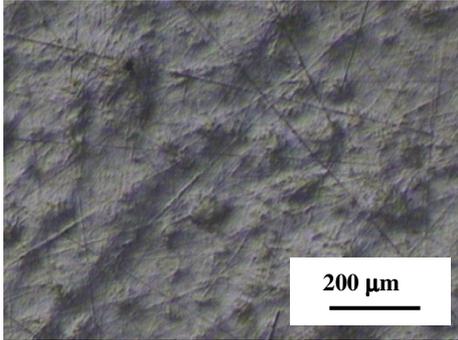


Figura 156. Ti25Ta, sin tratamiento, x300.

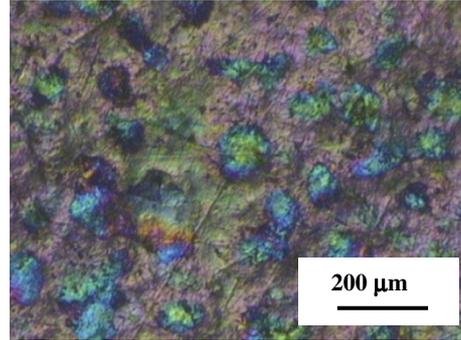


Figura 157. Ti25Ta, tras tratamiento, x300. Zona 1.

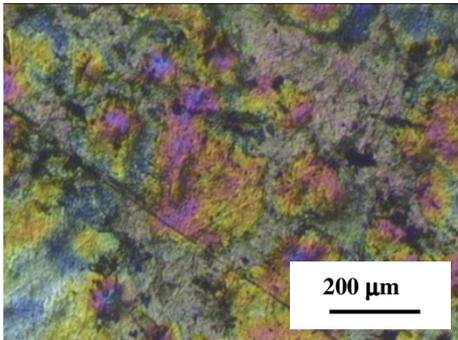


Figura 158. Ti25Ta, tras tratamiento, x300. Zona 2.

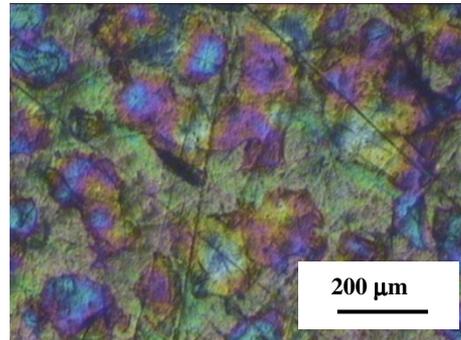


Figura 159. Ti25Ta, tras tratamiento, x300. Zona 3.

### 3.3.9 Ti25Ta Aumento x600

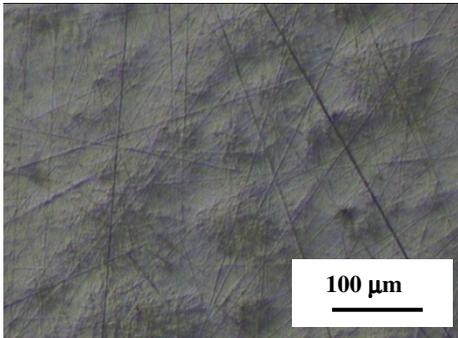


Figura 160. Ti25Ta, sin tratamiento, x600.

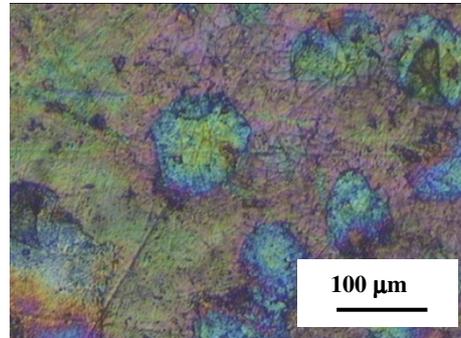


Figura 161. Ti25Ta, tras tratamiento, x600. Zona 1.

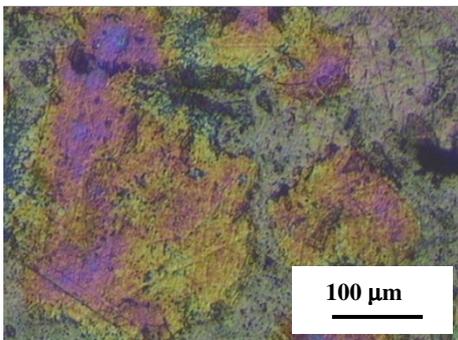


Figura 162. Ti25Ta, tras tratamiento, x600. Zona 2.

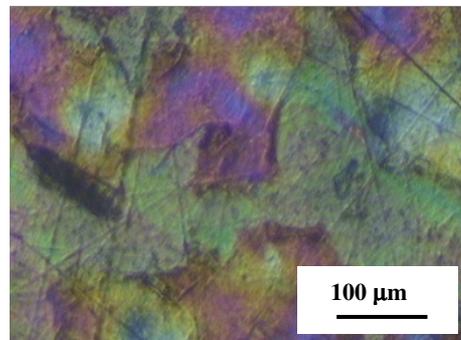


Figura 163. Ti25Ta, tras tratamiento, x600. Zona 3.

### 3.4 Resultados obtenidos en las pruebas de microdureza

El ensayo de microdureza se realizó en las probetas antes y después de haber sido sometido al tratamiento superficial de NaOH, utilizando diferentes valores de carga. Para cada valor de carga se tomaron seis medidas en puntos aleatorios de la superficie de las probetas.

Los valores de dureza medidos se representan en una gráfica y se calcula la media. En casos en que los valores tomados difieran mucho uno de otros (alrededor de 30 unidades de diferencia) se calculan dos medias.

Las cargas aplicadas han sido 200gf, 100gf, 50gf, 25gf, 10gf, 5 y 3gf para el caso de las probetas sin tratamiento superficial, y cargas de 10gf, 5gf, 2gf, 1gf y 0,5gf para las probetas tratadas.

La necesidad del ensayo de microdureza tiene especial interés, ya que nos proporciona valiosa información de las fases constituyentes de un material.

#### 3.4.1 Resultados obtenidos en las probetas sin tratamiento superficial

##### 3.4.1.1 *Ti5Ta*

Se muestran a continuación los valores de la dureza Vickers obtenidos para la aleación Ti5Ta tras emplear diferentes cargas.

Microdureza (HV) Ti5Ta							
Nº. Ensayo	200g	100g	50g	25g	10g	5g	3g
1	132,50	137,40	144,60	138,90	158,80	155,60	158,80
2	129,70	130,70	137,30	143,70	168,30	166,60	167,50
3	144,90	126,20	132,90	130,70	154,30	210,30	150,90
4	138,10	122,30	135,80	116,30	144,70	173,70	143,50
5	135,40	128,20	140,10	147,10	151,60	183,80	164,50
6	136,50	129,90	126,10	140,50	173,30	166,60	156,50
<b>PROMEDIO</b>	136,18	129,12	136,13	142,55	166,80	197,05	163,60
				123,50	150,20	165,63	150,30

Tabla 22. Dureza aleación Ti5Ta.

A continuación se representan las medidas de dureza en gráficas, así como el valor promedio, para cada uno de los valores de carga.

Microdureza (HV)	
Ensayo	200g.
1º	132,50
2º	129,70
3º	144,90
4º	138,10
5º	135,40
6º	136,50
<b>Promedio</b>	<b>136,18</b>

Tabla 23. Microdureza Ti5Ta, ensayo 200g.

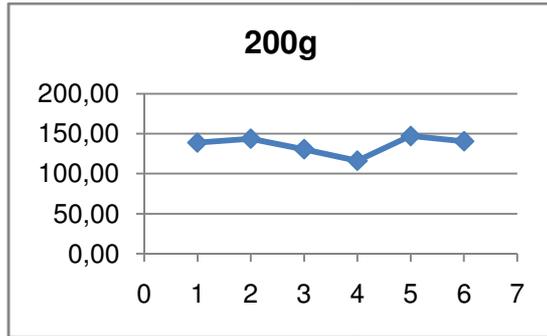


Figura 164. Microdureza para Ti5Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 200 gramos.

Microdureza (HV)	
Ensayo	100g.
1º	137,40
2º	130,70
3º	126,20
4º	122,30
5º	128,20
6º	129,90
<b>Promedio</b>	<b>129,12</b>

Tabla 24. Microdureza Ti5Ta, ensayo 100g.

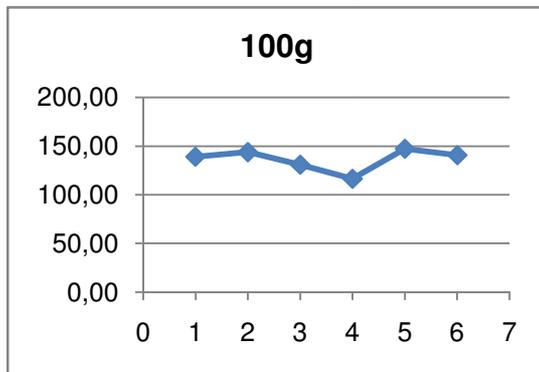


Figura 165. Microdureza para Ti5Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 100 gramos.

Microdureza (HV)	
Ensayo	50g
1º	144,60
2º	137,30
3º	132,90
4º	135,80
5º	140,10
6º	126,10
<b>Promedio</b>	<b>136,13</b>

Tabla 25. Microdureza Ti5Ta, ensayo 50g.

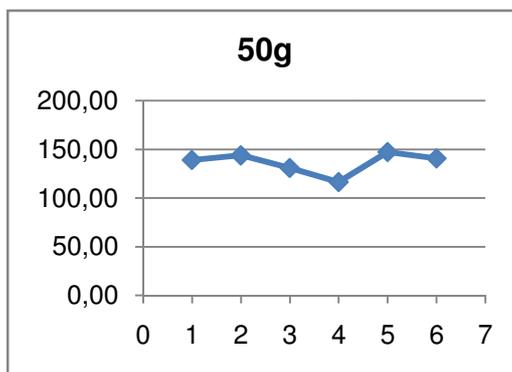


Figura 166. Microdureza para Ti5Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 50 gramos.

Microdureza (HV)	
Ensayo	25g
1º	138,90
2º	143,70
3º	130,70
4º	116,30
5º	147,10
6º	140,50
<b>Promedio sup.</b>	<b>142,55</b>
<b>Promedio inf.</b>	<b>123,50</b>

Tabla 26. Microdureza Ti5Ta, ensayo 25g.

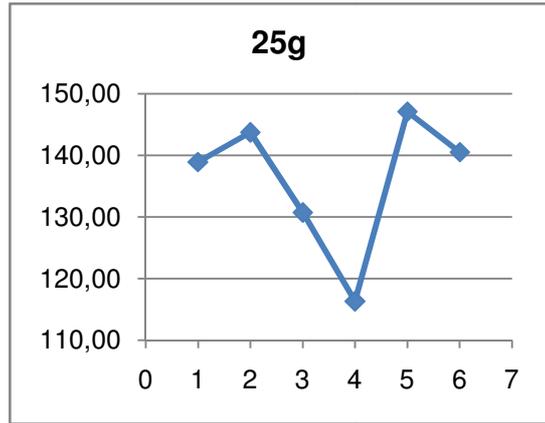


Figura 167. Microdureza para Ti5Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 25 gramos.

Microdureza (HV)	
Ensayo	10g
1º	158,80
2º	168,30
3º	154,30
4º	144,70
5º	151,60
6º	173,30
<b>Promedio sup.</b>	<b>166,80</b>
<b>Promedio inf.</b>	<b>150,20</b>

Tabla 27. Microdureza Ti5Ta, ensayo 10g.

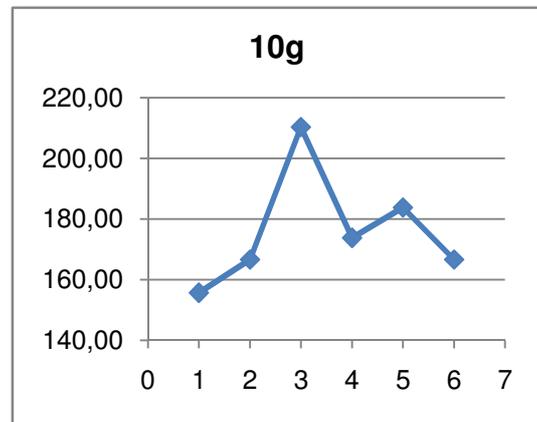


Figura 168. Microdureza para Ti5Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 10 gramos.

Microdureza (HV)	
Ensayo	5g
1º	155,60
2º	166,60
3º	210,30
4º	173,70
5º	183,80
6º	166,60
<b>Promedio sup.</b>	<b>197,05</b>
<b>Promedio inf.</b>	<b>165,63</b>

Tabla 28. Microdureza Ti5Ta, ensayo 5g.

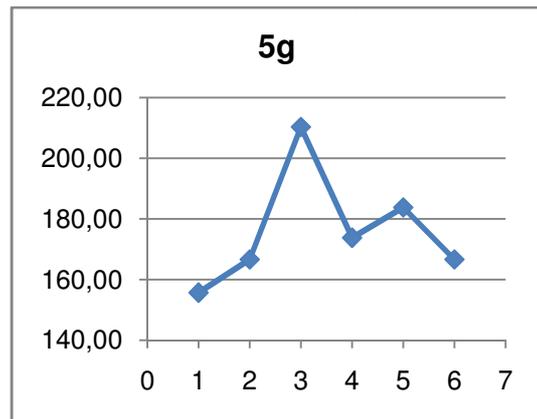


Figura 169. Microdureza para Ti5Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 5 gramos.

Microdureza (HV)	
Ensayo	3g
1º	158,80
2º	167,50
3º	150,90
4º	143,50
5º	164,50
6º	156,50
<b>Promedio sup.</b>	<b>163,60</b>
<b>Promedio inf.</b>	<b>150,30</b>

Tabla 29. Microdureza Ti5Ta, ensayo 5g.

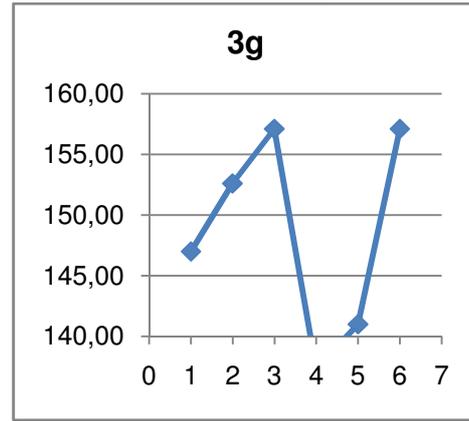


Figura 170. Microdureza para Ti5Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 3 gramos.

### 3.4.1.2 Ti15Ta

En la siguiente tabla se muestran los valores de la dureza Vickers para la aleación Ti15Ta obtenidos para cada una de las cargas empleadas.

Microdureza (HV) Ti15Ta							
Nº. Ensayo	200g	100g	50g	25g	10g	5g	3g
1	137,80	144,60	147,00	157,90	168,30	149,60	141,00
2	149,20	144,50	152,60	149,70	166,60	165,50	143,30
3	136,20	151,40	157,10	151,50	144,70	135,10	153,40
4	123,00	138,90	137,30	143,80	151,10	147,60	153,40
5	138,90	145,40	141,00	155,10	146,00	181,20	170,50
6	123,30	149,30	157,10	168,90	175,10	181,20	180,10
<b>PROMEDIO</b>	<b>134,73</b>	<b>145,68</b>	<b>148,68</b>	<b>160,63</b>	<b>170,00</b>	<b>175,97</b>	<b>175,30</b>
				<b>148,33</b>	<b>147,27</b>	<b>144,10</b>	<b>147,78</b>

Tabla 30. Resultados de la prueba de microdureza para la aleación Ti15Ta.

Microdureza (HV)	
Ensayo	200g
1º	137,80
2º	149,20
3º	136,20
4º	123,00
5º	138,90
6º	123,30
<b>Promedio</b>	<b>134,73</b>

Tabla 31. Microdureza Ti15Ta, ensayo 200g.

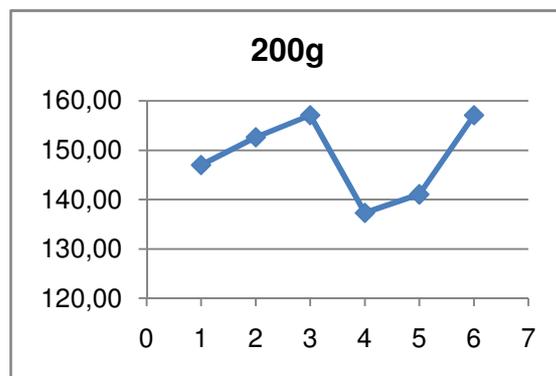


Figura 171. Microdureza para Ti15Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 200 gramos

Microdureza (HV)	
Ensayo	100g
1º	144,60
2º	144,50
3º	151,40
4º	138,90
5º	145,40
6º	149,30
<b>Promedio</b>	<b>145,68</b>

Tabla 32. Microdureza Ti15Ta, ensayo 100g.

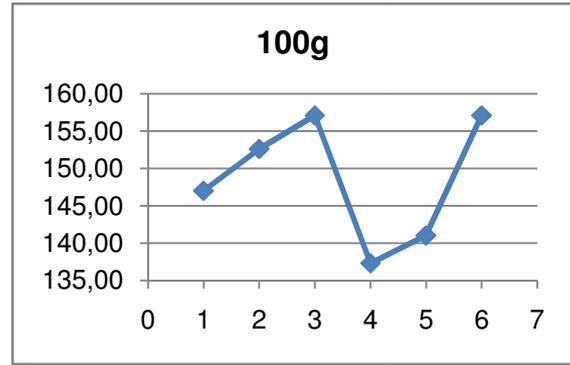


Figura 172. Microdureza para Ti15Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 100 gramos.

Microdureza (HV)	
Ensayo	50g
1º	147,00
2º	152,60
3º	157,10
4º	137,30
5º	141,00
6º	157,10
<b>Promedio</b>	<b>148,68</b>

Tabla 33. Microdureza Ti15Ta, ensayo 50g.

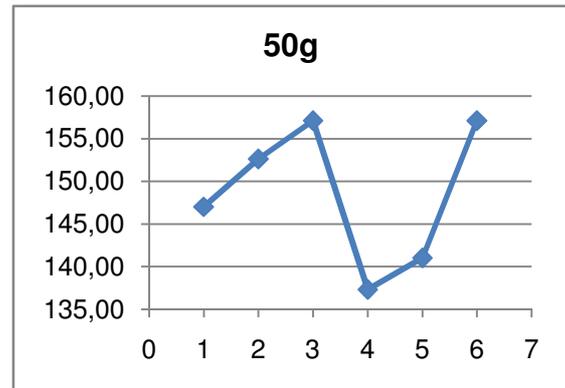


Figura 173. Microdureza para Ti15Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 50 gramos

Microdureza (HV)	
Ensayo	25g
1º	157,90
2º	149,70
3º	151,50
4º	143,80
5º	155,10
6º	168,90
<b>Promedio sup.</b>	<b>160,63</b>
<b>Promedio inf.</b>	<b>148,33</b>

Tabla 34. Microdureza Ti15Ta, ensayo 25g.

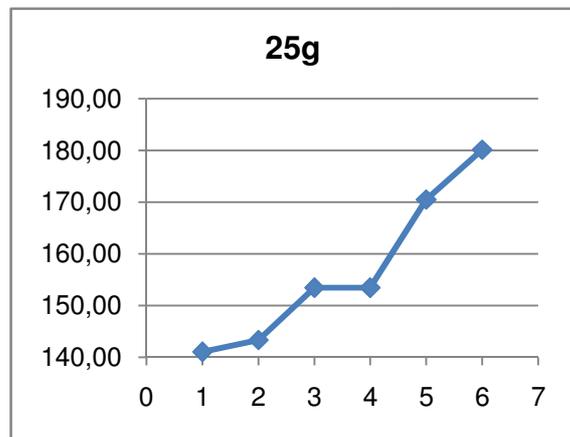


Figura 174. Microdureza para Ti15Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 25 gramos

Microdureza (HV)	
Ensayo	10g
1º	168,30
2º	166,60
3º	144,70
4º	151,10
5º	146,00
6º	175,10
<b>Promedio sup.</b>	<b>170,00</b>
<b>Promedio inf.</b>	<b>147,27</b>

Tabla 35. Microdureza Ti15Ta, ensayo 10g.

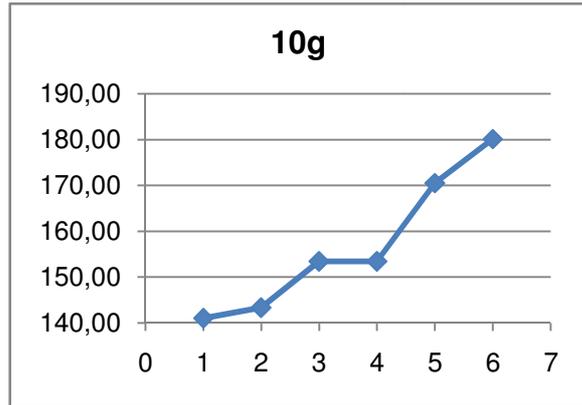


Figura 175. Microdureza para Ti15Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 10 gramos.

Microdureza (HV)	
Ensayo	5g
1º	149,60
2º	165,50
3º	135,10
4º	147,60
5º	181,20
6º	181,20
<b>Promedio sup.</b>	<b>175,97</b>
<b>Promedio inf.</b>	<b>144,10</b>

Tabla 36. Microdureza Ti15Ta, ensayo 5g.

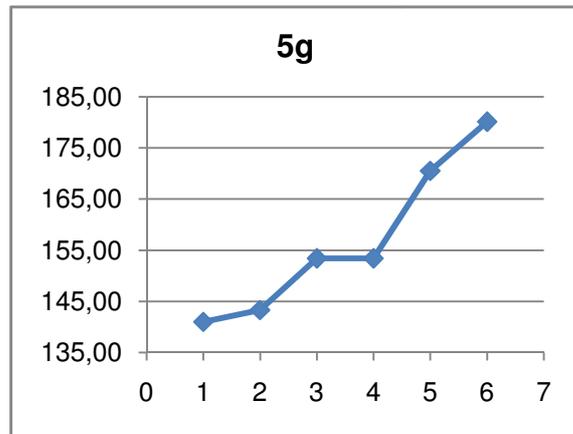


Figura 176. Microdureza para Ti15Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 5 gramos.

Microdureza (HV)	
Ensayo	3g
1º	141,00
2º	143,30
3º	153,40
4º	153,40
5º	170,50
6º	180,10
<b>Promedio sup.</b>	<b>175,30</b>
<b>Promedio inf.</b>	<b>147,78</b>

Tabla 37. Microdureza Ti15Ta, ensayo 3g.

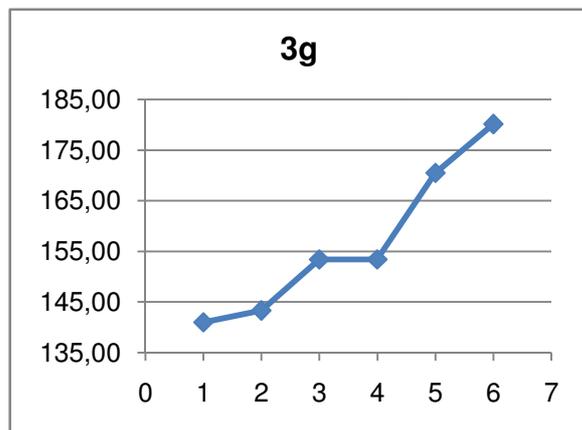


Figura 177. Microdureza para Ti15Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 3 gramos.

### 3.4.1.3 *Ti25Ta*

En la tabla 38 se muestran los valores de dureza para Ti15Ta:

Microdureza (HV) Ti25Ta							
Nº. Ensayo	200g	100g	50g	25g	10g	5g	3g
1	201,30	216,70	194,50	181,00	197,80	185,10	118,70
2	190,30	208,30	209,50	201,20	213,30	202,30	176,10
3	199,40	196,60	195,80	205,30	216,80	213,40	144,40
4	216,70	258,60	168,30	229,00	218,00	185,10	163,90
5	196,10	216,70	240,20	233,32	244,30	202,30	137,40
6	210,30	240,00	256,70	199,80	256,20	215,10	198,90
PROMEDIO	202,35	249,30	248,45	231,16	250,25	208,28	179,63
		209,58	192,03	196,83	211,48	185,10	133,50

Tabla 38. Dureza Vickers para probeta Ti25Ta.

A continuación se representan las medidas de dureza en gráficas, así como el valor promedio, para cada uno de los valores de carga.

Microdureza (HV)	
Ensayo	200g
1º	201,30
2º	190,30
3º	199,40
4º	216,70
5º	196,10
6º	210,30
<b>Promedio</b>	<b>202,35</b>

Tabla 39. Microdureza Ti25Ta, ensayo 200g.

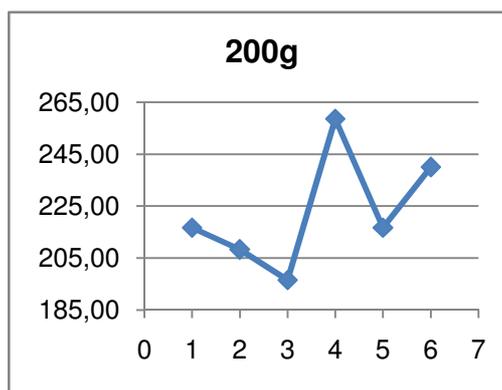


Figura 178. Microdureza para Ti25Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 200 gramos.

Microdureza (HV)	
Ensayo	100g
1º	216,70
2º	208,30
3º	196,60
4º	258,60
5º	216,70
6º	240,00
<b>Promedio sup.</b>	<b>249,30</b>
<b>Promedio inf.</b>	<b>209,58</b>

Tabla 40. Microdureza Ti25Ta, ensayo 100g.

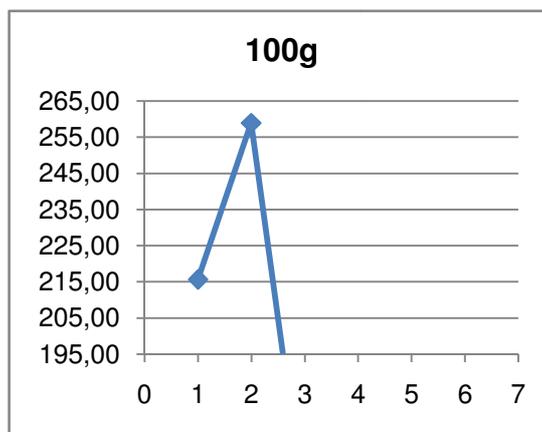


Figura 179. Microdureza para Ti25Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 100 gramos.

Microdureza (HV)	
Ensayo	50g
1º	194,50
2º	209,50
3º	195,80
4º	168,30
5º	240,20
6º	256,70
<b>Promedio sup.</b>	<b>248,45</b>
<b>Promedio inf.</b>	<b>192,03</b>

Tabla 41. Microdureza Ti25Ta, ensayo 50g.

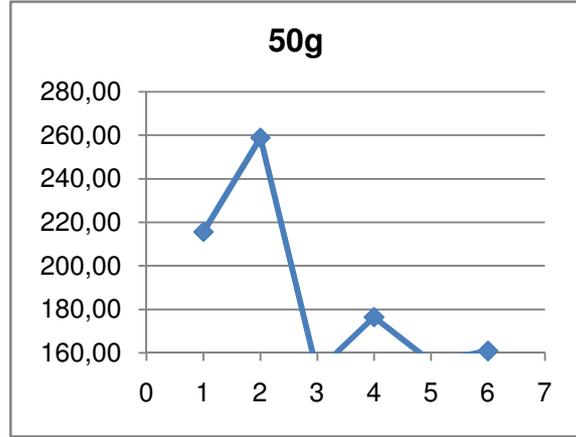


Figura 180. Microdureza para Ti25Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 50 gramos.

Microdureza (HV)	
Ensayo	25g
1º	181,00
2º	201,20
3º	205,30
4º	229,00
5º	233,32
6º	199,80
<b>Promedio sup.</b>	<b>231,16</b>
<b>Promedio inf.</b>	<b>196,83</b>

Tabla 42. Microdureza Ti25Ta, ensayo 25g.

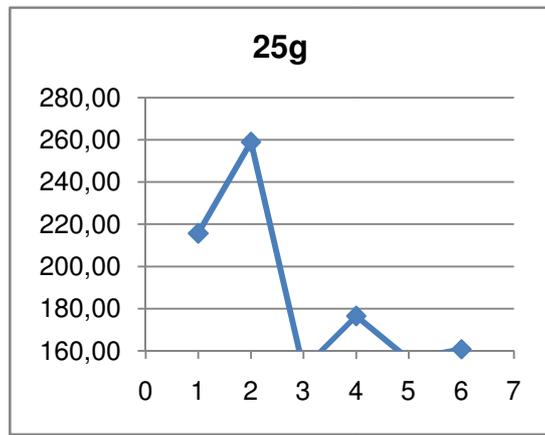


Figura 181. Microdureza para Ti25Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 25 gramos.

Microdureza (HV)	
Ensayo	10g
1º	197,80
2º	213,30
3º	216,80
4º	218,00
5º	244,30
6º	256,20
<b>Promedio sup.</b>	<b>250,25</b>
<b>Promedio inf.</b>	<b>211,48</b>

Tabla 43. Microdureza Ti25Ta, ensayo 10g.

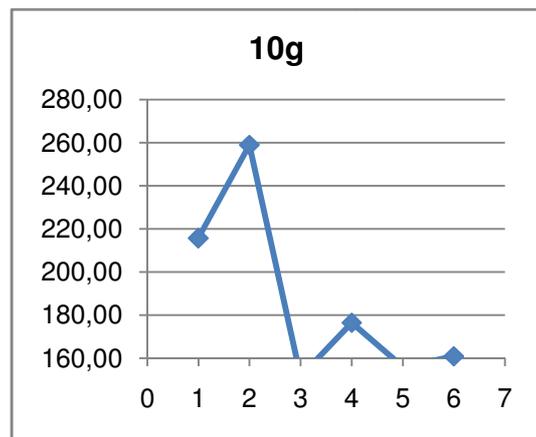


Figura 182. Microdureza para Ti25Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 10 gramos.

Microdureza (HV)	
Ensayo	5g
1º	185,10
2º	202,30
3º	213,40
4º	185,10
5º	202,30
6º	215,10
<b>Promedio sup.</b>	<b>208,28</b>
<b>Promedio inf.</b>	<b>185,10</b>

Tabla 44. Microdureza Ti25Ta, ensayo 5g.

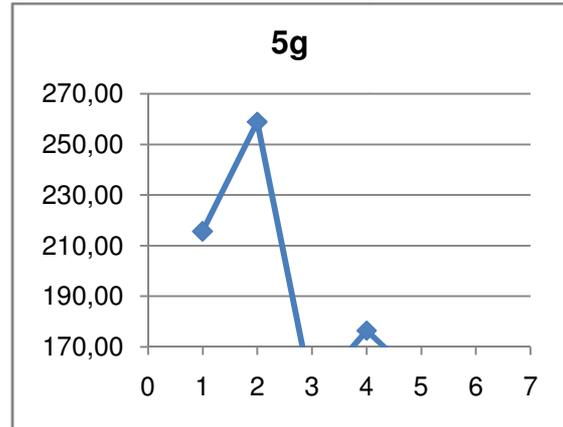


Figura 183. Microdureza para Ti25Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 5 gramos.

Microdureza (HV)	
Ensayo	3g
1º	118,70
2º	176,10
3º	144,40
4º	163,90
5º	137,40
6º	198,90
<b>Promedio sup.</b>	<b>179,63</b>
<b>Promedio inf.</b>	<b>133,50</b>

Tabla 45. Microdureza Ti25Ta, ensayo 3g.

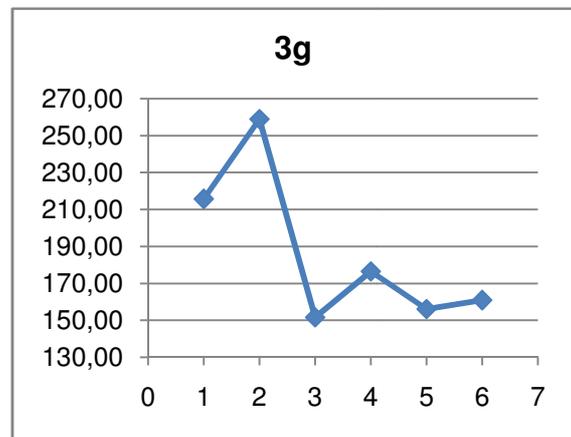


Figura 184. Microdureza para Ti25Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 3 gramos.

### 3.4.1.4 Conclusiones de las pruebas de microdureza sin tratamiento

En la tabla siguiente se muestra para cada una de las aleaciones, las durezas medias calculadas correspondientes a cada carga. Como se indicó con anterioridad, la razón de tener en algunos casos dos valores de dureza es debido a que las medidas tomadas para una determinada carga y aleación difieren mucho unas de otras, la causa de ello es la detección de diferentes fases en la aleación. Con menores cargas, la huella del indentado es menor dándose la posibilidad de encontrarse sólo sobre una de las fases del material.

Probeta	Microdureza HV						
	200g	100g	50g	25g	10g	5g	3g
Ti5Ta	136,18	129,12	136,13	142,55	166,80	197,05	163,60
				123,50	150,20	165,63	150,30
Ti15Ta	134,73	145,68	148,68	160,63	170,00	175,97	175,30
				148,33	147,27	144,10	147,78
Ti25Ta	202,35	249,30	248,45	231,16	250,25	208,28	179,63
		209,58	192,05	196,83	211,48	185,10	133,50

Tabla 46. Durezas medias obtenidas.

La dureza aumenta cuanto mayor es el contenido en tantalio, el material es más duro, correspondiéndose con Ti25Ta.

### 3.4.1.5 Determinación de la fase dura y la fase blanda

Con los datos mostrados en la tabla anterior se realiza una distinción entre las fases existentes, para ello se muestran los valores de dureza y espesores del indentado máximos y mínimos, en aquellos casos en los que las medidas tomadas difieran mucho unas de otras, a partir de cargas superiores a 25g.

Para calcular el espesor, es decir, lo que ha penetrado el indentador del microdurómetro en la superficie del material, se utiliza la expresión 3.1, de esta manera podemos conocer hasta que profundidad se está tomando la medida:

$$\delta = \sqrt{\frac{1,854 \cdot F}{49 \cdot HV}} \text{ (mm)} \quad (3.1)$$

Dicha ecuación establece una relación entre el espesor ( $\delta$ ), la carga aplicada por el penetrador (F) y el valor de la dureza obtenida (HV).

Cargas		Determinación de la fase blanda y la fase dura					
		Ti5Ta		Ti15Ta		Ti25Ta	
		Dureza (HV)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Dureza (HV)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Dureza (HV)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )
200g		136,18	7,45	134,73	7,49	202,35	6,12
100g	Fase dura	129,12	5,41	145,68	5,10	258,60	3,83
	Fase Blanda					196,60	4,39
50g	Fase dura	136,13	3,73	148,68	3,57	256,70	2,71
	Fase Blanda					168,30	3,35
25g	Fase dura	147,10	2,54	168,90	2,37	233,32	2,01
	Fase Blanda	116,30	2,85	143,80	2,56	181,00	2,29
10g	Fase dura	173,30	1,48	175,10	1,47	256,20	1,22
	Fase Blanda	144,70	1,52	144,70	1,62	197,80	1,38
5g	Fase dura	210,30	0,95	181,20	1,02	215,10	0,94
	Fase Blanda	155,60	1,10	135,10	1,18	185,10	1,01
3g	Fase dura	167,50	0,82	180,10	0,79	198,90	0,76
	Fase Blanda	143,50	0,89	141,00	0,89	118,70	0,98

Tabla 47. Microdurezas para la determinación de la fase blanda y dura sin tratamiento con NaOH 10M .

## 4.2 Microdureza de probetas con tratamiento superficial

### 3.4.2.1 Ti5Ta

En la siguiente tabla se muestran los valores de la dureza Vickers obtenidos para la probeta de Ti5Ta tratada con NaOH en función de la carga empleada. Por disponerse, para una misma carga, de durezas con valores muy diferenciados, se calcula el valor promedio de aquellos valores que se encuentran por arriba de la media de todos los valores y el valor promedio de los que se encuentran por debajo de ésta. Esto es debido, como ya se ha dicho, a que se detectan diferentes fases al utilizarse cargas pequeñas, por ser la huella del indentado menor.

Nº. Ensayo	Microdureza (HV) Ti5Ta (NaOH)		
	5g	1g	0,5g
1	239,30	215,60	91,10
2	317,70	258,90	120,20
3	247,30	106,70	140,10
4	164,20	331,10	111,70
5	243,10	151,40	218,80
6	168,80	259,00	129,50
PROMEDIO	261,85	283,00	179,45
	166,50	157,90	113,13

Tabla 48. Dureza Vickers para probeta Ti5Ta tratada con NaOH.

A continuación se representan las medidas de dureza en gráficas, así como los valores promedios superior e inferior, para cada una de las cargas. Además, se adjunta las imágenes de la huella originada en cada indentado, principalmente para observar el aspecto que presenta la superficie de la probeta donde se realiza éste, pues el material sometido al tratamiento superficial con NaOH presenta variedad en su aspecto superficial, de ahí la disparidad entre los valores obtenidos.

Microdureza (HV) (NaOH)	
Ensayo	5g
1º	239,30
2º	317,70
3º	247,30
4º	164,20
5º	243,10
6º	168,80
<b>Promedio sup.</b>	<b>261,85</b>
<b>Promedio inf.</b>	<b>166,50</b>

Tabla 49. Microdureza para Ti5Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 5 gramos.

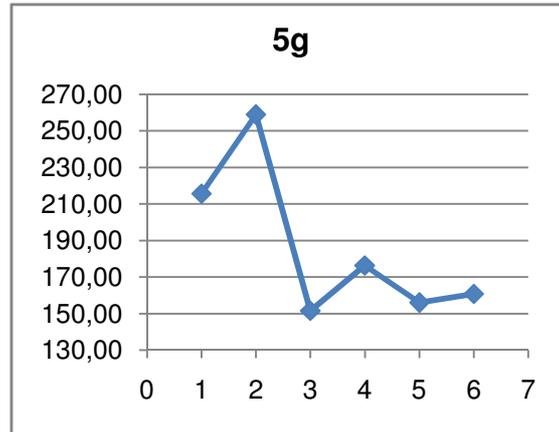
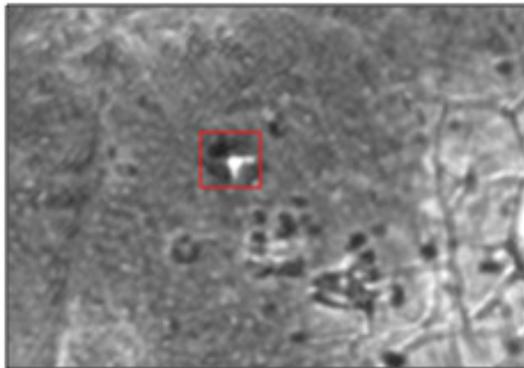
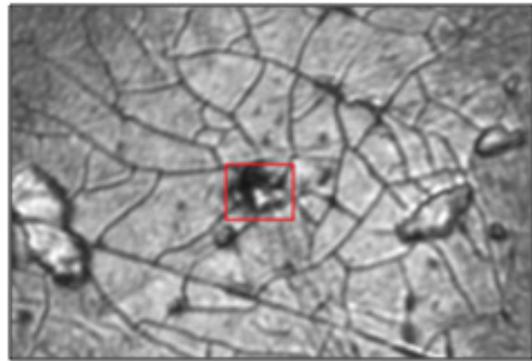


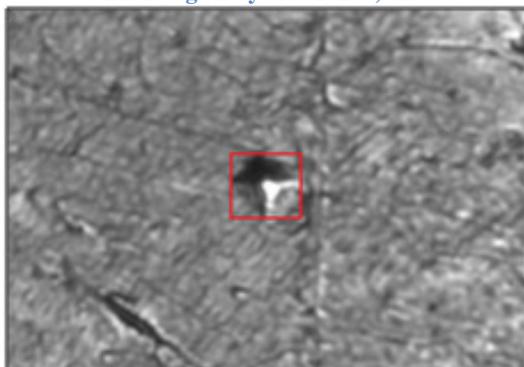
Figura 185. Microdureza para Ti5Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 5 gramos.



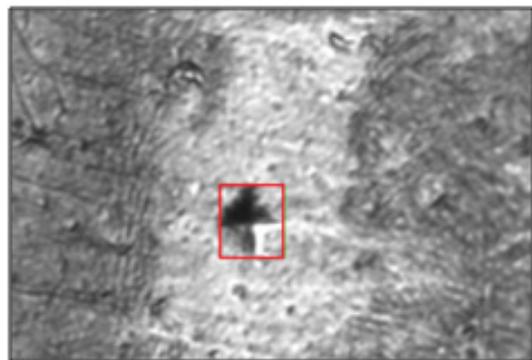
Ti5Ta 5g ensayo n°: 1 239,3HV



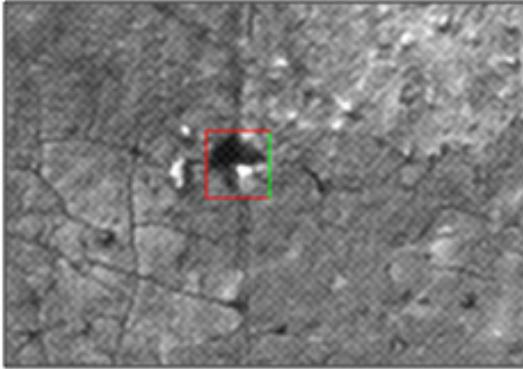
Ti5Ta 5g ensayo n°: 2 317,7HV



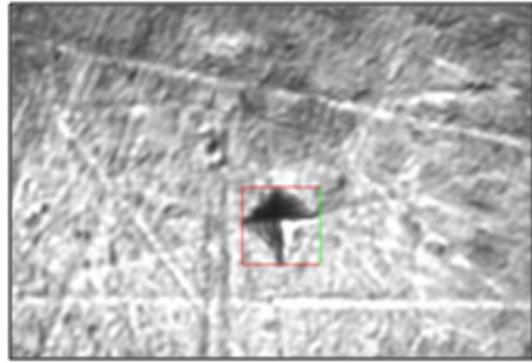
Ti5Ta 5g ensayo n°: 3 247,3HV



Ti5Ta 5g ensayo n°: 4 164,2HV



Ti5Ta 5g ensayo n°: 5 243,1HV



Ti5Ta 5g ensayo n°: 6 168,8HV

Microdureza (HV) (NaOH)	
Ensayo	1g
1º	215,60
2º	258,90
3º	106,70
4º	331,10
5º	151,40
6º	259,00
<b>Promedio sup.</b>	<b>283,00</b>
<b>Promedio inf.</b>	<b>157,90</b>

Tabla 50. Microdureza para Ti5Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 1 gramo.

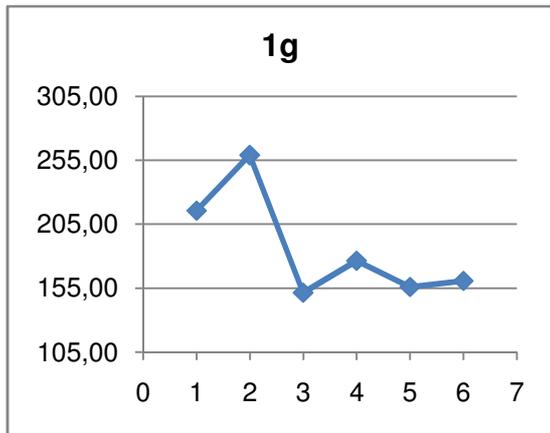
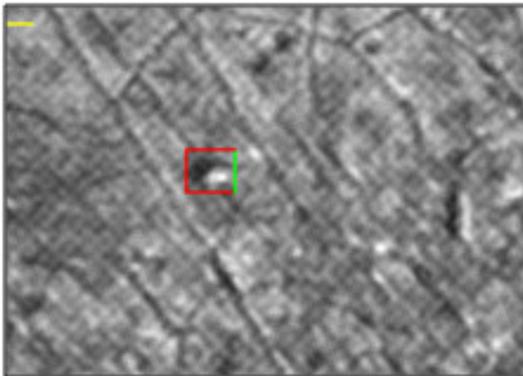
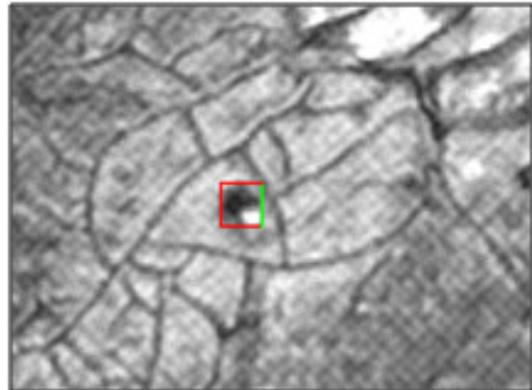


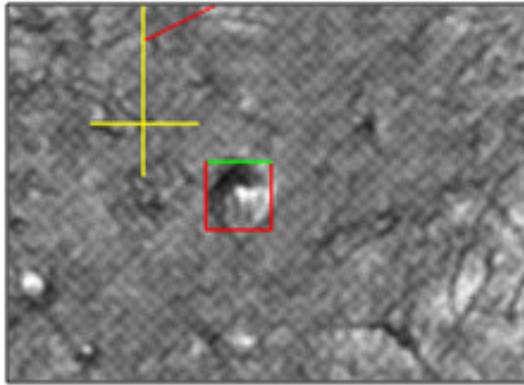
Figura 186. Microdureza para Ti5Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 1 gramo.



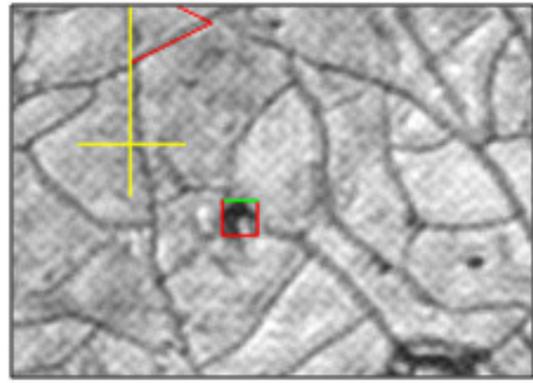
Ti5Ta 1g ensayo n°: 1 215,6HV.



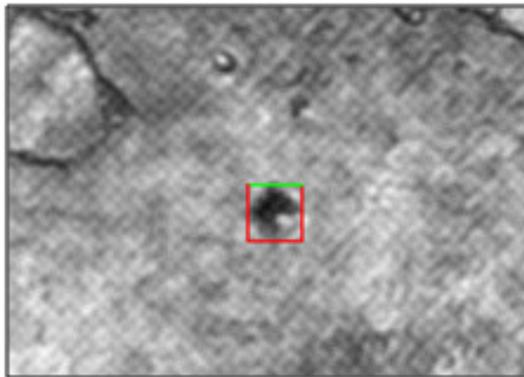
Ti5Ta 1g ensayo n°: 2 258,9HV.



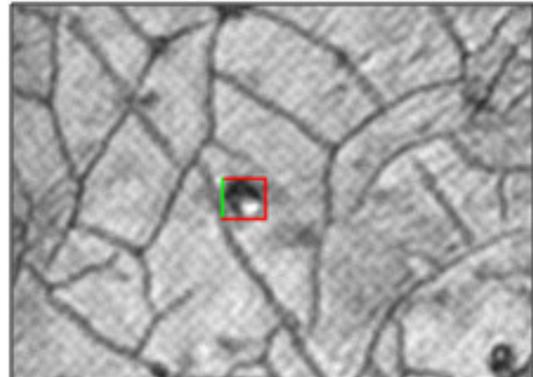
Ti5Ta 1g ensayo n°: 3 106,7HV.



Ti5Ta 1g ensayo n°: 4 331,1HV.



Ti5Ta 1g ensayo n°: 5 151,4HV.



Ti5Ta 1g ensayo n°: 6 259,0HV.

Microdureza (HV) (NaOH)	
Ensayo	0,5g
1º	91,10
2º	120,20
3º	140,10
4º	111,70
5º	218,80
<b>Promedio sup.</b>	<b>179,45</b>
<b>Promedio inf.</b>	<b>113,13</b>

Tabla 51. Microdureza para Ti5Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 0,5 gramos.

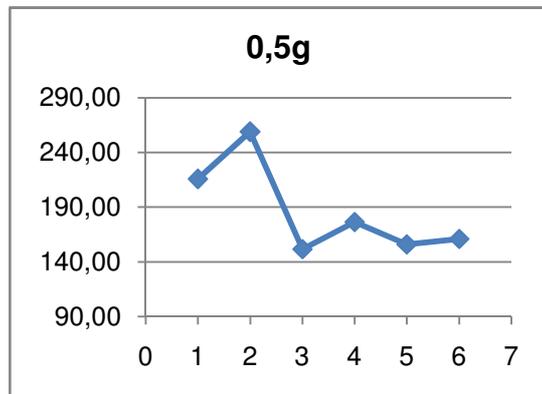
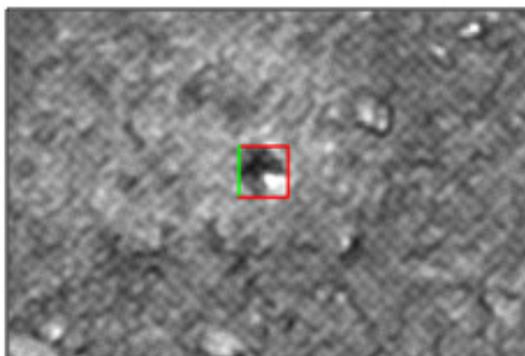
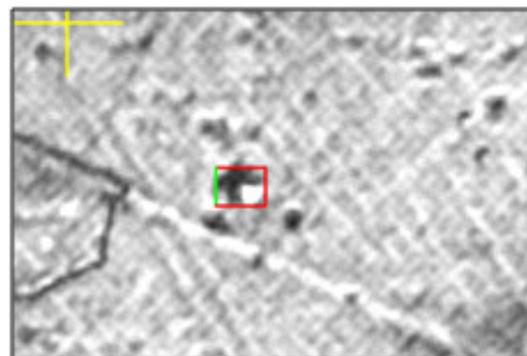


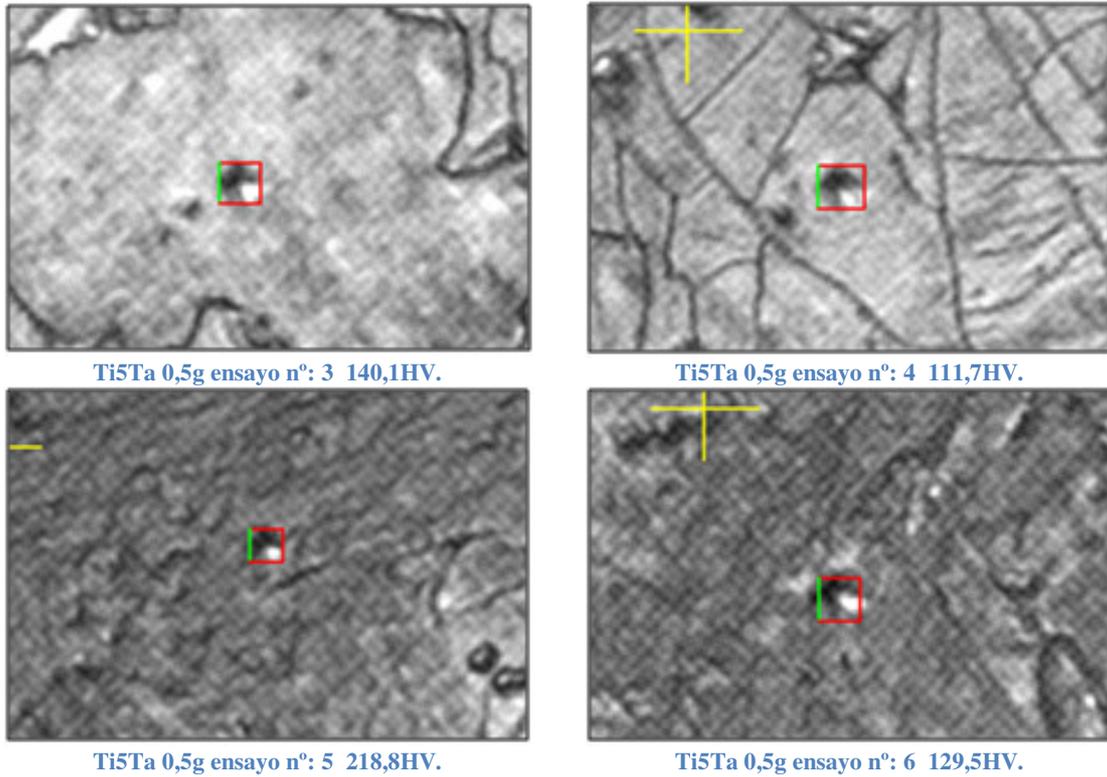
Figura 187. Microdureza para Ti5Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 0,5 gramos.



Ti5Ta 0,5g ensayo n°: 1 91,1HV.



Ti5Ta 0,5g ensayo n°: 2 120,2HV.



### 3.4.2.2 *Ti15Ta*

En la tabla siguiente se muestran los valores de la dureza Vickers obtenidos para la probeta de Ti15Ta tratada con NaOH en función de la carga empleada.

Al igual que en el caso anterior se calculan dos medias, superior e inferior, por obtenerse valores para la dureza muy diferentes unos de otros.

Microdureza (HV) Ti15Ta (NaOH)			
Nº. Ensayo	5g	1g	0,5g
1	217,10	215,60	180,90
2	173,70	258,90	107,90
3	247,30	151,50	94,20
4	197,90	176,40	172,90
5	181,20	156,00	111,60
6	260,20	160,80	181,00
PROMEDIO	241,53	237,25	178,27
	184,27	161,18	104,57

Tabla 52. Dureza Vickers para probeta Ti15Ta tratada con NaOH.

A continuación se representan las medidas de dureza en gráficas, así como los valores promedios superior e inferior, para cada una de las cargas. Además, se adjunta las imágenes de la huella originada en cada indentado.

Microdureza (HV) (NaOH)	
Ensayo	5g
1º	217,10
2º	173,70
3º	247,30
4º	197,90
5º	181,20
6º	260,20
<b>Promedio sup.</b>	<b>241,53</b>
<b>Promedio inf.</b>	<b>184,27</b>

Tabla 53. Microdureza para Ti15Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 5 gramos.

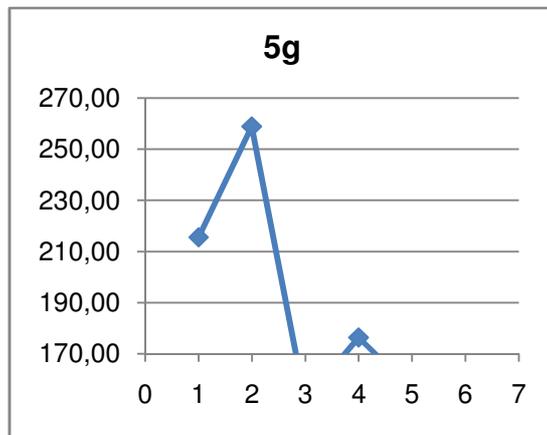
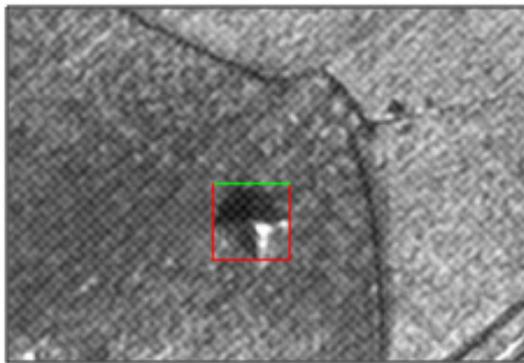
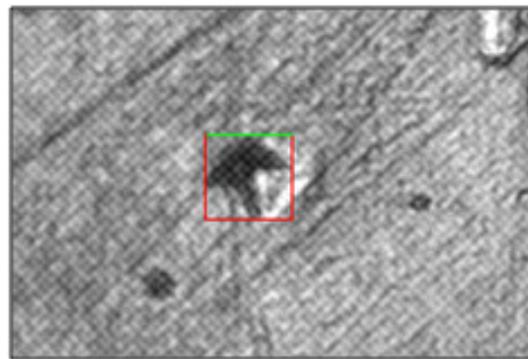


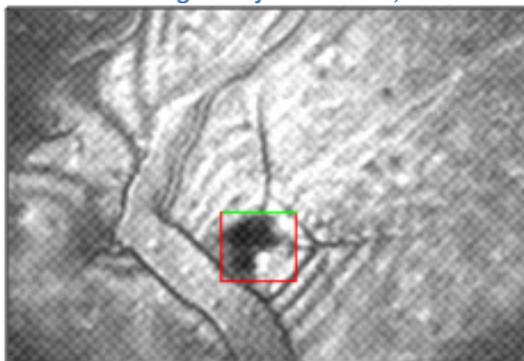
Figura 188. Microdureza para Ti15Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 5 gramos.



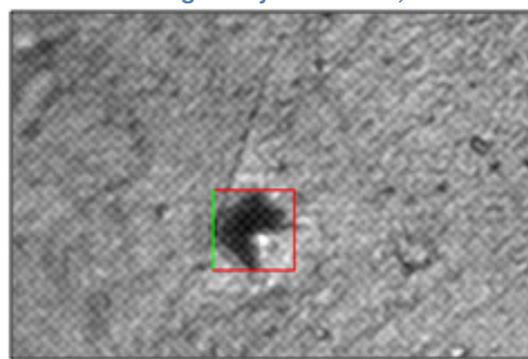
Ti15Ta 5g ensayo nº: 1 217,1HV.



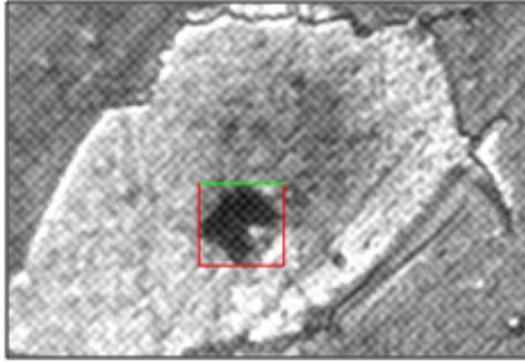
Ti15Ta 5g ensayo nº: 2 173,7HV.



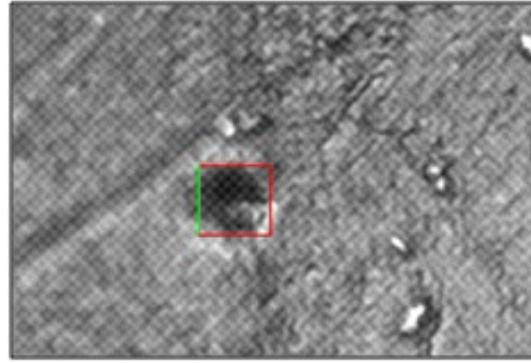
Ti15Ta 5g ensayo nº: 3 247,3HV.



Ti15Ta 5g ensayo nº: 4 197,9HV.



Ti15Ta 5g ensayo n°: 5 181,2HV.



Ti15Ta 5g ensayo n°: 6 260,2HV.

Microdureza (HV) (NaOH)	
Ensayo	1g
1º	215,60
2º	258,90
3º	151,50
4º	176,40
5º	156,00
6º	160,80
<b>Promedio sup.</b>	<b>237,25</b>
<b>Promedio inf.</b>	<b>161,18</b>

Tabla 54. Microdureza para Ti15Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 1 gramo.

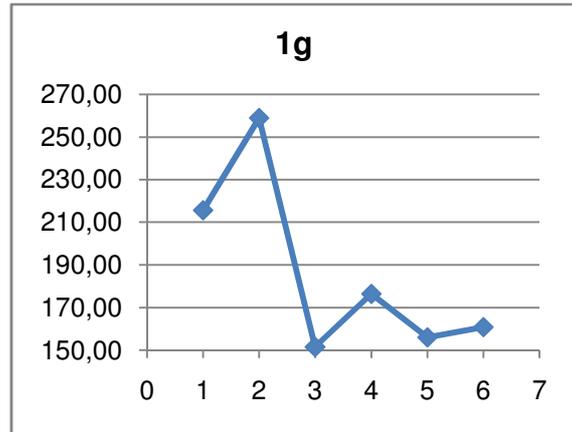
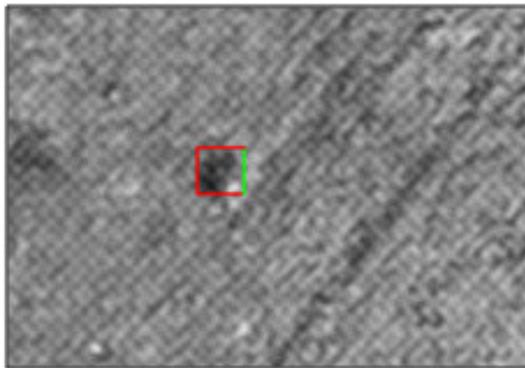
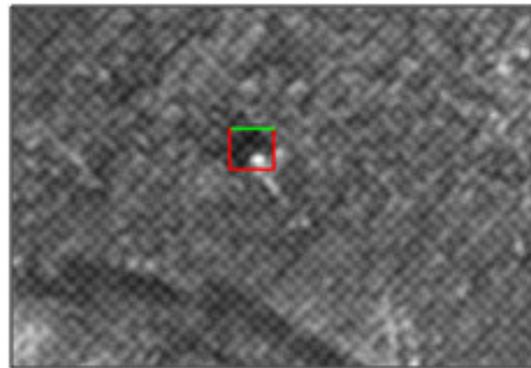


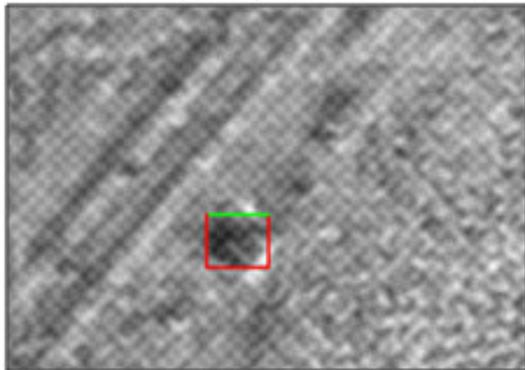
Figura 189. Microdureza para Ti15Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 1 gramo.



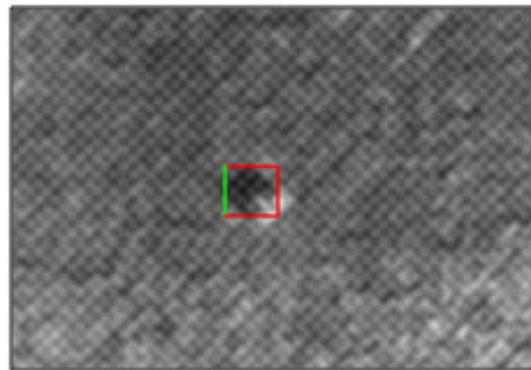
Ti15Ta 1g ensayo n°: 1 215,6HV.



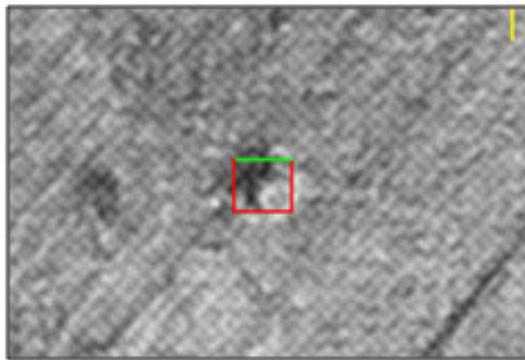
Ti15Ta 1g ensayo n°: 2 258,9HV.



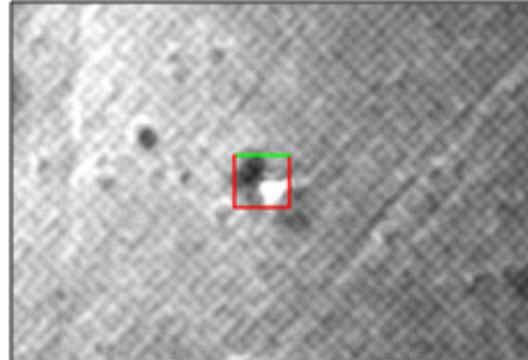
Ti15Ta 1g ensayo n°: 3 151,5HV.



Ti15Ta 1g ensayo n°: 4 176,4HV.



Ti15Ta 1g ensayo n°: 5 156,0HV.



Ti15Ta 1g ensayo n°: 6 160,8HV.

Para una mayor apreciación del aspecto que presenta la superficie donde se realiza el indentado, se muestran a continuación las imágenes anteriores con un menor aumento y abarcando una mayor superficie.

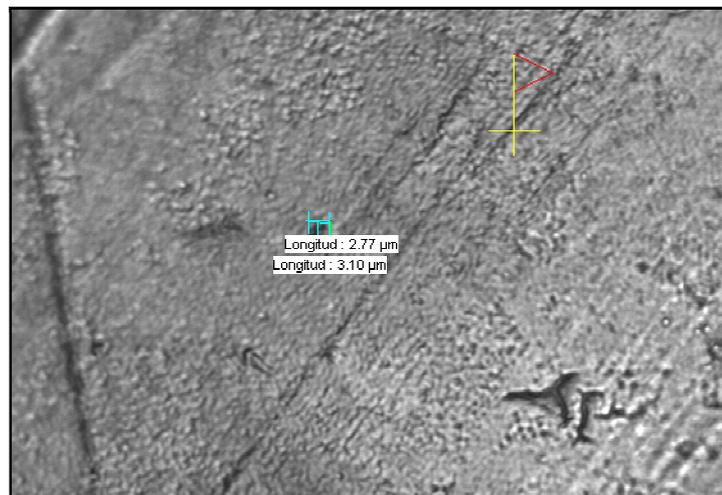


Figura 190. Ti15Ta 1g ensayo n°: 1 215,6HV.

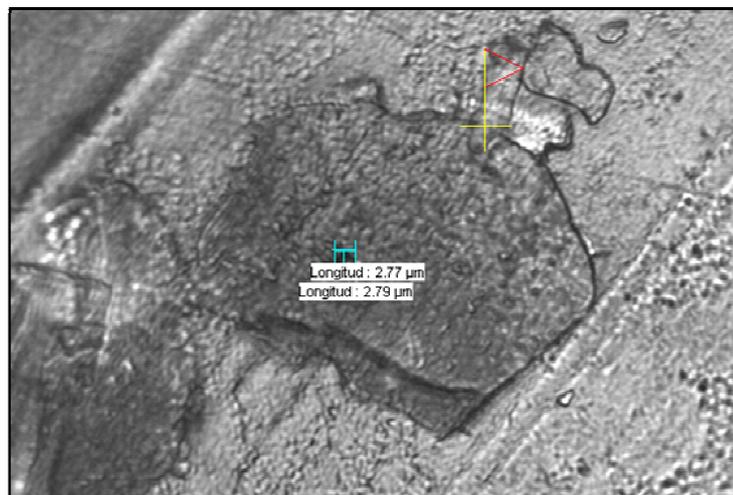


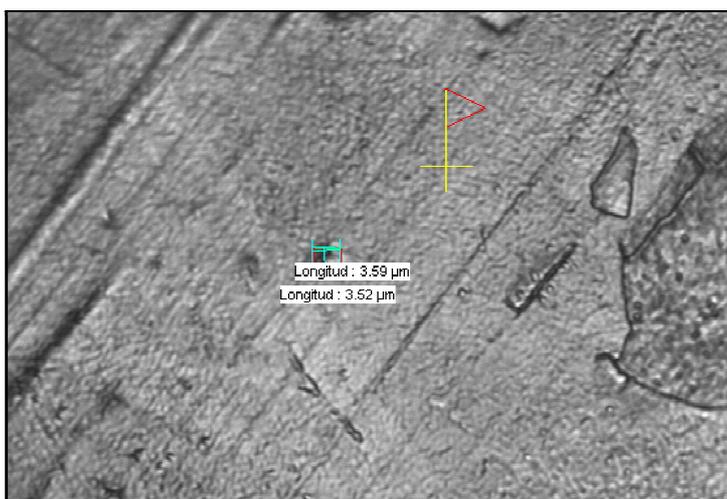
Figura 191. Ti15Ta 1g ensayo n°: 2 258,9HV.



**Figura 192. Ti15Ta 1g ensayo n°: 3 151,5HV.**



**Figura 193. Ti15Ta 1g ensayo n°: 4 176,4HV.**



**Figura 194. Ti15Ta 1g ensayo n°: 5 156,0HV.**

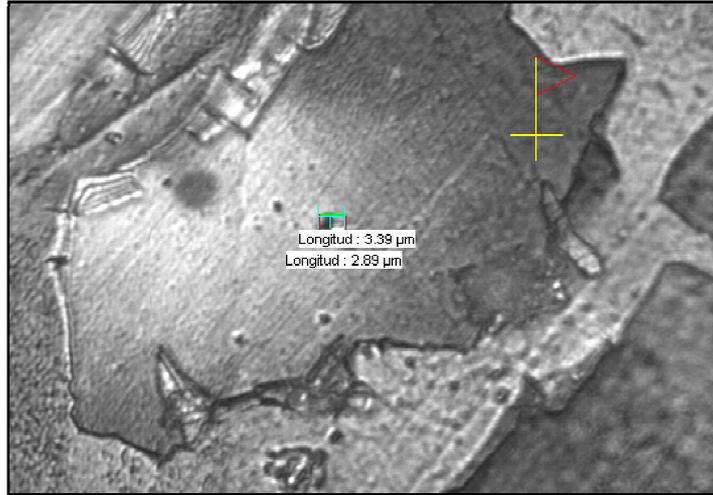


Figura 195. Ti15Ta 1g ensayo n°: 6 160,8HV.

Microdureza (HV) (NaOH)	
Ensayo	0,5g
1º	180,90
2º	107,90
3º	94,20
4º	172,90
5º	111,60
6º	181,00
<b>Promedio sup.</b>	<b>178,27</b>
<b>Promedio inf.</b>	<b>104,57</b>

Tabla 55. Microdureza para Ti15Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 0,5 gramos.

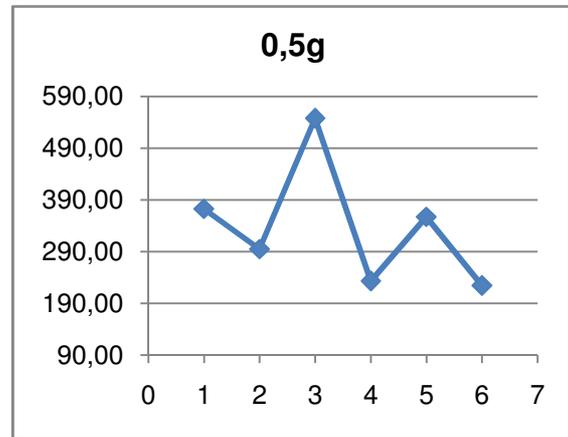
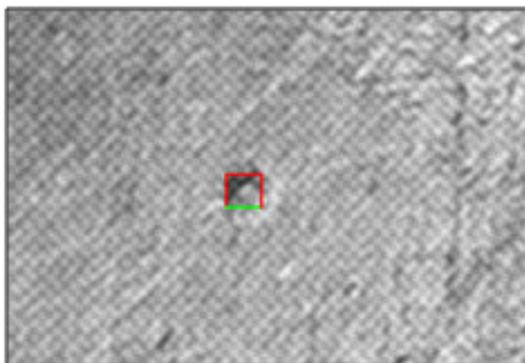
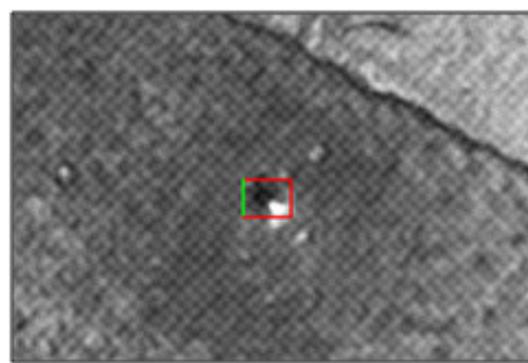


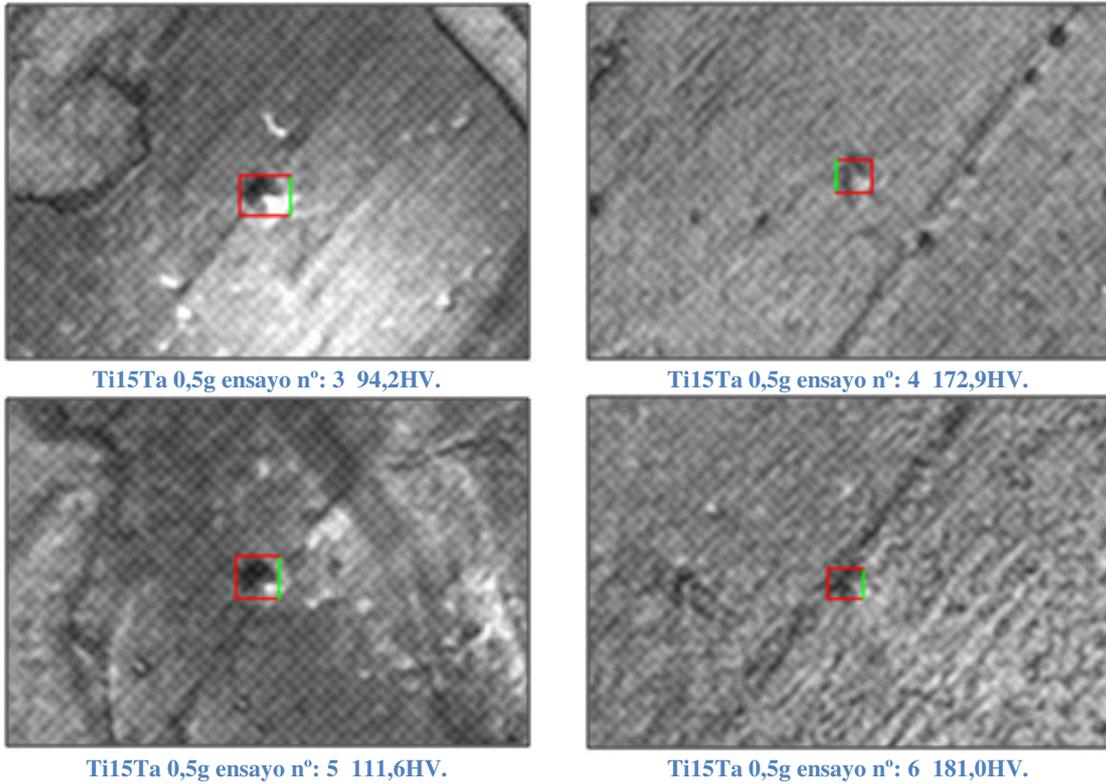
Figura 196. Microdureza para Ti15Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 0,5 gramos.



Ti15Ta 0,5g ensayo n°: 1 180,9HV.



Ti15Ta 0,5g ensayo n°: 2 107,9HV.



El igual que en el caso anterior, para una mayor apreciación del aspecto que presenta la superficie donde se realiza el indentado, se muestran las imágenes con un menor aumento y abarcando una mayor superficie.

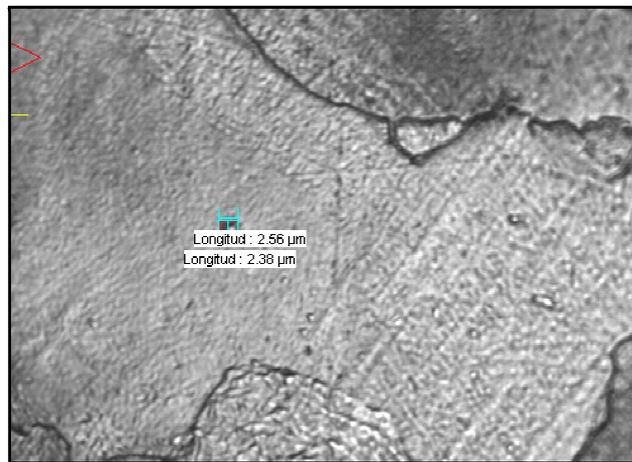


Figura 197. Ti15Ta 0,5g ensayo n°: 1 180,9HV.

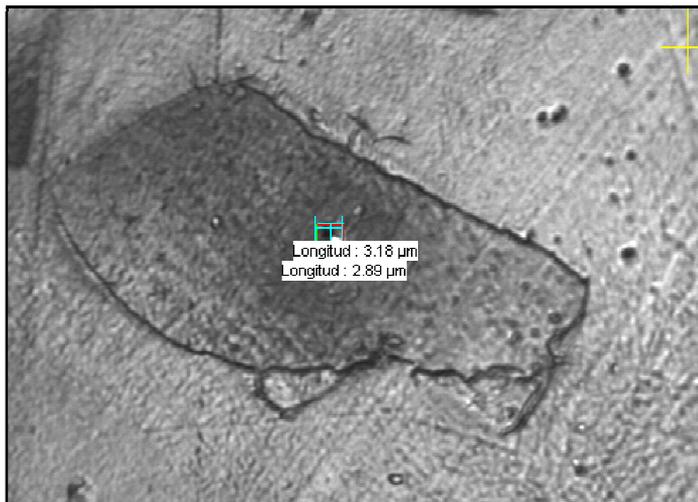


Figura 198. Ti15Ta 0,5g ensayo n°: 2 107,9HV.

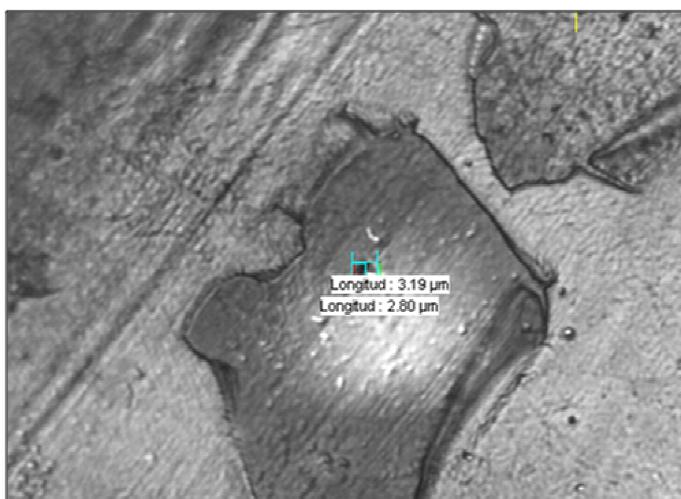


Figura 199. Ti15Ta 0,5g ensayo n°: 3 94,2HV.

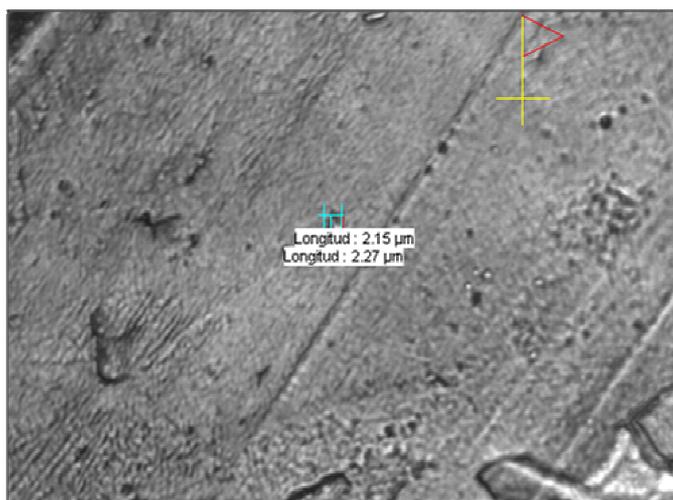


Figura 200. Ti15Ta 0,5g ensayo n°: 4 172,9HV.

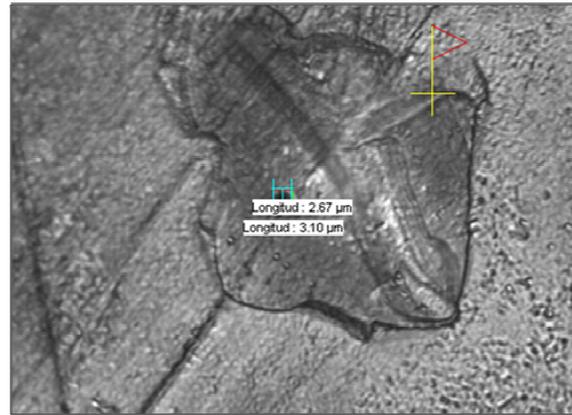


Figura 201. Ti15Ta 0,5g ensayo n°: 5 111,6HV.

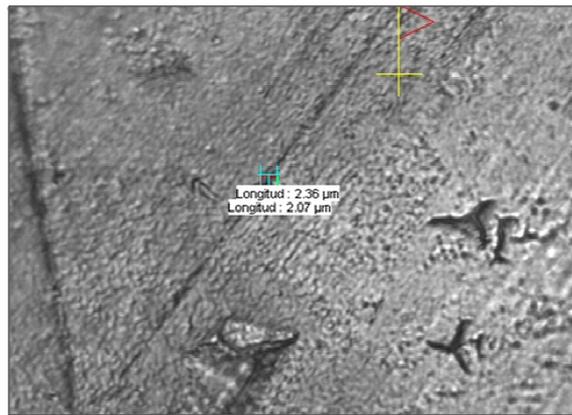


Figura 202. Ti15Ta 0,5g ensayo n°: 6 181,0HV.

### 3.4.2.3 *Ti25Ta*

En la tabla siguiente se muestran los valores de la dureza Vickers obtenidos para la probeta de Ti25Ta tratada con NaOH en función de la carga empleada. Al igual que en casos anteriores se calculan dos medias, superior e inferior, por obtenerse valores para la dureza muy diferentes unos de otros.

Microdureza (HV) Ti25Ta (NaOH)			
Nº. Ensayo	10g	5g	2g
1	242,20	372,40	560,20
2	284,00	294,70	583,70
3	236,70	547,60	402,30
4	494,50	323,80	794,20
5	236,70	357,10	498,90
6	254,00	224,10	376,70
PROMEDIO	494,50	425,70	646,03
	250,72	280,87	425,97

Tabla 56. Dureza Vickers para probeta Ti25Ta tratada con NaOH.

En este caso se han utilizado valores de carga mayores a las empleadas en las probetas de Ti5Ta y Ti15Ta, ya que para valores más pequeños el indentado era inapreciable. Esto se debe a que la aleación Ti25Ta posee una mayor dureza que las otras.

A continuación se representan las medidas de dureza en gráficas, así como los valores promedios superior e inferior, para cada una de las cargas. Además, se adjunta las imágenes de la huella originada en cada indentado.

Microdureza (HV) (NaOH)	
Ensayo	10g
1º	242,20
2º	284,00
3º	236,70
4º	494,50
5º	236,70
6º	254,00
<b>Promedio sup.</b>	<b>494,50</b>
<b>Promedio inf.</b>	<b>250,72</b>

Tabla 57. Microdureza para Ti25Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 10 gramos.

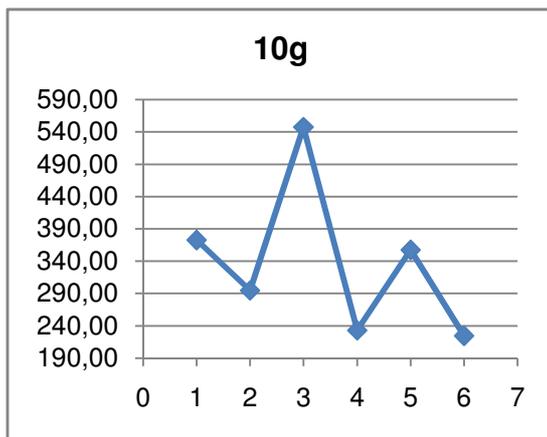
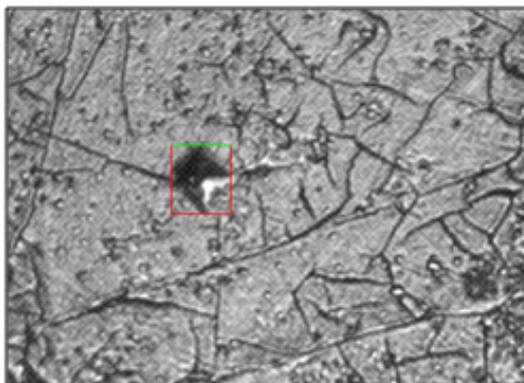
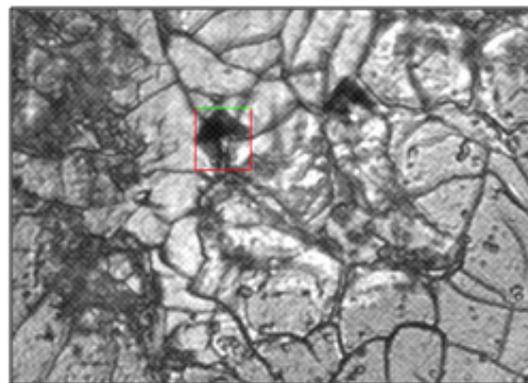


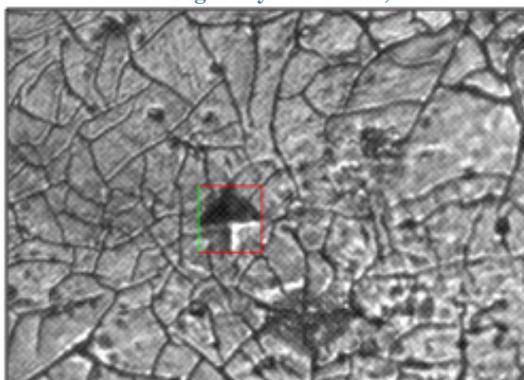
Figura 203. Microdureza para Ti25Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 10 gramos.



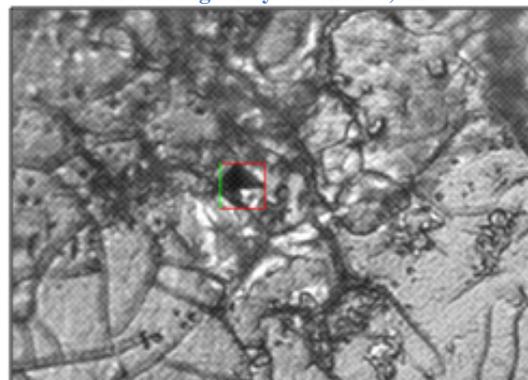
Ti25Ta 10g ensayo n°: 1 242,2HV.



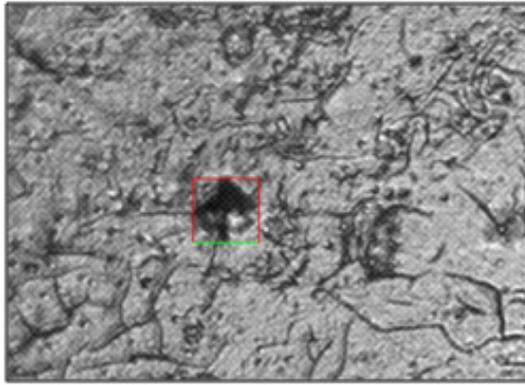
Ti25Ta 10g ensayo n°: 2 284,0HV.



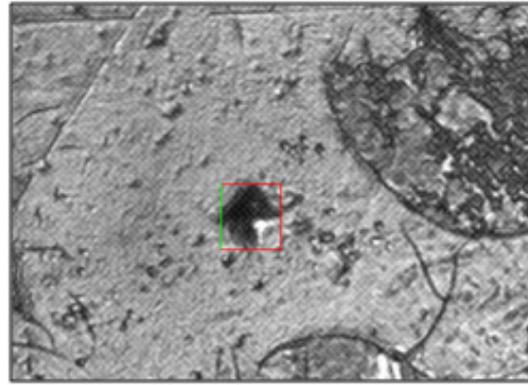
Ti25Ta 10g ensayo n°: 3 236,7HV.



Ti25Ta 10g ensayo n°: 4 494,5HV.



Ti25Ta 10g ensayo n°: 5 236,7HV.



Ti25Ta 10g ensayo n°: 6 254,0HV.

Microdureza (HV) (NaOH)	
Ensayo	5g
1º	372,40
2º	294,70
3º	547,60
4º	232,80
5º	357,10
<b>Promedio sup.</b>	<b>425,70</b>
<b>Promedio inf.</b>	<b>280,87</b>

Tabla 58. Microdureza para Ti25Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 5 gramos.

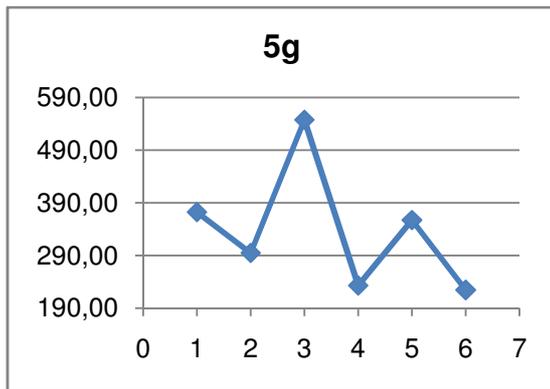
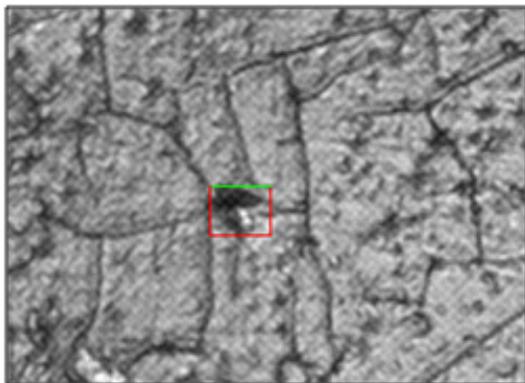
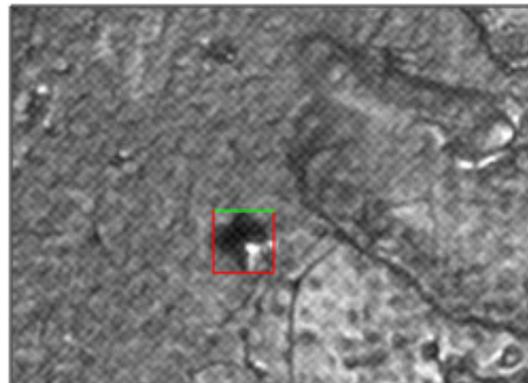


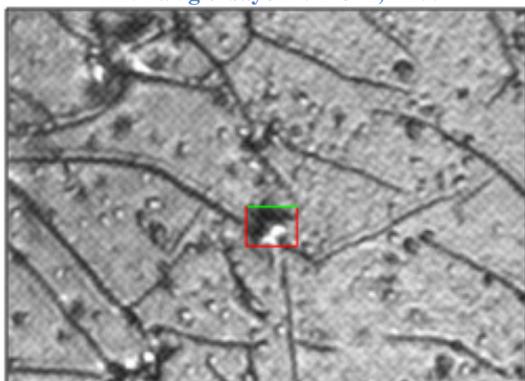
Figura 204. Microdureza para Ti25Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 5 gramos.



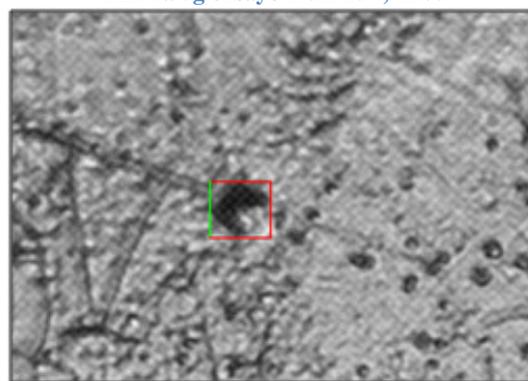
Ti25Ta 5g ensayo n°: 1 372,4HV.



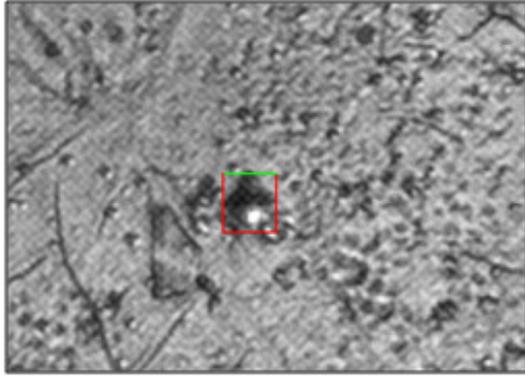
Ti25Ta 5g ensayo n°: 2 294,7HV.



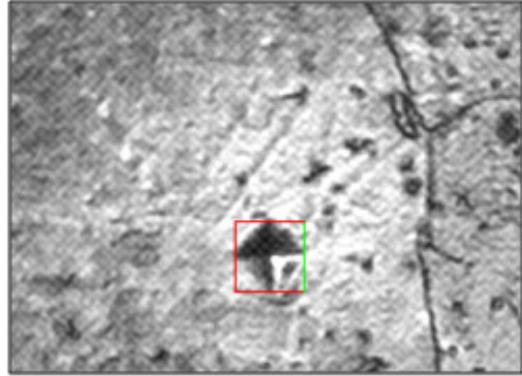
Ti25Ta 5g ensayo n°: 3 547,6HV.



Ti25Ta 5g ensayo n°: 4 323,8HV.



Ti25Ta 5g ensayo n°: 5 357,1HV.



Ti25Ta 5g ensayo n°: 6 224,1HV.

Microdureza (HV) (NaOH)	
Ensayo	2g
1º	560,20
2º	583,70
3º	402,30
4º	794,20
5º	498,90
<b>Promedio sup.</b>	<b>646,03</b>
<b>Promedio inf.</b>	<b>425,97</b>

Tabla 59. Microdureza para Ti25Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 2 gramos.

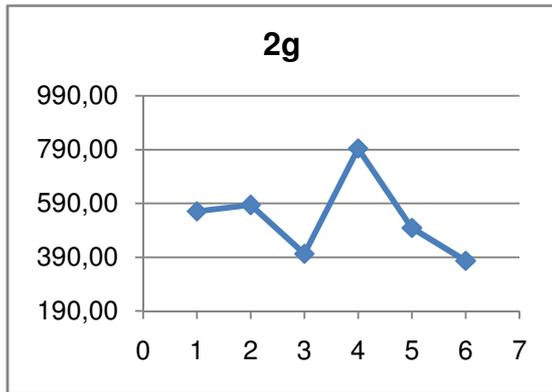
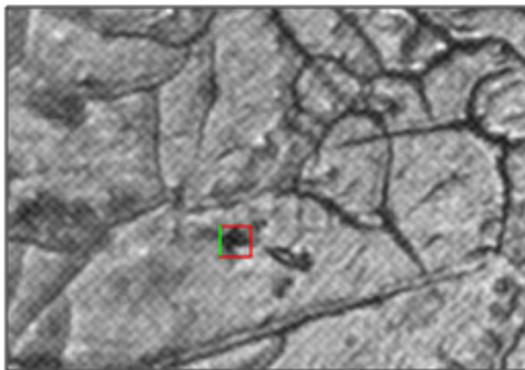
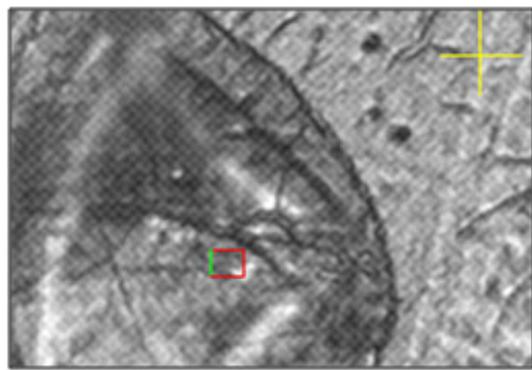


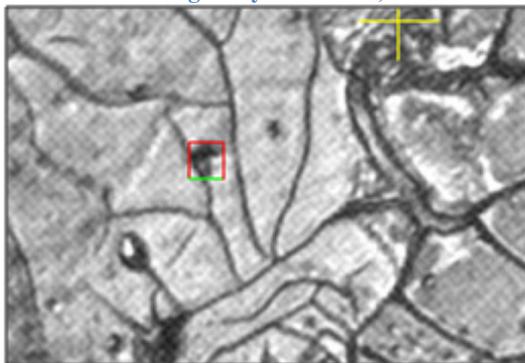
Figura 205. Microdureza para Ti25Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 2 gramos.



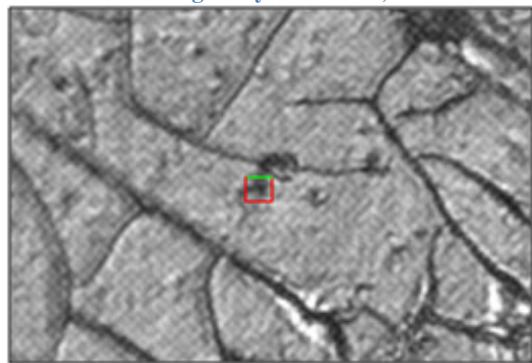
Ti25Ta 2g ensayo n°: 1 560,2HV.



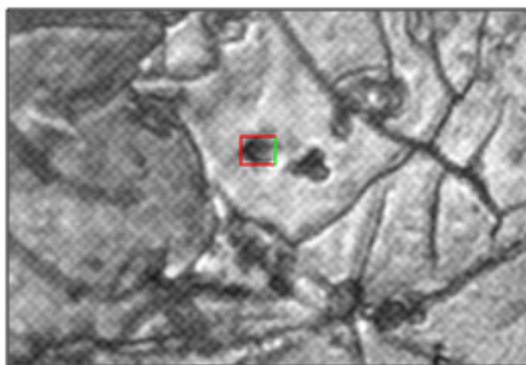
Ti25Ta 2g ensayo n°: 2 583,7HV.



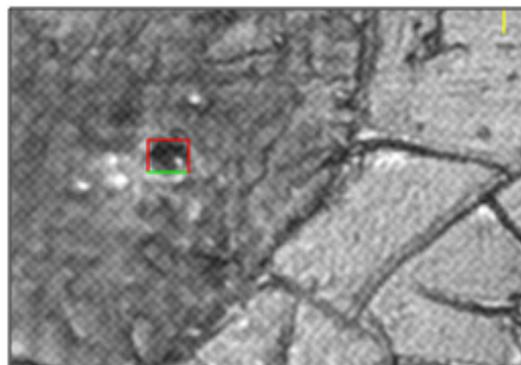
Ti25Ta 2g ensayo n°: 3 402,3HV.



Ti25Ta 2g ensayo n°: 4 794,2HV.



Ti25Ta 2g ensayo n°: 5 498,9HV.



Ti25Ta 2g ensayo n°: 6 376,7HV.

### 3.4.2.4 Resumen microdurezas

Probeta	Microdureza HV (Tratamiento NaOH)				
	10g	5g	2g	1g	0,5g
Ti5Ta	x	261,85 166,50	x	283,00 157,90	179,45 113,13
Ti15Ta	x	241,53 184,27	x	237,25 161,18	178,27 104,57
Ti25Ta	494,50 250,72	425,70 280,87	646,03 425,97	x	X

Tabla 60. Durezas medias en tratamiento con NaOH.

### 3.4.2.5 Determinación de la fase dura y la fase blanda

Al igual que se ha hecho con los valores de microdureza de las muestras que no han sido tratadas con NaOH 10M, en la tabla que se muestra a continuación se realiza una distinción entre las fases existentes, mostrándose los valores de dureza y espesores del indentado máximos y mínimos.

Cargas		Determinación de la fase blanda y la fase dura					
		Ti5Ta		Ti15Ta		Ti25Ta	
		Dureza (HV)	Espesor (µm)	Dureza (HV)	Espesor (µm)	Dureza (HV)	Espesor (µm)
10g	Fase dura					494,50	0,87
	Fase Blanda					236,70	1,26
5g	Fase dura	317,70	0,77	260,20	0,85	547,60	0,59
	Fase Blanda	164,20	1,07	173,70	1,04	224,10	0,92
2g	Fase dura					794,20	0,31
	Fase Blanda					376,70	0,45
1g	Fase dura	331,10	0,34	258,90	0,38		
	Fase Blanda	106,70	0,60	151,60	0,50		
0,5g	Fase dura	218,90	0,29	181,00	0,32		
	Fase Blanda	91,10	0,46	94,20	0,45		

Tabla 61. Microdurezas para la determinación de la fase blanda y dura con tratamiento con NaOH 10M.

### 3.4.2.6 Comparación dureza sin o con tratamiento superficial

En la siguiente tabla se muestran los valores de dureza obtenidos para cada una de las probetas con y sin tratamiento superficial con NaOH para una carga de indentado de 5gf.

Probeta	Microdureza HV 5g	
	Sin tratamiento	Con tratamiento
Ti5Ta	197,05	261,85
	165,63	166,50
Ti15Ta	175,97	241,53
	144,10	184,27
Ti25Ta	208,28	425,70
	185,10	280,87

Tabla 62. Comparación durezas medias con y sin tratamiento con NaOH para 5gf.

Como resultado se aprecia que el tratamiento con NaOH da como resultado un incremento general en el valor de la dureza, incremento más acentuado en la fase dura que en la fase blanda. La mayor dureza se obtiene para la aleación Ti25Ta.

### 3.4.2.7 Determinación de la fase dura y la fase blanda

En las siguientes tablas se muestran los valores de dureza y espesores del indentado máximos y mínimos obtenidos para una carga de 5gf en cada una de las aleaciones sin y con tratamiento superficial con NaOH 10M.

Ti5Ta		Determinación de la fase blanda y la fase dura			
Cargas		Sin tratamiento		Con tratamiento	
		Dureza (HV)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Dureza (HV)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )
5g	Fase dura	210,30	0,95	317,70	0,77
	Fase Blanda	155,60	1,10	164,20	1,07

Tabla 63. Microdurezas Ti5Ta para la determinación de la fase blanda y dura con y sin tratamiento con NaOH 10M, carga 5gf.

Ti15Ta		Determinación de la fase blanda y la fase dura			
Cargas		Sin tratamiento		Con tratamiento	
		Dureza (HV)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Dureza (HV)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )
5g	Fase dura	181,20	1,02	260,20	0,85
	Fase Blanda	135,10	1,18	173,70	1,04

Tabla 64. Microdurezas Ti15Ta para la determinación de la fase blanda y dura con y sin tratamiento con NaOH 10M, carga 5gf.

Ti25Ta		Determinación de la fase blanda y la fase dura			
Cargas		Sin tratamiento		Con tratamiento	
		Dureza (HV)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Dureza (HV)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )
5g	Fase dura	215,10	0,94	547,60	0,59
	Fase Blanda	185,10	1,01	224,10	0,92

Tabla 65. Microdurezas Ti25Ta para la determinación de la fase blanda y dura con y sin tratamiento con NaOH 10M, carga 5gf.

### 3.5 Resultados de los ensayos de flexión

#### 3.5.1 Introducción

Como se indicó en la introducción teórica de esta tesis doctoral, el incremento de la expectativa de vida de nuestra sociedad ha ocasionado el aumento de la demanda de biomateriales metálicos [137]. Los estudios recientes en el campo de los biomateriales metálicos, se ha centrado en las aleaciones de titanio compuestas de elementos no tóxicos como Nb, Ta, Mb y Zr a fin de evitar las complicaciones ocasionadas a la salud del paciente por la producción de iones metálicos de carácter tóxico [44]. Otro problema radica en el llamado fenómeno de estrés de protección, producido por una insuficiente carga en el hueso, provocada por la diferencia en módulo entre el implante y el tejido óseo próximo [138]. Se han generado muchas nuevas aleaciones de titanio para aplicaciones biomédicas, como Ti-Nb-Ta-Zr, Ti-Mo-Zr-Fe y Ti-Nb-Zr. Su módulo elástico está en el rango de 55-85 GPa, mucho mayor que el hueso humano, en torno a 10-28 GPa [87]. Esto implica la posibilidad de reabsorción de hueso si son empleados como materiales de implante. Por ello, los esfuerzos deben orientarse en la obtención de aleaciones de titanio con un módulo de elasticidad más bajo, similar al hueso humano. Para llevarlo a cabo se están documentando las aleaciones realizadas con los elementos citados anteriormente. En los ensayos que a continuación se van a describir, se ha tratado de clarificar el comportamiento elástico de las tres aleaciones estudiadas.

De acuerdo a estudios previos, se espera que el módulo de Young decrezca según se incremente el porcentaje en tantalio en la aleación [139].



Figura 206. Máquina de ensayos BOSE Electroforce.

El módulo de Young, propiedad intrínseca al material, depende de los enlaces atómicos. Por lo tanto, está relacionado con la estructura cristalina y los espacios entre átomos y puede verse afectado por los materiales añadidos a la aleación, el tratamiento de calor y las deformaciones plásticas [140-144].

Teniendo en cuenta que el tratamiento térmico y la deformación plástica ha sido la misma para las tres aleaciones, y sabiendo que el módulo de Young no depende del tamaño del grano ni de la morfología del material, las diferencias en el valor del módulo de las aleaciones estudiadas proviene de sus diferentes estructuras cristalinas y composición química, dependiente de la cantidad de tantalio agregada [140-141].

### 3.5.2 Resultados obtenidos

A continuación se presentan los resultados obtenidos para las tres aleaciones estudiadas en esta Tesis Doctoral. Todas las pruebas se han realizado con el software Wintest4.1 y la máquina de ensayos Bose Electroforce.

En los ensayos se programaron los siguientes parámetros:

Parámetro	Valor
Número de probetas analizadas	18
Velocidad de los ensayos	0.022 N/s
Cantidad de puntos escaneados	1250 puntos/60 segundos
Tipo de señal aplicada	Rampa
Precisión de lectura	±0,001
Desplazamiento máximo	2.4mm

Tabla 66. Parámetros empleados en el SW Wintest 4.1.

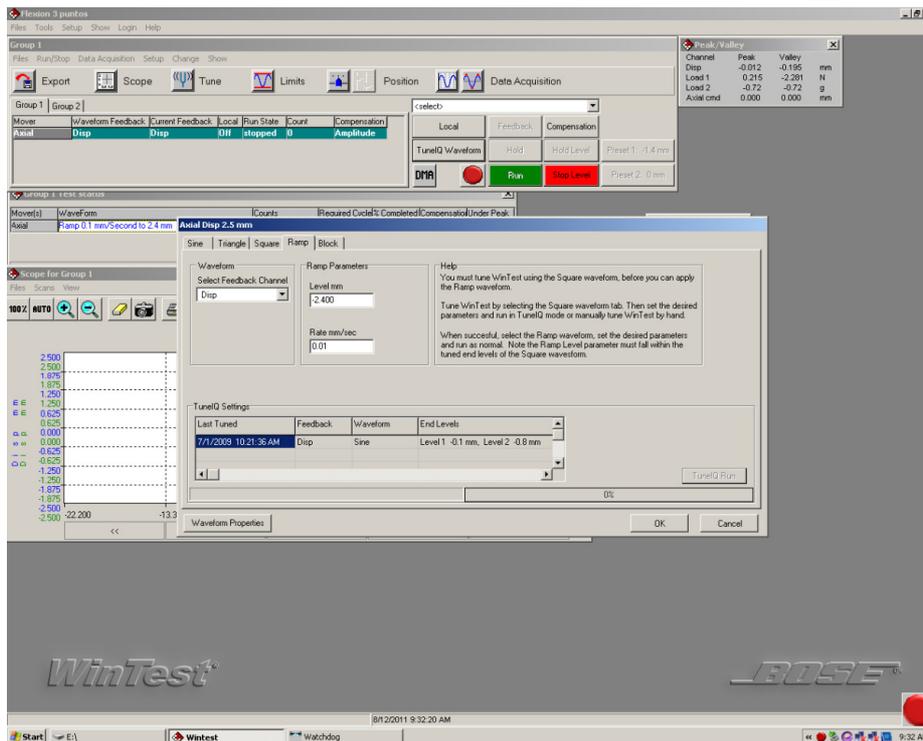


Figura 207. WINTEST 4.1.



Figura 208. Detalle de la probeta en la máquina de ensayos.

Módulo de Young obtenido de forma experimental (GPa)		
Ti5Ta	Ti15Ta	Ti25Ta
93	85	77

Tabla 67. Resultado obtenidos en la prueba de flexión.

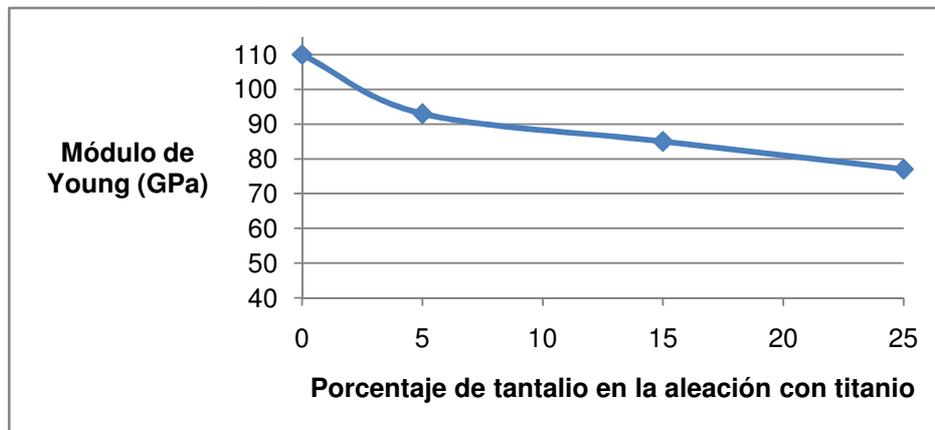


Figura 209. Evolución del módulo de Young en función de la cantidad de tantalio añadida a la aleación.

Se puede apreciar que al incrementar la cantidad de tantalio, el módulo de Young disminuye.

### 3.6 Resultados de los ensayos electroquímicos

Mediante los ensayos electroquímicos se determina la resistencia a la corrosión de los materiales en solución Ringer. Como se mencionó en el capítulo anterior, se han empleado dos técnicas, Potencial de Corrosión (Potencial de Circuito Abierto) y EIS (Espectroscopía de Impedancia Electroquímica).

Estos ensayos se realizan tanto para las probetas sin tratar, como a las tratadas con NaOH 10M y, en ambos casos a temperatura ambiente y a 40°C, a fin de simular el estado febril en personas con prótesis de este tipo.

Las gráficas obtenidas mediante el programa informático Power Suite representan los valores del potencial de corrosión (V) en función del tiempo (segundos). La duración del ensayo es de 24 horas (86400 segundos), tomándose 1999 medidas de potencial, es decir, se recogen datos cada 43,2 segundos. Además, para las probetas sin tratamiento superficial se realiza previamente el ensayo con una duración de una hora tomándose medidas cada 2 segundos.

Los valores del potencial están medidos con respecto al electrodo de referencia de calomelano (SCE).

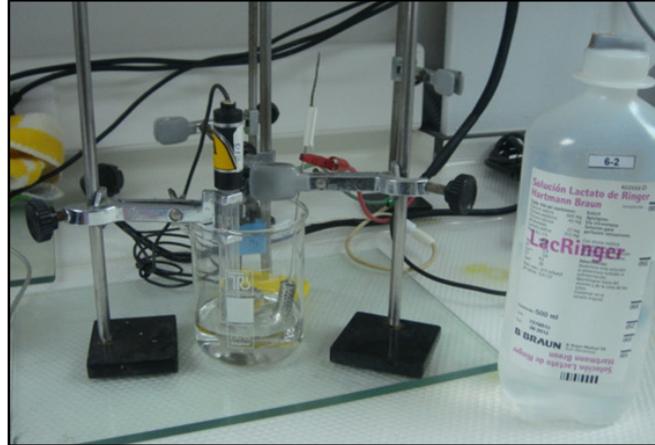


Figura 210. Elementos utilizados para el ensayo de corrosión.

### 3.6.1 Ensayos electroquímicos sin tratamiento NaOH mediante la técnica de potencial de circuito abierto

#### 3.6.1.1 Corrosión a temperatura ambiente

El ensayo se realiza tres veces para una mayor confiabilidad de los datos. Se procede a superponer los resultados y se muestra su media.

##### 3.6.1.1.1 Ti5Ta

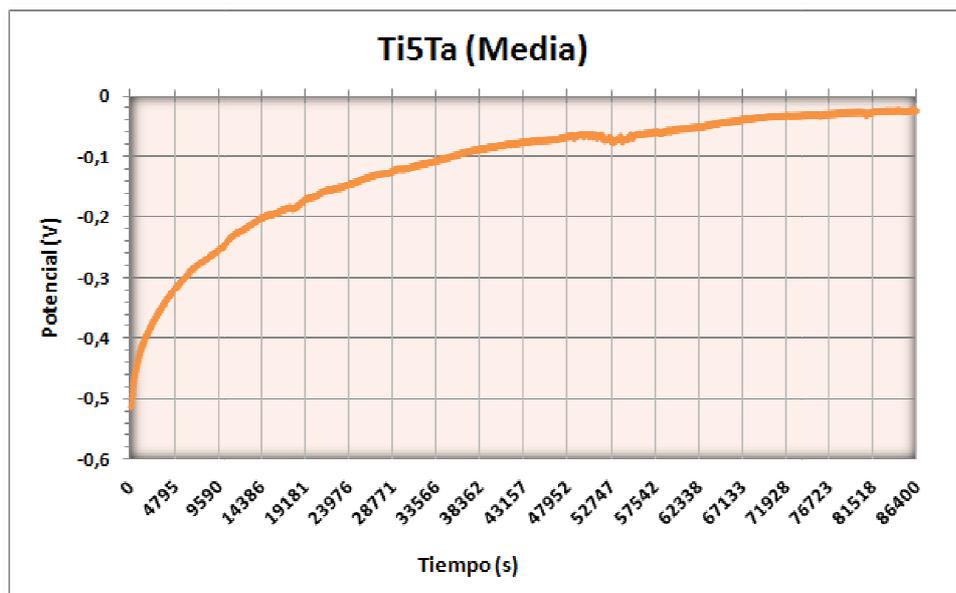


Figura 211. Ti5Ta sin tratamiento a temperatura ambiente en ensayos durante 24 horas.

### 3.6.1.1.2 *Ti15Ta*

El ensayo se realiza tres veces para una mayor confiabilidad de los datos. Se procede a superponer los resultados y se muestra su media.

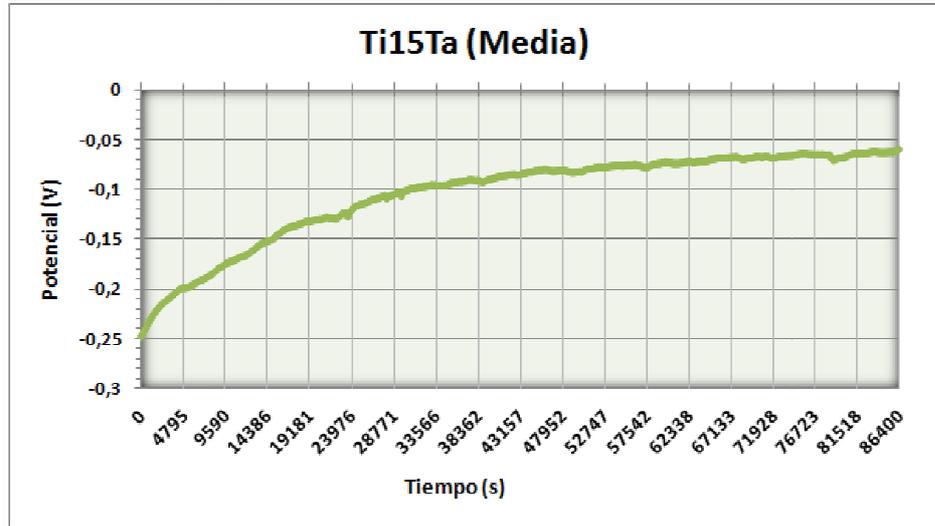


Figura 212. Ti15Ta sin tratamiento a temperatura ambiente en ensayos durante 24 horas.

### 3.6.1.1.3 *Ti25Ta*

El ensayo se realiza tres veces para una mayor confiabilidad de los datos. Se procede a superponer los resultados y se muestra su media.

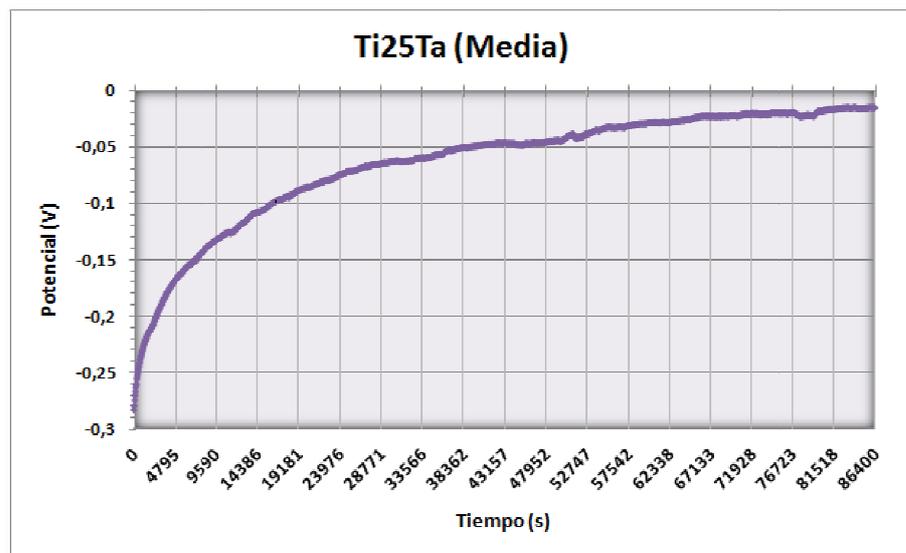


Figura 213. Ti25Ta sin tratamiento a temperatura ambiente en ensayos durante 24 horas.

### 3.6.1.1.4 Comparación de las tres aleaciones (24 horas)

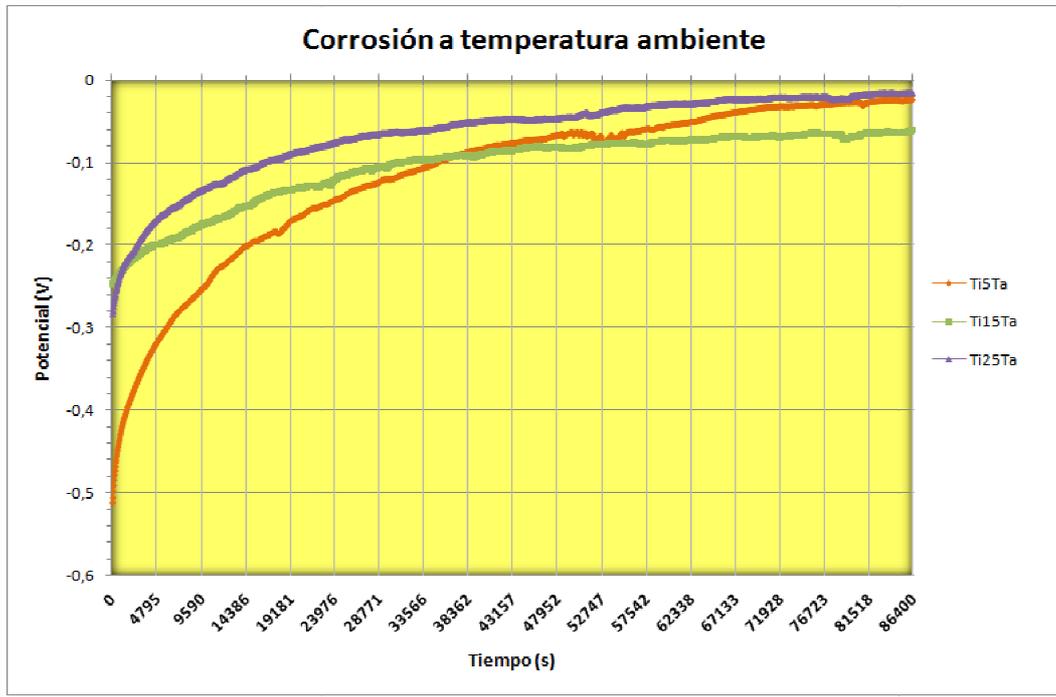


Figura 214. Resultados de la corrosión sin tratamiento superficial a temperatura ambiente en ensayos durante 24 horas para T5Ta, Ti15Ta y Ti25Ta.

Ensayos potencial de corrosión en las probetas sin tratamiento superficial						
Prueba	Ti5Ta		Ti15Ta		Ti25Ta	
	Pot. Inicial (mv)	Pot. Final (mV)	Pot. Inicial (mv)	Pot. Final (mV)	Pot. Inicial (mv)	Pot. Final (mV)
1º Ensayo	-463,00	-78,00	-401,00	-75,00	-463,00	-11,00
2º Ensayo	-528,00	-7,00	-210,00	-77,00	-281,00	-32,00
3º Ensayo	-547,00	14,00	-130,00	-28,00	-106,00	-3,00
Media	-512,67	-23,67	-247,00	-60,00	-283,00	<b>-15,83</b>

Tabla 68. Tabla resumen del ensayo de corrosión de las tres aleaciones sin tratamiento a temperatura ambiente durante 24 horas.

La aleación que adquiere el valor de potencial más alto será la que presenta una mejor resistencia a la corrosión, en este caso la tiene el Ti25Ta (-0,01533V/-15,33mV).

El flujo electrónico y la pérdida de metal durante el proceso de corrosión obedecen la ley de Faraday, por lo que se libera un peso equivalente de iones metálicos por cada 96500 Culombios de electricidad que circulan por el electrolito. Se calcula los gramos al año de  $TiO_2$  y  $Ta_2O_5$  que se depositarían en el cuerpo humano de acuerdo con los niveles de corrosión de cada una de las aleaciones.

De las leyes de Faraday resulta que el peso  $m$  del metal depositado o desprendido es proporcional a la cantidad de electricidad ( $I \cdot t$ ) y al equivalente químico.

$$m = \frac{I \cdot t \cdot E_q}{F} = \frac{I \cdot t \cdot P}{F \cdot n} \quad [3.2]$$

En aleaciones, los gramos de metal que son desprendidos por unidad de tiempo se calculan mediante la siguiente expresión:

$$ET(g/día) = \frac{ETA(\%) \cdot BC(g/cm^2 \cdot día) \cdot SI(cm^2)}{100} \quad [3.3]$$

Donde:

- ET=Elemento tóxico.
- ETA=Elemento tóxico en la aleación.
- BC=biodegradación por corrosión.
- SI=superficie del implante.

### Ti5Ta

$t = 86400$  segundos.

$F = 96485$  A·seg.

$I = 1,69 \cdot 10^{-9}$  A (Valor de intensidad media proporcionada al hacer el ensayo de corrosión mediante el programa Power Suite)

### **TiO<sub>2</sub>**

$P = 47,867$  g/mol.

$n = 4$ .

Sustituyendo en la 3.2 se obtiene:

$$m_{TiO_2} = \frac{I \cdot t \cdot P}{F \cdot n} = \frac{1,69 \cdot 10^{-9} \cdot 86400 \cdot 47,867}{96485 \cdot 4} = 18,11 \cdot 10^{-9} \left( \frac{g}{día} \right)$$

### **Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

$P = 180,9479$  g/mol.

$n = 5$ .

Sustituyendo en la 3.2 se obtiene:

$$m_{Ta_2O_5} = \frac{I \cdot t \cdot P}{F \cdot n} = \frac{1,69 \cdot 10^{-9} \cdot 86400 \cdot 180,9479}{96485 \cdot 5} = 54,77 \cdot 10^{-9} \left( \frac{g}{día} \right)$$

Los resultados obtenidos se corresponden con una superficie de 3,0254cm<sup>2</sup>, que es la superficie que presenta la probeta de Ti5Ta utilizada. Para obtener los resultados en función de la superficie se divide por ésta.

$$m_{TiO_2} = \frac{18,11 \cdot 10^{-9} \text{ g/día}}{3,0254 \text{ cm}^2} = 5,98 \cdot 10^{-9} \text{ g/día} \cdot \text{cm}^2$$

$$m_{Ta_2O_5} = \frac{54,77 \cdot 10^{-9} \text{ g/día}}{3,0254 \text{ cm}^2} = 18,10 \cdot 10^{-9} \text{ g/día} \cdot \text{cm}^2$$

Mediante la expresión 3.3 se le aplica el porcentaje de material en la aleación a los resultados hasta ahora obtenidos. Se dejan en función de la superficie del implante.

$$m_{Ti} = \frac{95 \cdot 5,98 \cdot 10^{-9}}{100} = 5,681 \cdot 10^{-9} \text{ g/día} \cdot \text{cm}^2$$

$$m_{Ta} = \frac{5 \cdot 18,10 \cdot 10^{-9}}{100} = 0,905 \cdot 10^{-9} \text{ g/día} \cdot \text{cm}^2$$

## Ti15Ta

t = 86400 segundos.

F = 96485 A·seg.

I = 1,7·10<sup>-9</sup> A (Valor de intensidad media proporcionada al hacer el ensayo de corrosión mediante el programa Power Suite).

## TiO<sub>2</sub>

P = 47,867 g/mol.

n = 4.

Sustituyendo en la 3.2 se obtiene:

$$m_{TiO_2} = \frac{I \cdot t \cdot P}{F \cdot n} = \frac{1,7 \cdot 10^{-9} \cdot 86400 \cdot 47,867}{96485 \cdot 4} = 18,22 \cdot 10^{-9} \left( \frac{g}{día} \right)$$

### Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

P = 180,9479 g/mol.

n = 5.

Sustituyendo en la 3.2 se obtiene:

$$m_{Ta_2O_5} = \frac{I \cdot t \cdot P}{F \cdot n} = \frac{1,7 \cdot 10^{-9} \cdot 86400 \cdot 180,9479}{96485 \cdot 5} = 55,09 \cdot 10^{-9} \left( \frac{g}{día} \right)$$

Los resultados obtenidos se corresponden con una superficie de 2,4201cm<sup>2</sup>, que es la superficie que presenta la probeta de Ti15Ta utilizada. Para obtener los resultados en función de la superficie se divide por ésta.

$$m_{TiO_2} = \frac{18,22 \cdot 10^{-9} \text{ g/día}}{2,4201 \text{ cm}^2} = 7,53 \cdot 10^{-9} \text{ g/día} \cdot \text{cm}^2$$

$$m_{Ta_2O_5} = \frac{55,09 \cdot 10^{-9} \text{ g/día}}{2,4201 \text{ cm}^2} = 22,76 \cdot 10^{-9} \text{ g/día} \cdot \text{cm}^2$$

Mediante la expresión 3.3 se le aplica el porcentaje de material en la aleación a los resultados hasta ahora obtenidos. Se dejan en función de la superficie del implante.

$$m_{Ti} = \frac{85 \cdot 7,53 \cdot 10^{-9}}{100} = 6,4 \cdot 10^{-9} \text{ g/día} \cdot \text{cm}^2$$

$$m_{Ta} = \frac{15 \cdot 22,76 \cdot 10^{-9}}{100} = 3,414 \cdot 10^{-9} \text{ g/día} \cdot \text{cm}^2$$

### Ti25Ta

t = 86400 segundos.

F = 96485 A·seg.

I = 1,79·10<sup>-9</sup> A (Valor de intensidad media proporcionada al hacer el ensayo de corrosión mediante el programa Power Suite)

### TiO<sub>2</sub>

P = 47,867 g/mol.

n = 4.

Sustituyendo en la 3.2 se obtiene:

$$m_{TiO_2} = \frac{I \cdot t \cdot P}{F \cdot n} = \frac{1,79 \cdot 10^{-9} \cdot 86400 \cdot 47,867}{96485 \cdot 4} = 19,59 \cdot 10^{-9} \left( \frac{g}{día} \right)$$

### Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

P = 180,9479 g/mol.

n = 5.

Sustituyendo en la 3.2 se obtiene:

$$m_{Ta_2O_5} = \frac{I \cdot t \cdot P}{F \cdot n} = \frac{1,79 \cdot 10^{-9} \cdot 86400 \cdot 180,9479}{96485 \cdot 5} = 58,01 \cdot 10^{-9} \left( \frac{g}{día} \right)$$

Los resultados obtenidos son en el caso de tener una superficie de 3,0048cm<sup>2</sup>, que es la superficie que presenta la probeta de Ti25Ta utilizada. Para obtener los resultados en función de la superficie se divide por ésta.

Aleación	Elementos formados sobre la superficie del implante en g/año·cm <sup>2</sup>		
	TiO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total
Ti5Ta	3,459·10 <sup>-6</sup>	8,058·10 <sup>-7</sup>	4,264·10 <sup>-6</sup>
Ti15Ta	3,897·10 <sup>-6</sup>	3,042·10 <sup>-7</sup>	4,201·10 <sup>-6</sup>
Ti25Ta	2,978·10 <sup>-6</sup>	4,300·10 <sup>-6</sup>	7,278·10 <sup>-6</sup>

Tabla 69. Cantidad de óxido formado sobre la superficie del implante en g/año·cm<sup>2</sup>.

$$m_{TiO_2} = \frac{19,59 \cdot 10^{-9} \text{ g/día}}{3,0048 \text{ cm}^2} = 6,52 \cdot 10^{-9} \text{ g/día} \cdot \text{cm}^2$$

$$m_{Ta_2O_5} = \frac{58,01 \cdot 10^{-9} \text{ g/día}}{3,0048 \text{ cm}^2} = 19,30 \cdot 10^{-9} \text{ g/día} \cdot \text{cm}^2$$

Mediante la expresión 3.3 se le aplica el porcentaje de material en la aleación a los resultados hasta ahora obtenidos. Se dejan en función de la superficie del implante.

$$m_{Ti} = \frac{75 \cdot 6,52 \cdot 10^{-9}}{100} = 4,89 \cdot 10^{-9} \text{ g/día} \cdot \text{cm}^2$$

$$m_{Ta} = \frac{25 \cdot 19,30 \cdot 10^{-9}}{100} = 4,825 \text{ g/día} \cdot \text{cm}^2$$

### 3.6.1.2 Corrosión a 40°C

#### 3.6.1.2.1 Comparación de las tres aleaciones (24 horas)

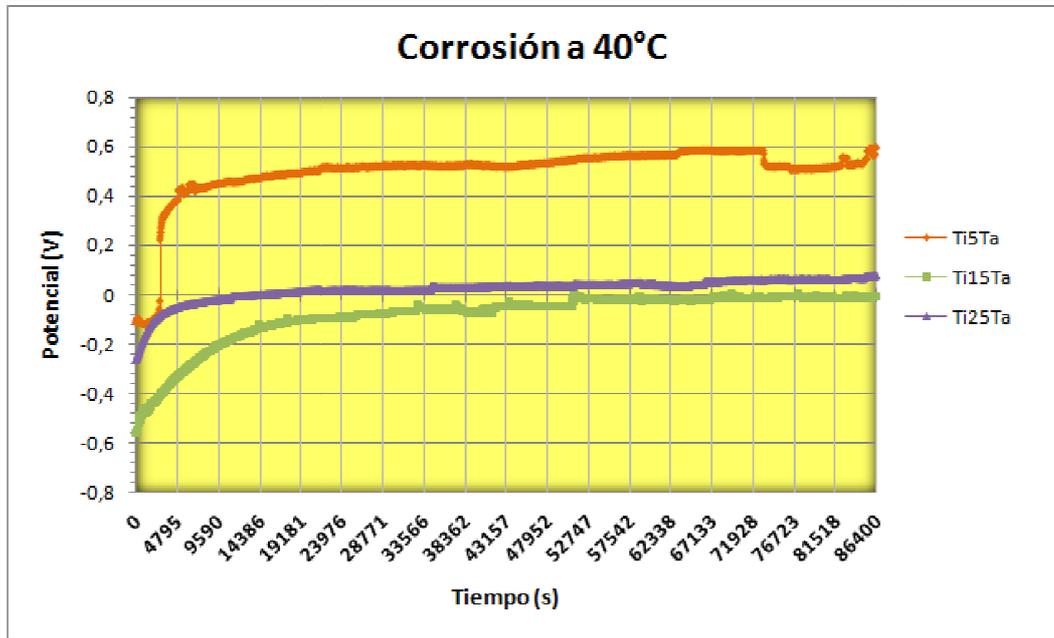


Figura 215. Resultados de la corrosión sin tratamiento superficial a 40°C en ensayos durante 24 horas para Ti5Ta, Ti15Ta y Ti25Ta.

Tabla resumen					
Ti5Ta		Ti15Ta		Ti25Ta	
Pot. Inicial (mv)	Pot. Final (mV)	Pot. Inicial (mv)	Pot. Final (mV)	Pot. Inicial (mv)	Pot. Final (mV)
-114,00	<b>598,00</b>	-556,00	-10,00	-266,00	81,00

Tabla 70. Ensayo de corrosión de las tres aleaciones sin tratamiento a 40°C durante 24 horas.

La mejor resistencia frente a la corrosión la tiene, en este caso, la aleación Ti5Ta que adquiere el valor de potencial más alto (0,598V/598mV).

A continuación, se calcula los gramos al año de  $TiO_2$  y  $Ta_2O_5$  que se depositarían en el cuerpo humano de acuerdo con los niveles de corrosión de cada una de las aleaciones.

Aleación	Elementos formados sobre la superficie del implante en g/año·cm <sup>2</sup>		
	$TiO_2$	$Ta_2O_5$	Total
Ti5Ta	$2,338 \cdot 10^{-3}$	$5,437 \cdot 10^{-4}$	$2,881 \cdot 10^{-3}$
Ti15Ta	$7,368 \cdot 10^{-4}$	$5,793 \cdot 10^{-4}$	$1,316 \cdot 10^{-3}$
Ti25Ta	$9,134 \cdot 10^{-5}$	$1,354 \cdot 10^{-4}$	$2,267 \cdot 10^{-4}$

Tabla 71. Cantidad de óxido formado sobre la superficie del implante en g/año·cm<sup>2</sup>.

### 3.6.2 Ensayos electroquímicos para las probetas con tratamiento NaOH mediante la técnica de Potencial de Circuito Abierto

#### 3.6.2.1 Corrosión a temperatura ambiente

##### 3.6.2.1.1 Comparación de las tres aleaciones

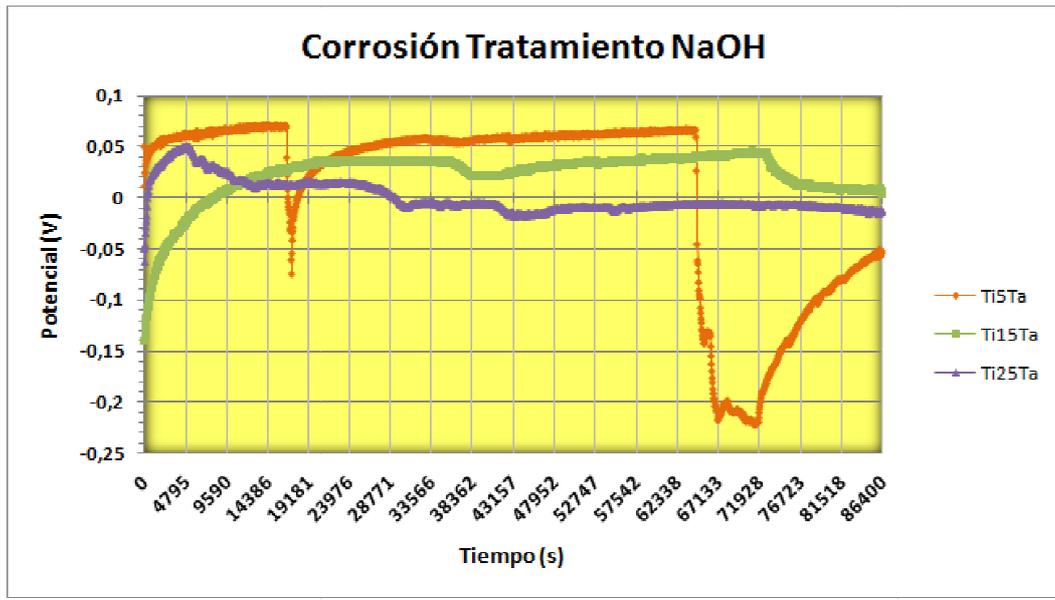


Figura 216. Resultados de la corrosión con tratamiento superficial a temperatura ambiente en ensayos durante 24 horas para T5Ta, Ti15Ta y Ti25Ta.

Tabla resumen					
Ti5Ta		Ti15Ta		Ti25Ta	
Pot. Inicial (mv)	Pot. Final (mV)	Pot. Inicial (mv)	Pot. Final (mV)	Pot. Inicial (mv)	Pot. Final (mV)
11,00	55,00	-139,00	6,00	-49,00	-12,00

Tabla 72. Tabla resumen del ensayo de corrosión de las tres aleaciones con tratamiento superficial a temperatura ambiente durante 24 horas.

La mejor resistencia frente a la corrosión la tiene, en este caso, la aleación Ti5Ta que adquiere el valor de potencial más alto (0,055V/55mV), el cual se marca en blanco en la tabla anterior.

Aleación	Elementos formados sobre la superficie del implante en g/año·cm <sup>2</sup>		
	TiO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total
Ti5Ta	2,32·10 <sup>-6</sup>	5,61·10 <sup>-7</sup>	2,88·10 <sup>-6</sup>
Ti15Ta	2,22·10 <sup>-6</sup>	1,80·10 <sup>-6</sup>	4,02·10 <sup>-6</sup>
Ti25Ta	1,69·10 <sup>-6</sup>	2,62·10 <sup>-6</sup>	4,31·10 <sup>-6</sup>

Tabla 73. Cantidad de óxido formado sobre la superficie del implante en g/año·cm<sup>2</sup>.

### 3.6.2.2 Corrosión a 40°C

#### 3.6.2.2.1 Comparación de las tres aleaciones

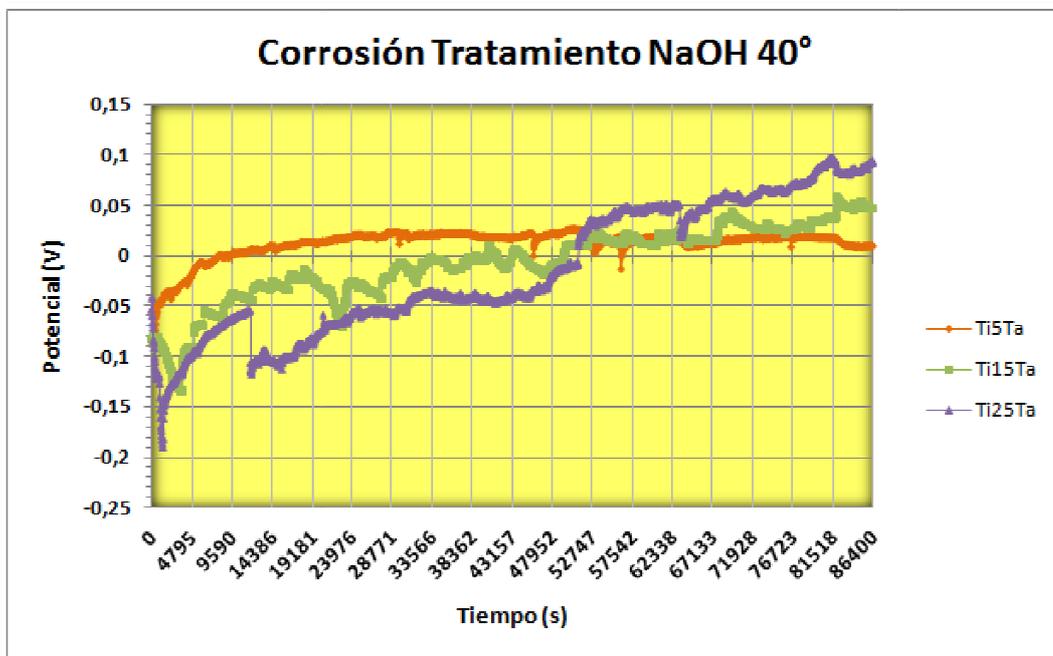


Figura 217. Resultados de la corrosión con tratamiento superficial a 40°C en ensayos durante 24 horas para Ti5Ta, Ti15Ta y Ti25Ta.

Tabla resumen					
Ti5Ta		Ti15Ta		Ti25Ta	
Pot. Inicial (mV)	Pot. Final (mV)	Pot. Inicial (mV)	Pot. Final (mV)	Pot. Inicial (mV)	Pot. Final (mV)
-87,00	9,00	-83,00	46,00	-54,00	93,00

Tabla 74. Tabla resumen del ensayo de corrosión de las tres aleaciones con tratamiento superficial a 40°C durante 24 horas.

La mejor resistencia frente a la corrosión la tiene, en este caso, la aleación Ti25Ta que adquiere el valor de potencial más alto (0,093V/93mV).

Aleación	Elementos formados sobre la superficie del implante en g/año·cm <sup>2</sup>		
	TiO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total
Ti5Ta	3,61·10 <sup>-6</sup>	8,79·10 <sup>-7</sup>	4,48·10 <sup>-6</sup>
Ti15Ta	2,15·10 <sup>-5</sup>	1,75·10 <sup>-5</sup>	3,90·10 <sup>-5</sup>
Ti25Ta	4,79·10 <sup>-5</sup>	7,38·10 <sup>-5</sup>	1,21·10 <sup>-4</sup>

Tabla 75 . Cantidad de óxido formado sobre la superficie del implante en g/año·cm<sup>2</sup>.

### 3.6.3 Comparación del comportamiento frente a la corrosión para las probetas sin y con tratamiento

#### 3.6.3.1 *Ti5Ta temperatura ambiente*

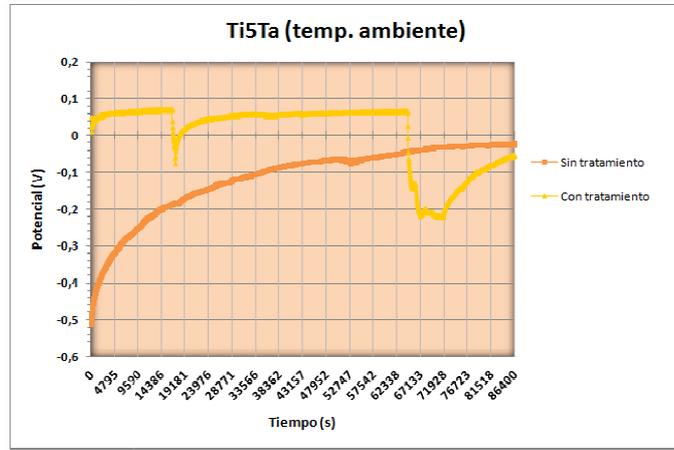


Figura 218. Resultados de la corrosión para Ti5Ta con y sin tratamiento superficial a temperatura ambiente en ensayos durante 24 horas.

Tabla resumen			
Sin tratamiento		Con tratamiento NaOH	
Pot. Inicial (mv)	Pot. Final (mV)	Pot. Inicial (mv)	Pot. Final (mV)
-512,67	-23,67	11,00	55,00

Tabla 76. Tabla resumen del ensayo de corrosión de Ti5Ta con y sin tratamiento superficial a temperatura ambiente durante 24 horas.

El caso en el que se adquiera un valor de potencial más alto será, al igual que en casos anteriores, el que presenta una mejor resistencia a la corrosión. La aleación Ti5Ta tratada con NaOH tiene una mayor resistencia que ésta sin tratar, adquiriendo un valor de potencial mayor (0,055V/55mV).

#### 3.6.3.2 *Ti5Ta 40°C*

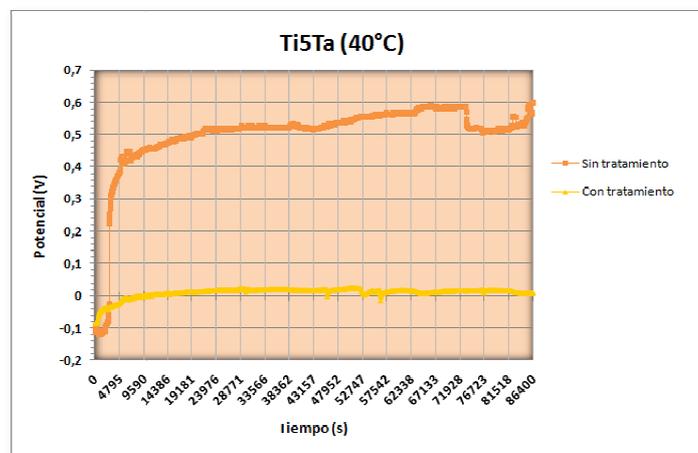


Figura 219. Resultados de la corrosión para Ti5Ta con y sin tratamiento superficial a 40°C en ensayos durante 24 horas.

Tabla resumen Ti5Ta a 40 °C			
Sin tratamiento		Con tratamiento NaOH	
Pot. Inicial (mv)	Pot. Final (mV)	Pot. Inicial (mv)	Pot. Final (mV)
-114,00	598,00	-87,00	9,00

Tabla 77. Tabla resumen del ensayo de corrosión de Ti5Ta con y sin tratamiento superficial a 40°C durante 24 horas.

La mejor resistencia frente a la corrosión la tiene, en este caso en el cual se toman las medidas a 40°C, la probeta que no ha sido sometida a tratamiento superficial que adquiere el valor de potencial más alto (0,598V/598mV).

### 3.6.3.3 Ti15Ta temperatura ambiente

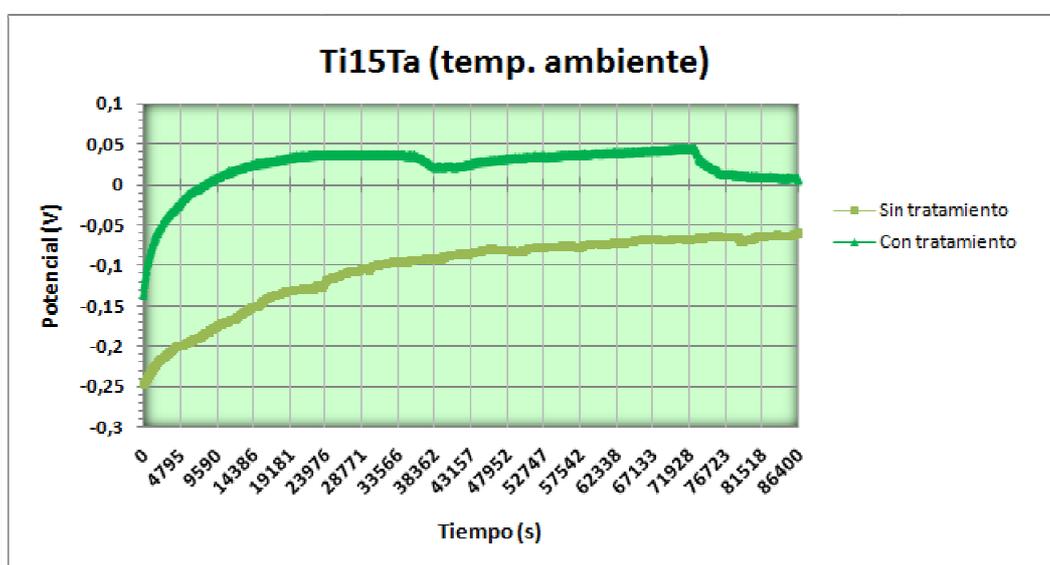


Figura 220. Resultados de la corrosión para Ti15Ta con y sin tratamiento superficial a temperatura ambiente en ensayos durante 24 horas.

Tabla resumen Ti15Ta a temperatura ambiente			
Sin tratamiento		Con tratamiento NaOH	
Pot. Inicial (mv)	Pot. Final (mV)	Pot. Inicial (mv)	Pot. Final (mV)
-247,00	-60,00	-139,00	6,00

Tabla 78. Tabla resumen del ensayo de corrosión de Ti15Ta con y sin tratamiento superficial a temperatura ambiente durante 24 horas.

La mejor resistencia frente a la corrosión la tiene, en este caso, la probeta que ha sido sometida a tratamiento superficial adquiriendo el valor de potencial más alto (0,006V/6mV).

### 3.6.3.4 *Ti15Ta 40°C*

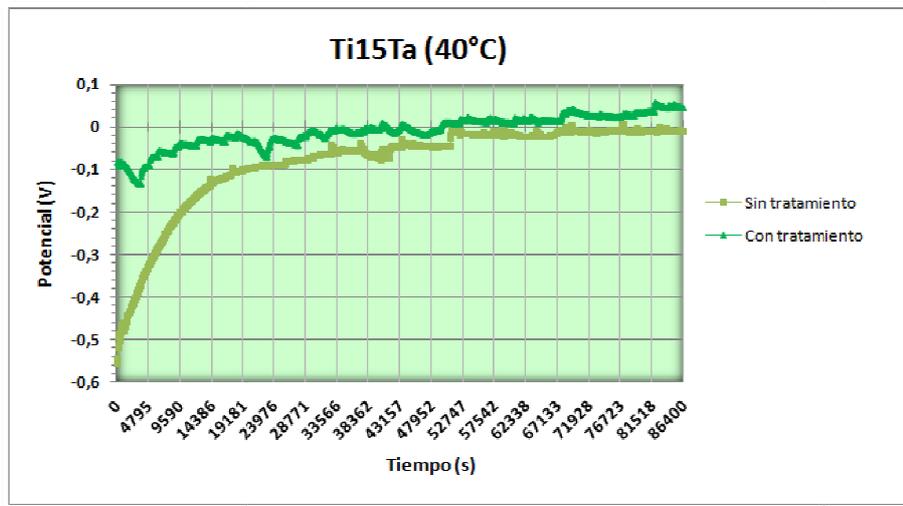


Figura 221. Resultados de la corrosión para Ti15Ta con y sin tratamiento superficial a 40°C en ensayos durante 24 horas.

Tabla resumen Ti15Ta a 40°C			
Sin tratamiento		Con tratamiento NaOH	
Pot. Inicial (mv)	Pot. Final (mV)	Pot. Inicial (mv)	Pot. Final (mV)
-556,00	-10,00	-83,00	46,00

Tabla 79. Tabla resumen del ensayo de corrosión de Ti15Ta con y sin tratamiento superficial a 40°C durante 24 horas.

La mejor resistencia frente a la corrosión la tiene, en este caso en el cual se toman las medidas a 40°C, la probeta que ha sido sometida a tratamiento superficial adquiriendo el valor de potencial más alto (0,046V/46mV).

### 3.6.3.5 *Ti25Ta temperatura ambiente*

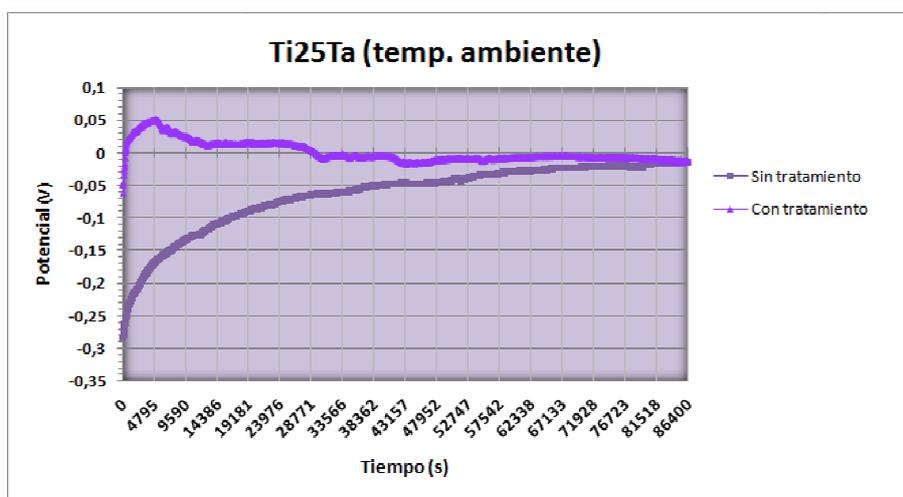


Figura 222. Resultados de la corrosión para Ti25Ta con y sin tratamiento superficial a temperatura ambiente en ensayos durante 24 horas.

Tabla resumen Ti25Ta a temperatura ambiente			
Sin tratamiento		Con tratamiento NaOH	
Pot. Inicial (mv)	Pot. Final (mV)	Pot. Inicial (mv)	Pot. Final (mV)
-283,33	-15,33	-49,00	-12,00

Tabla 80. Tabla resumen del ensayo de corrosión de Ti25Ta con y sin tratamiento superficial a temperatura ambiente durante 24 horas.

La mejor resistencia frente a la corrosión la tiene, en este caso, la probeta que ha sido sometida a tratamiento superficial ya que adquiere el valor de potencial más alto (-0,012V/-12mV).

### 3.6.3.6 Ti25Ta 40°C

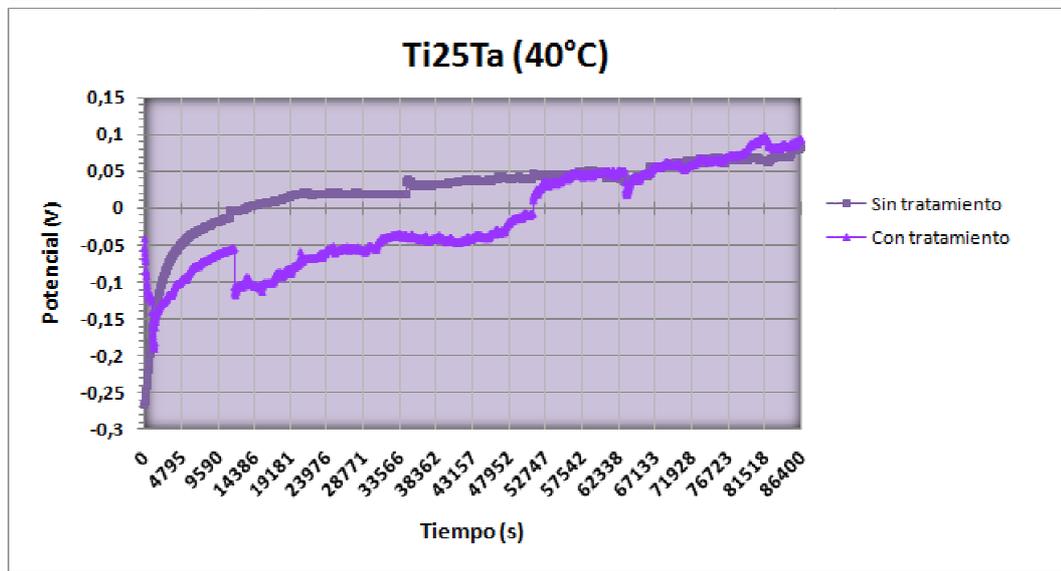


Figura 223. Resultados de la corrosión para Ti25Ta con y sin tratamiento superficial a 40°C en ensayos durante 24 horas.

Tabla resumen Ti25Ta a 40°C			
Sin tratamiento		Con tratamiento NaOH	
Pot. Inicial (mv)	Pot. Final (mV)	Pot. Inicial (mv)	Pot. Final (mV)
-266,00	81,00	-54,00	93,00

Tabla 81. Tabla resumen del ensayo de corrosión de Ti25Ta con y sin tratamiento superficial a 40°C durante 24 horas.

La mejor resistencia frente a la corrosión la tiene, en este caso en el cual se toman las medidas a 40°C, la probeta que ha sido sometida a tratamiento superficial ya que adquiere el valor de potencial más alto (0,093V/93mV).

### 3.6.4 Comparación corrosión de Ti5Ta

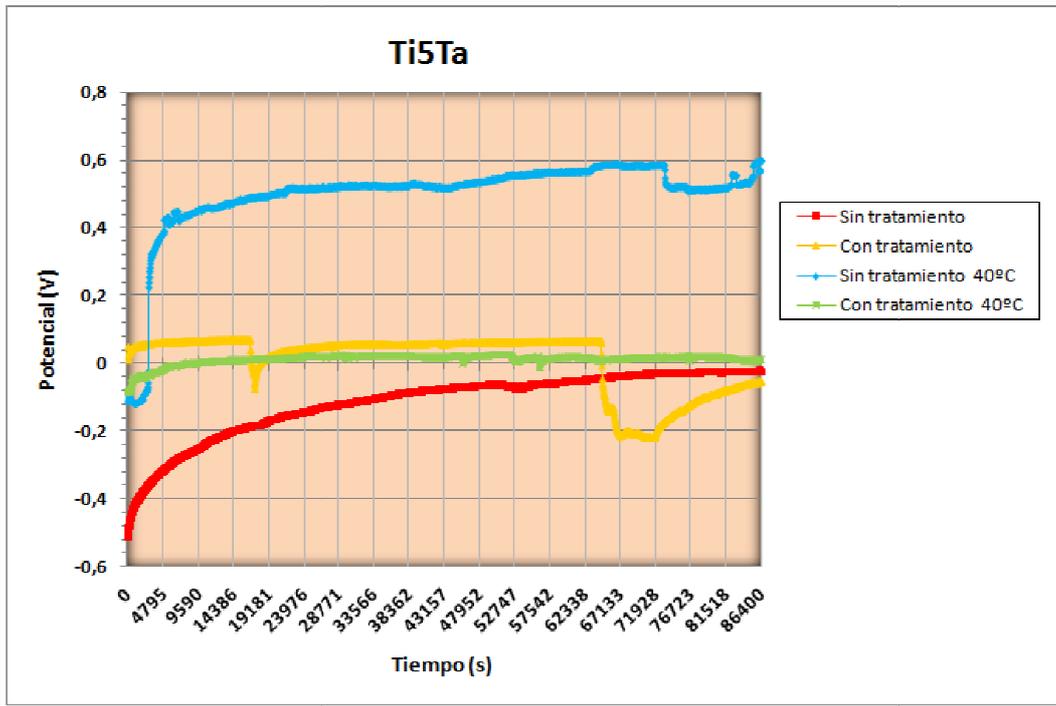


Figura 224. Resultados de la corrosión para Ti5Ta en las cuatro condiciones estudiadas en ensayos durante 24 horas.

Tabla resumen Ti5Ta							
Sin tratamiento		Con tratamiento NaOH		Sin tratamiento a 40 °C		Con tratamiento a 40 °C	
Pot. Inicial (mv)	Pot. Final (mV)	Pot. Inicial (mv)	Pot. Final (mV)	Pot. Inicial (mv)	Pot. Final (mV)	Pot. Inicial (mv)	Pot. Final (mV)
-512,67	-23,67	11,00	55,00	-114,00	598,00	-87,00	9,00

Tabla 82. Tabla resumen del ensayo de corrosión de Ti5Ta para las cuatro condiciones estudiadas durante 24 horas.

En la gráfica anterior se muestran los resultados obtenidos para todas las condiciones estudiadas de la aleación Ti5Ta. La mayor resistencia frente a la corrosión la presenta la probeta que no ha sido sometida a tratamiento superficial a una temperatura de 40°C, la cual adquiere el valor de potencial más alto (0,598V/598mV) indicando que sobre la superficie de la probeta continua creciendo el espesor de la capa protectora de óxido.

### 3.6.5 Comparación corrosión de Ti15Ta

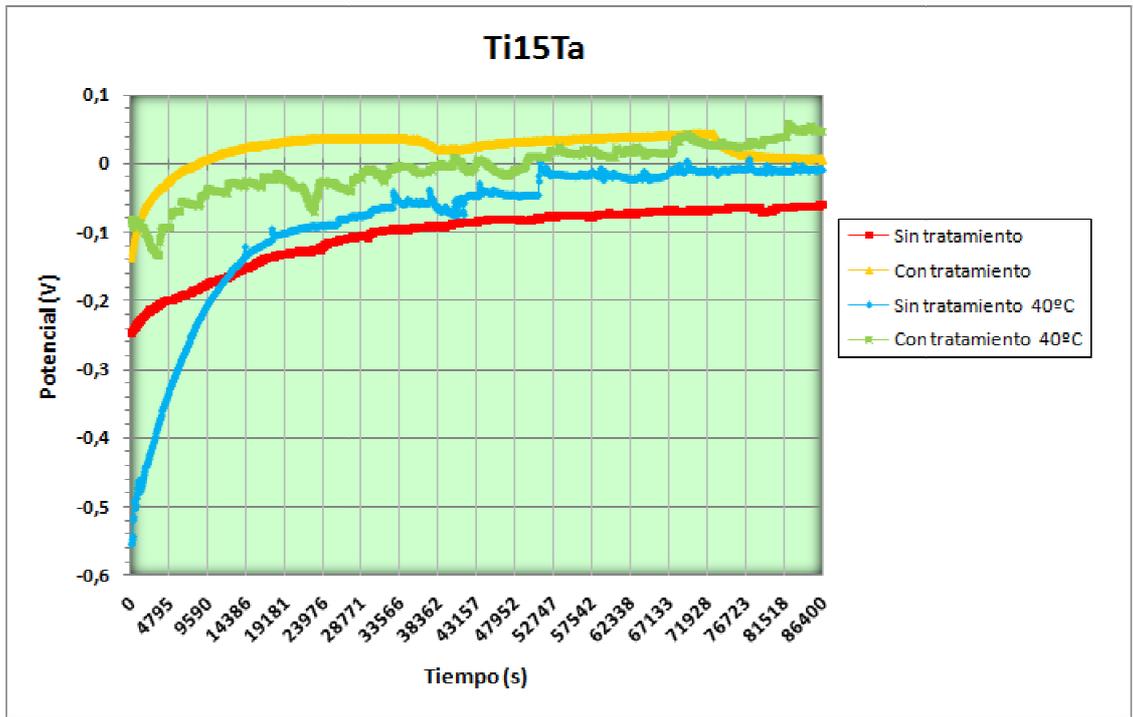


Figura 225. Resultados de la corrosión para Ti15Ta en las cuatro condiciones estudiadas en ensayos durante 24 horas.

Tabla resumen Ti15Ta							
Sin tratamiento		Con tratamiento NaOH		Sin tratamiento a 40°C		Con tratamiento a 40°C	
Pot. Inicial (mv)	Pot.-Final (mV)	Pot. Inicial (mv)	Pot.-Final (mV)	Pot. Inicial (mv)	Pot.-Final (mV)	Pot. Inicial (mv)	Pot.-Final (mV)
-247,00	-60,00	139,00	6,00	-556,00	-10,00	-83,00	46,00

Tabla 83. Tabla resumen del ensayo de corrosión de Ti15Ta para las cuatro condiciones estudiadas durante 24 horas.

En la gráfica anterior se muestran los resultados obtenidos para todas las condiciones estudiadas de la aleación Ti15Ta. El potencial final es muy parecido para las cuatro situaciones y rondan los  $0V \pm 50mV$ .

### 3.6.6 Comparación corrosión de Ti25Ta

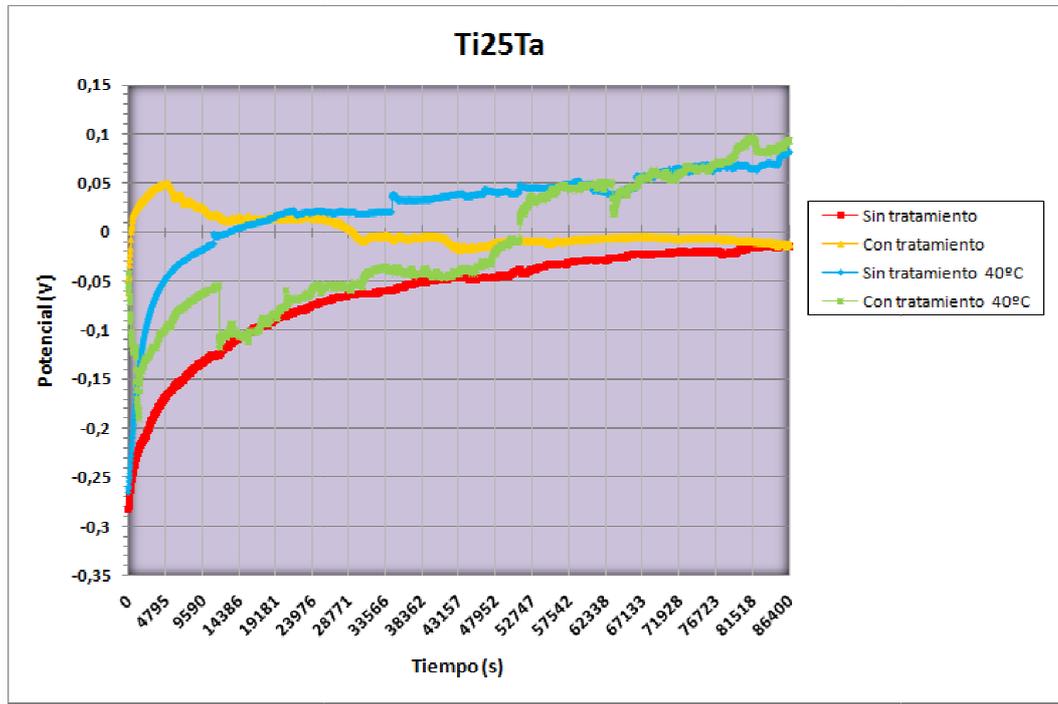


Figura 226. Resultados de la corrosión para Ti25Ta en las cuatro condiciones estudiadas en ensayos durante 24 horas.

Tabla resumen Ti25Ta							
Sin tratamiento		Con tratamiento NaOH		Sin tratamiento a 40 °C		Con tratamiento a 40 °C	
Pot. Inicial (mv)	Pot. Final (mV)	Pot. Inicial (mv)	Pot. Final (mV)	Pot. Inicial (mv)	Pot. Final (mV)	Pot. Inicial (mv)	Pot. Final (mV)
-283,33	-15,33	-49,00	-12,00	-266,00	81,00	-54,00	93,00

Tabla 84. Tabla resumen del ensayo de corrosión de Ti25Ta para las cuatro condiciones estudiadas durante 24 horas.

En la gráfica anterior se muestran los resultados obtenidos para todas las condiciones estudiadas de la aleación Ti25Ta. La mayor resistencia frente a la corrosión la presenta la probeta que ha sido sometida a tratamiento superficial a una temperatura de 40°C, la cual adquiere el valor de potencial más alto (0,093V/93mV).

### 3.6.7 Resultados EIS

#### 3.6.7.1 Resultados del Power Suite agrupados de 0V a 2V

##### 3.6.7.1.1 Diagramas de Bode del módulo de la impedancia Z

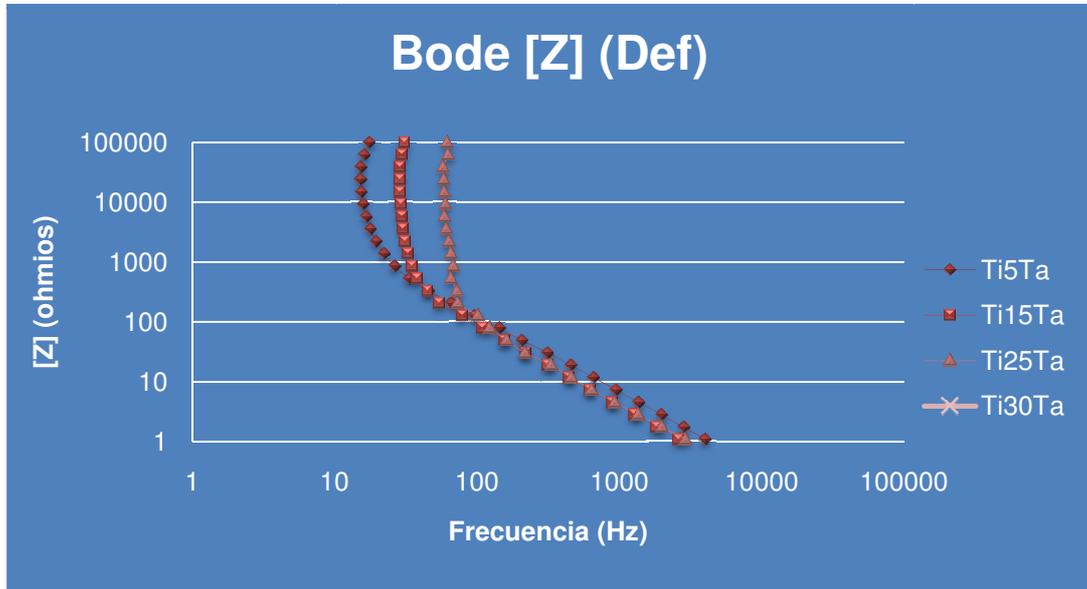


Figura 227. Diagrama de Bode del módulo de Z para 0V.

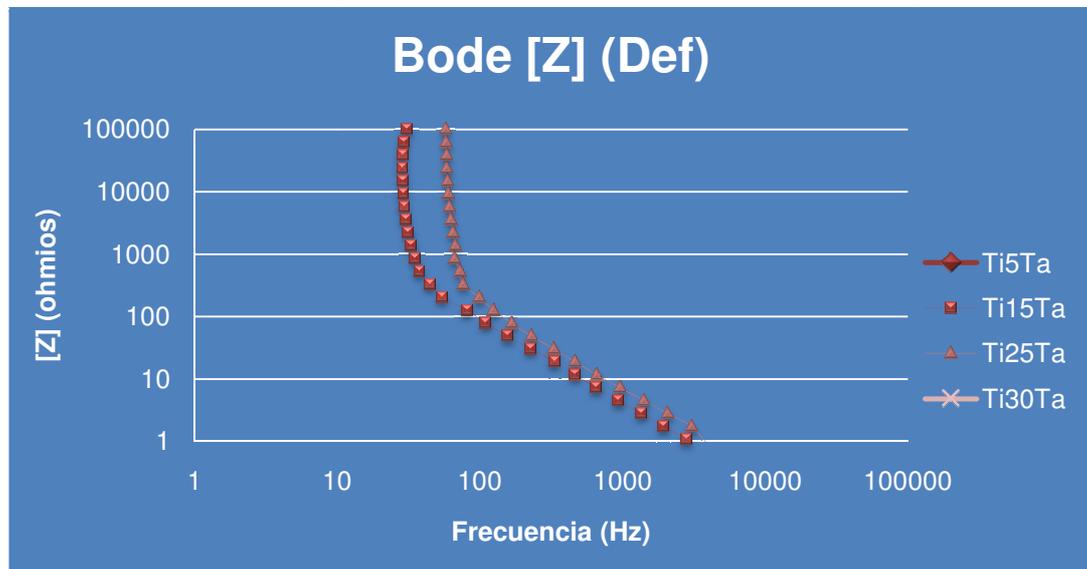


Figura 228. Diagrama de Bode del módulo de Z para 0.2V.

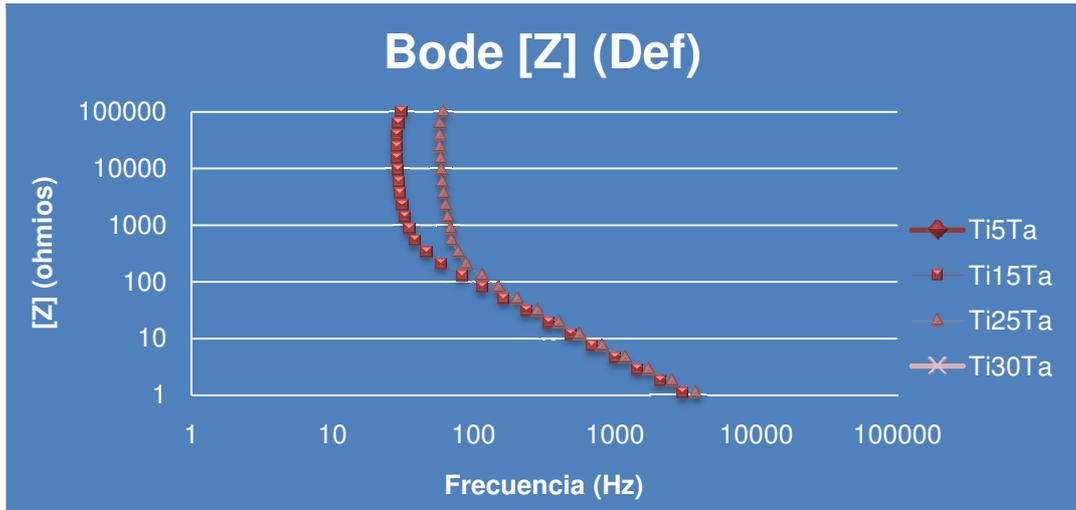


Figura 229. Diagrama de Bode del módulo de Z para 0.6V.

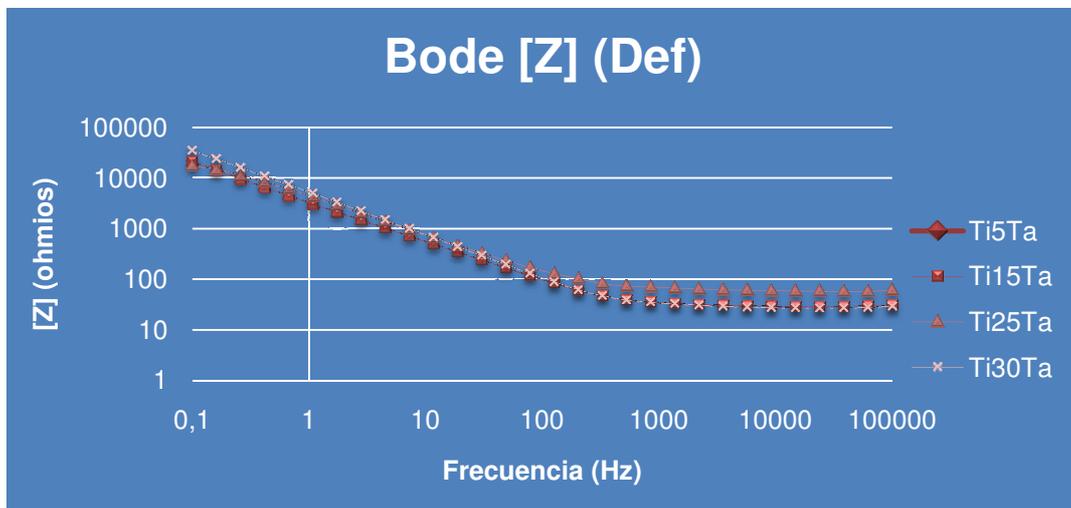


Figura 230. Diagrama de Bode del módulo de Z para 0.8V.

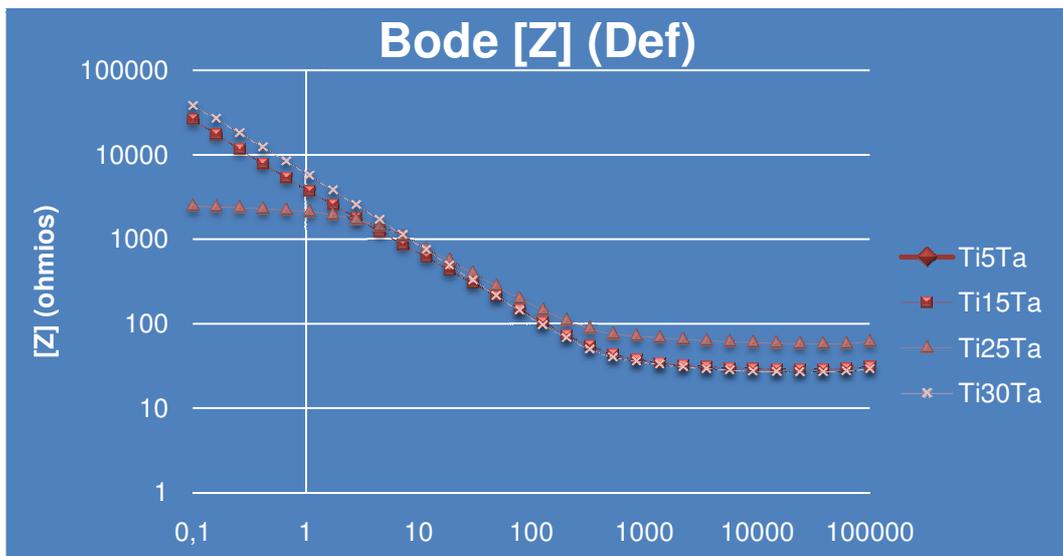


Figura 231. Diagrama de Bode del módulo de Z para 1V.

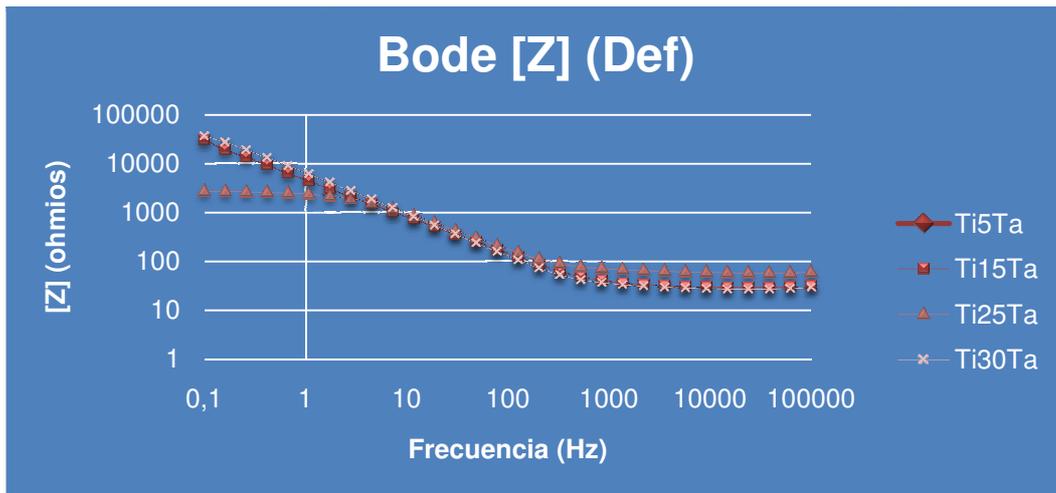


Figura 232. Diagrama de Bode del módulo de Z para 1.2V.

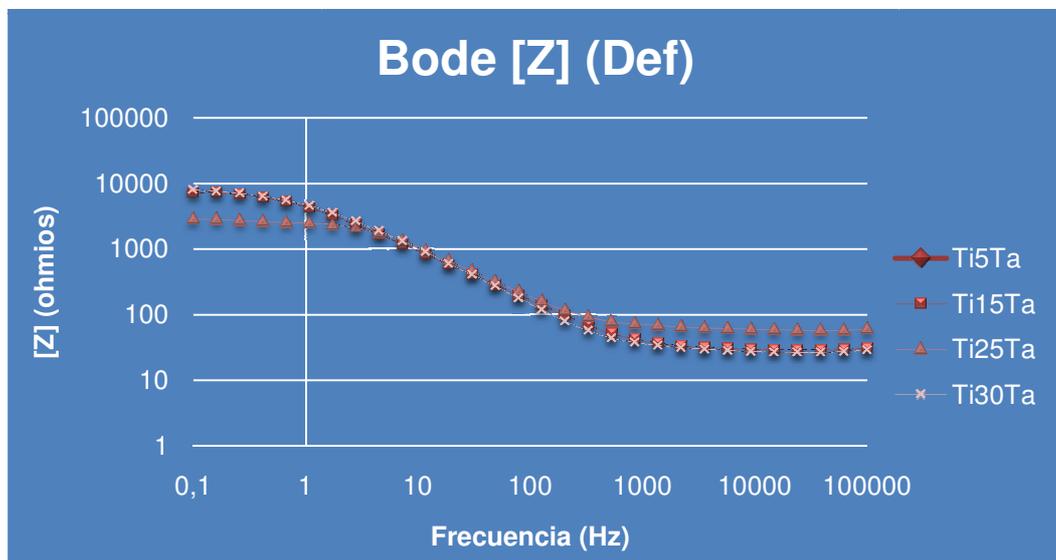


Figura 233. Diagrama de Bode del módulo de Z para 1.4V.

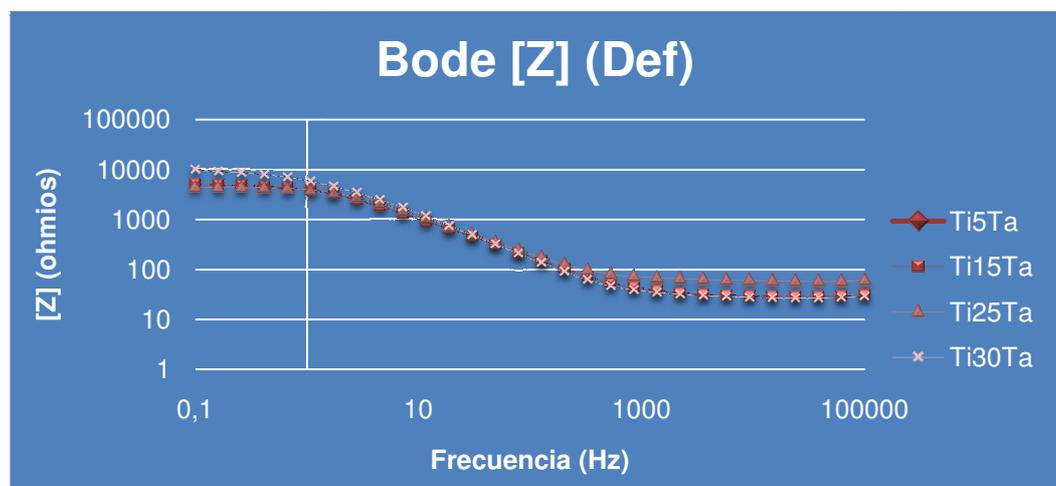


Figura 234. Diagrama de Bode del módulo de Z para 1.6V.

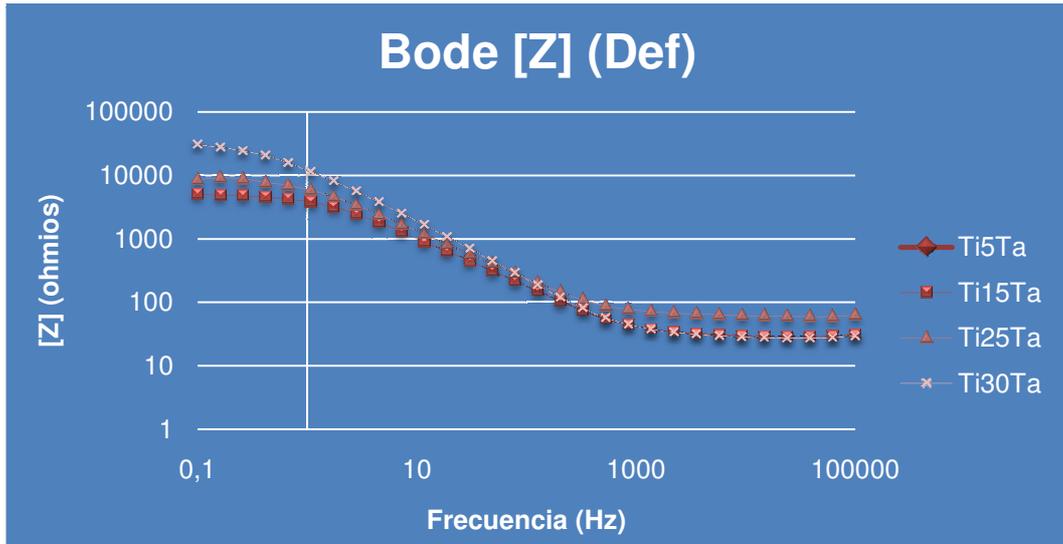


Figura 235. Diagrama de Bode del módulo de Z para 1.8V.

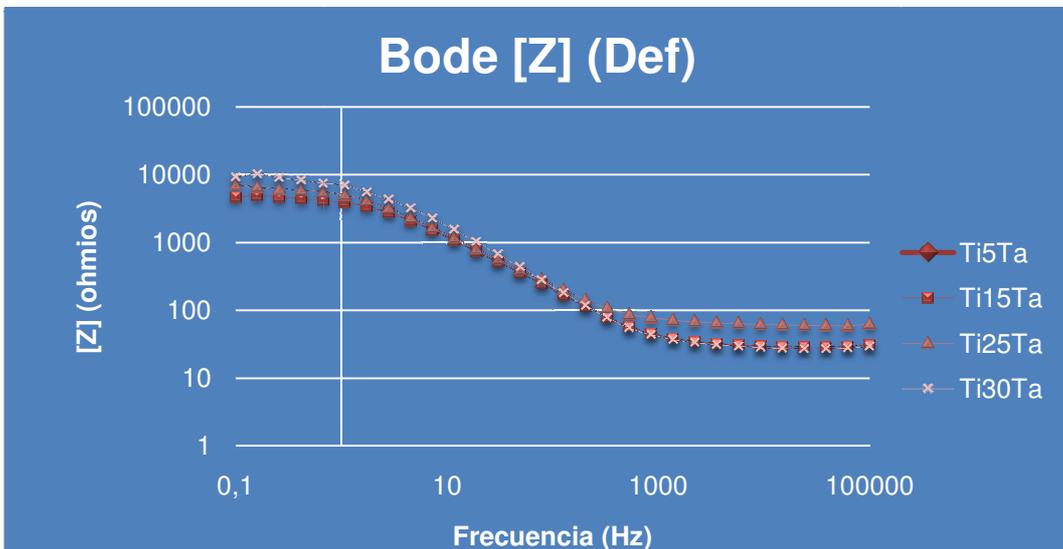


Figura 236. Diagrama de Bode del módulo de Z para 2V.

### 3.6.7.1.2 Diagramas de Bode de la fase de la impedancia Z

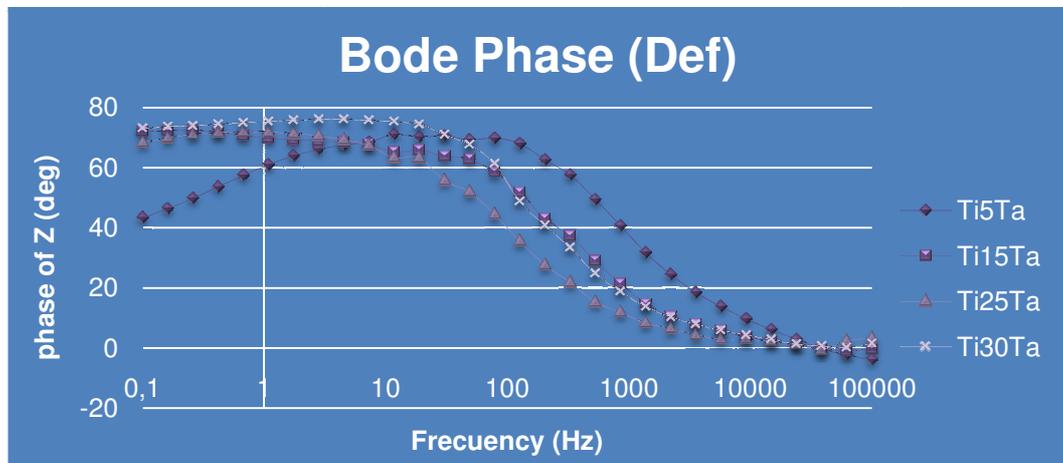


Figura 237. Diagrama de Bode de la fase de Z para 0V.

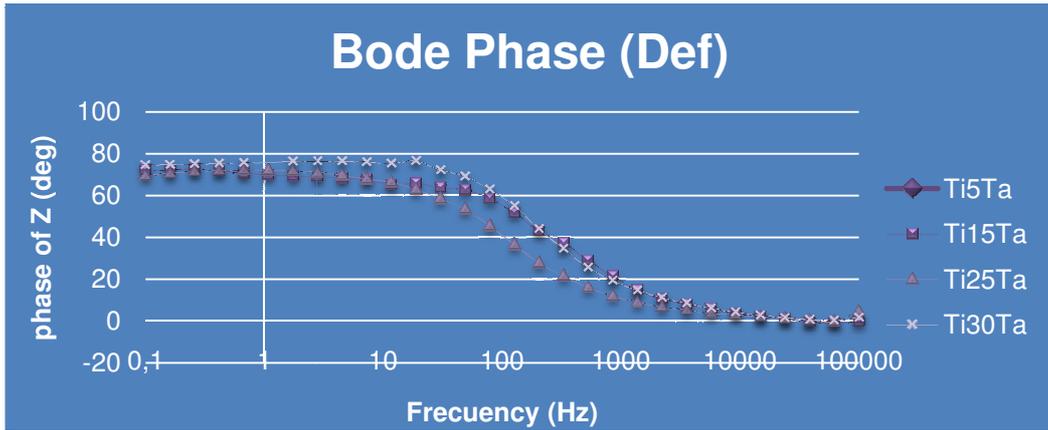


Figura 238. Diagrama de Bode de la fase de Z para 0.2V.

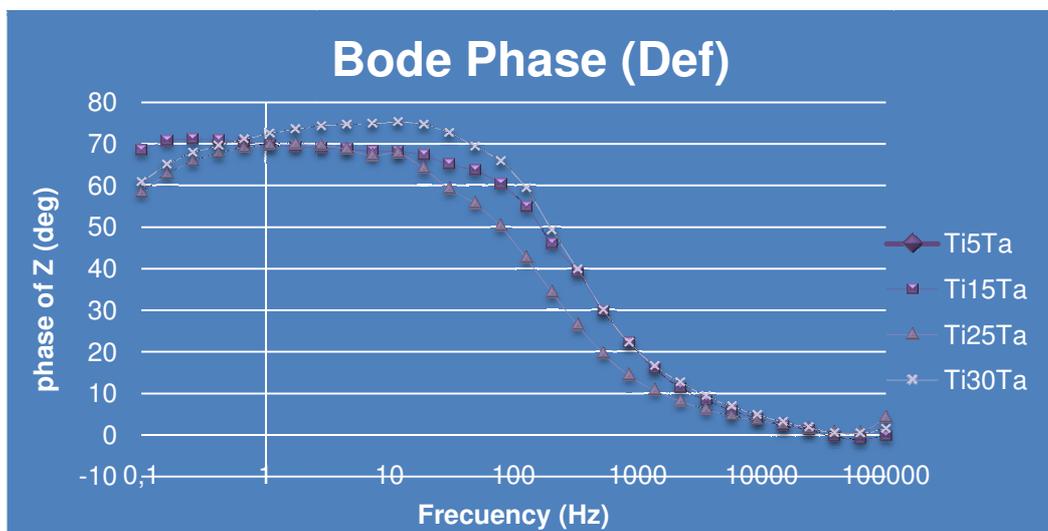


Figura 239. Diagrama de Bode de la fase de Z para 0.6V.

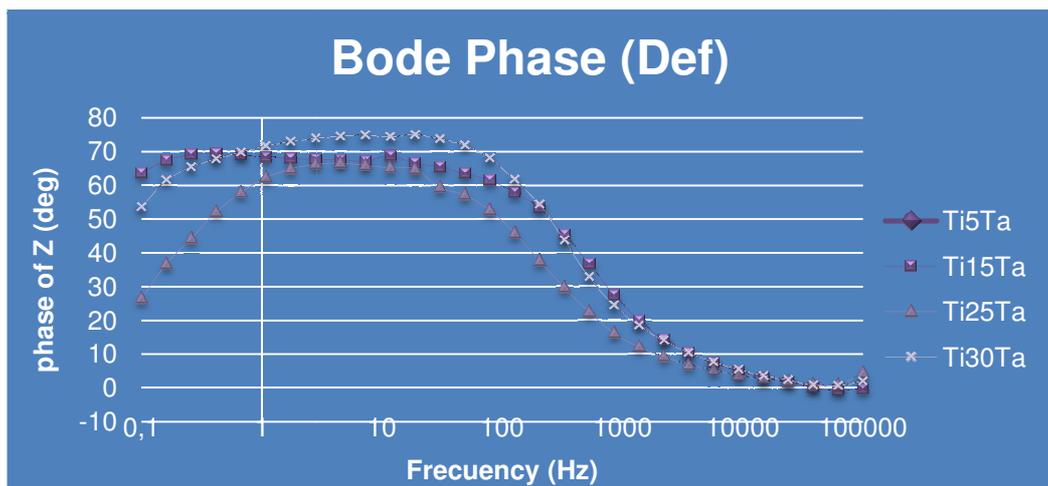


Figura 240. Diagrama de Bode de la fase de Z para 0.8V.

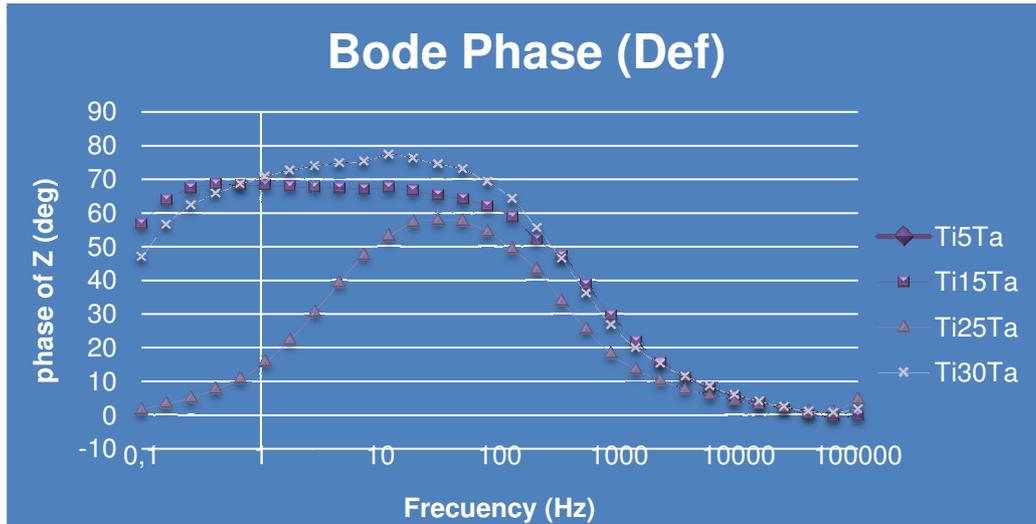


Figura 241. Diagrama de Bode de la fase de Z para 1V.

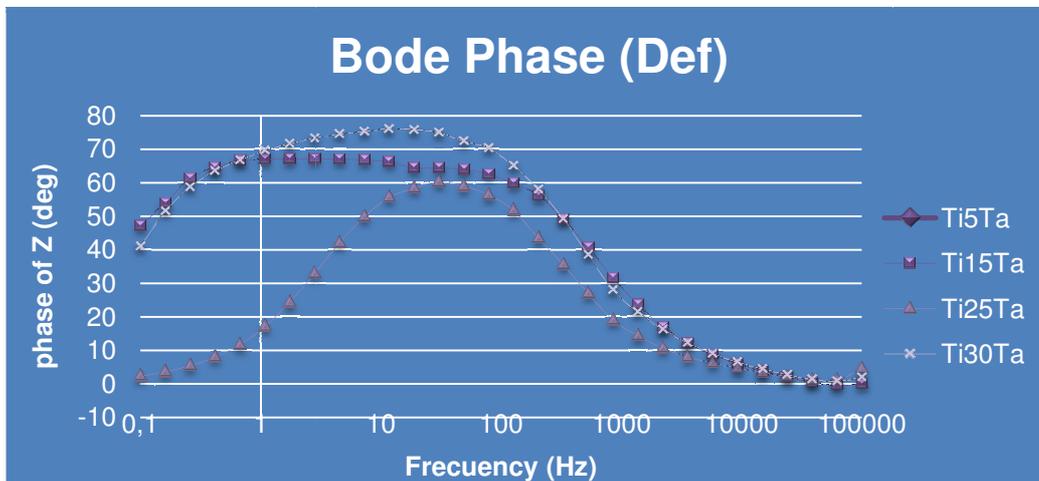


Figura 242. Diagrama de Bode de la fase de Z para 1.2V.

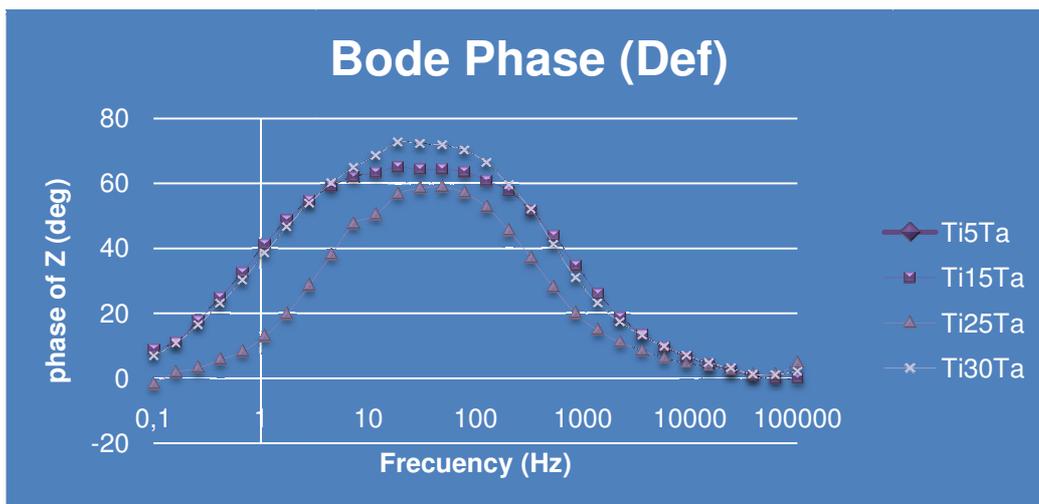


Figura 243. Diagrama de Bode de la fase de Z para 1.4V.

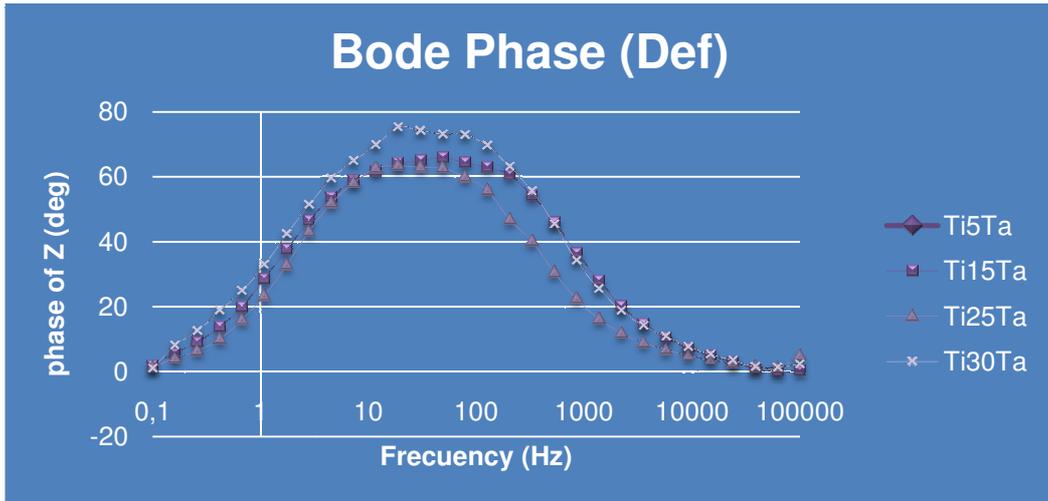


Figura 244. Diagrama de Bode de la fase de Z para 1.6V.

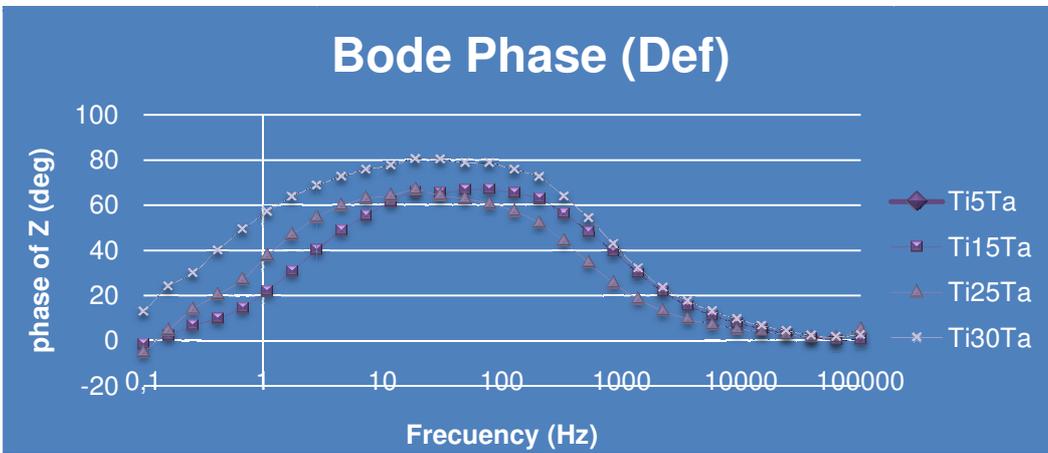


Figura 245. Diagrama de Bode de la fase de Z para 1.8V.

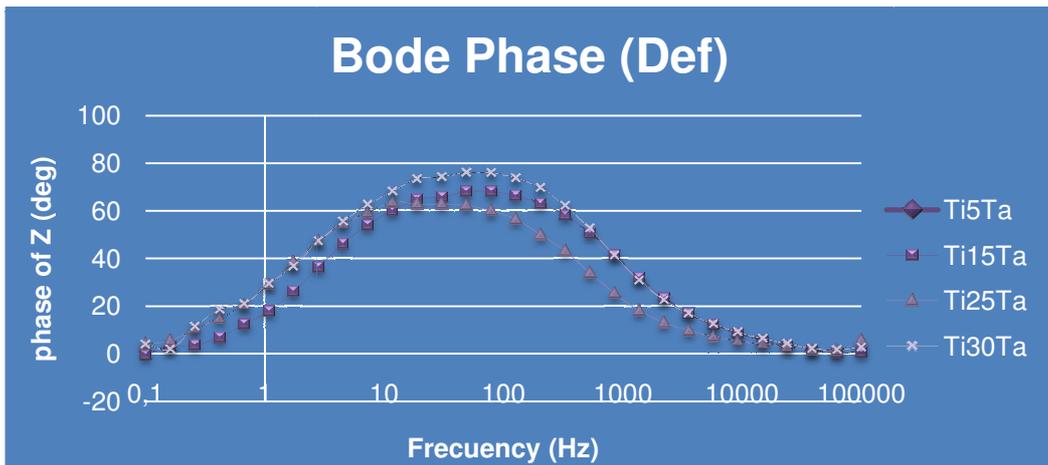


Figura 246. Diagrama de Bode de la fase de Z para 2V.

### 3.6.7.2 Modelaciones obtenidas con el software ZSimpWin

#### 3.6.7.2.1 Ti5Ta

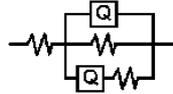


Figura 247. Circuito equivalente empleado en la primera modelación del Ti5Ta.

Aleación	Potencial [V]	R <sub>1</sub> [Ω.cm <sup>2</sup> ]	Y <sub>o1</sub> [S·s <sup>n</sup> /cm <sup>2</sup> ] 0<n<1	n <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Y <sub>o2</sub> [S·s <sup>n</sup> /cm <sup>2</sup> ] 0<n<1	n <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Error
Ti5Ta	-0,4	34,18	1,626E-5	0,8888	2,25E5	1,869E-5	0,6165	6389	1,03E-3
	-0,3	34,23	1,711E-5	0,8916	6,501E4	2,889E-5	0,565	4841	7,77E-4
	-0,2	34,17	1,755E-5	0,888	7,359E4	2,637E-5	0,5873	5772	7,43E-4
	-0,1	34,15	1,72E-5	0,8894	8,821E4	2,41E-5	0,5874	5306	7,24E-4
	0	35,69	3,844E-5	0,8489	2,75E5	2,044E-5	0,5992	5612	1,99E-3
	0,1	35,88	3,867E-5	0,8469	6,05E5	2,179E-5	0,5949	5252	1,15E-3
	0,2	34,62	4,14E-5	0,8643	2,227E14	2,041E-5	0,5814	6168	7,55E-4
	0,3	34,64	3,856E-5	0,8692	6,198E5	2,041E-5	0,5789	5570	9,09E-4
	0,4	34,66	3,605E-5	0,8759	2,459E5	2,053E-5	0,5969	5580	9,48E-4
	0,6	34,6	3,212E-5	0,882	1,414E5	1,937E-5	0,6307	5772	8,22E-4
	0,8	34,6	2,527E-5	0,8942	8,803E4	1,837E-5	0,685	4117	9,12E-4
	1,0	34,46	2,317E-5	0,8862	3,497E4	8,968E-6	0,8371	6244	8,89E-4
	1,2	34,04	2,521E-5	0,8591	9,363E14	5,456E-5	4,324E-9	5,519	2,54E-3
	1,4	34,03	2,14E-5	0,8644	1,267E11	6,347E-5	2,252E-8	102,7	3,46E-3
	1,6	34,4	1,72E-5	0,8879	2,688E4	3,226E-6	0,9893	7882	9,54E-4
1,8	34,16	1,404E-9	1	1,41E4	1,857E-5	0,8696	1E-7	1,85E-3	
2,0	34,43	1,371E-5	0,8985	1,29E4	1,668E-6	0,985	1,39E4	2,56E-3	

Tabla 85. Resultados obtenidos con la primera modelación de la aleación Ti5Ta.

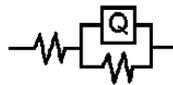


Figura 248. Circuito equivalente empleado en la segunda modelación del Ti5Ta.

Aleación	Potencial [V]	R <sub>1</sub> [Ω.cm <sup>2</sup> ]	Y <sub>o1</sub> [S·s <sup>n</sup> /cm <sup>2</sup> ] 0<n<1	n <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Error
Ti5Ta	-0,4	32,87	2,63E-5	0,8165	8,779E4	8,71E-3
	-0,3	32,8	2,921E-5	0,811	3,358E4	1,08E-2
	-0,2	32,8	2,902E-5	0,8117	3,86E4	1,03E-2
	-0,1	32,78	2,863E-5	0,8127	4,551E4	9,40E-3
	0	34,93	5,099E-5	0,8042	1,014E5	3,53E-3
	0,1	35,06	5,202E-5	0,8002	1,2E5	2,94E-3
	0,2	33,98	5,306E-5	0,824	1,411E5	2,31E-3
	0,3	33,97	5,031E-5	0,8263	1,135E5	2,59E-3
	0,4	33,94	4,807E-5	0,8296	9,073E4	2,94E-3
	0,6	33,81	4,406E-5	0,8315	7,761E4	3,20E-3
	0,8	33,61	3,862E-5	0,8292	6,669E4	3,86E-3
	1,0	33,73	3,191E-5	0,8391	3,599E4	2,38E-3
	1,2	34,04	2,521E-5	0,8591	1,833E4	2,23E-3
	1,4	34,03	2,14E-5	0,8644	1,586E4	3,05E-3
	1,6	33,9	2,191E-5	0,8551	2,853E4	2,15E-3
1,8	34,05	1,868E-5	0,8694	1,407E4	1,70E-3	
2,0	34,07	1,613E-5	0,8764	1,309E4	2,73E-3	

Tabla 86. Resultados obtenidos con la segunda modelación de la aleación Ti5Ta.

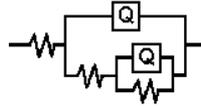


Figura 249. Circuito equivalente empleado en la tercera modelación del Ti5Ta.

Aleación	Potencial [V]	R <sub>1</sub> [Ω.cm <sup>2</sup> ]	Y <sub>o1</sub> [S·s <sup>n</sup> /cm <sup>2</sup> ] 0<n<1	n <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Y <sub>o2</sub> [S·s <sup>n</sup> /cm <sup>2</sup> ] 0<n<1	n <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Error
Ti5Ta	-0,4	34,18	1,626E-5	0,8887	6215	1,976E-5	0,6164	2,187E5	1,03E-3
	-0,3	34,23	1,71E-5	0,8916	4501	3,336E-5	0,5649	6,054E4	7,77E-4
	-0,2	34,16	1,756E-5	0,8879	5354	3,067E-5	0,5874	6,822E4	7,43E-4
	-0,1	34,15	1,721E-5	0,8894	5006	2,709E-5	0,5875	8,317E4	7,24E-4
	0	35,7	3,844E-5	0,8489	5498	2,128E-5	0,5993	2,693E5	1,99E-3
	0,1	35,88	3,866E-5	0,847	5197	2,218E-5	0,5948	6,02E5	1,15E-3
	0,2	34,62	4,14E-5	0,8643	6170	2,041E-5	0,5814	6,543E14	7,55E-4
	0,3	34,64	3,855E-5	0,8692	5518	2,079E-5	0,5788	6,147E5	9,09E-4
	0,4	34,67	3,605E-5	0,8759	5460	2,147E-5	0,5968	2,406E5	9,48E-4
	0,6	34,6	3,212E-5	0,882	5543	2,098E-5	0,6306	1,359E5	8,22E-4
	0,8	34,6	2,527E-5	0,8942	3930	2,013E-5	0,685	8,41E4	9,12E-4
	1,0	34,46	2,317E-5	0,8862	5300	1,246E-5	0,8372	2,967E4	8,89E-4
	1,2	34,51	2,006E-5	0,8908	5387	7,16E-6	1	1,214E4	1,30E-3
	1,4	34,55	1,643E-5	0,9	4421	6,199E-6	1	1,079E4	1,99E-3
	1,6	34,4	1,72E-5	0,8879	6095	5,397E-6	0,9893	2,079E4	9,54E-4
1,8	34,45	1,513E-5	0,8971	4739	5,546E-6	0,9492	8998	1,28E-3	
2,0	34,43	1,371E-5	0,8985	6689	7,189E-6	0,9849	6213	2,56E-3	

Tabla 87. Resultados obtenidos con la tercera modelación de la aleación Ti5Ta.



Figura 250. Circuito equivalente empleado en la cuarta modelación del Ti5Ta.

Aleación	Potencial [V]	R <sub>1</sub> [Ω.cm <sup>2</sup> ]	Y <sub>o1</sub> [S·s <sup>n</sup> /cm <sup>2</sup> ] 0<n<1	n <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Y <sub>o2</sub> [S·s <sup>n</sup> /cm <sup>2</sup> ] 0<n<1	n <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Error
Ti5Ta	-0,4	33,88	4,485E-5	0,8829	2548	3,214E-5	0,861	1,027E5	1,69E-3
	-0,3	33,87	3,707E-5	0,8718	3413	4,501E-5	0,8637	3,722E4	1,52E-3
	-0,2	33,85	3,875E-5	0,8717	3356	4,284E-5	0,8635	4,343E4	1,38E-3
	-0,1	33,81	3,951E-5	0,8631	5,101E4	4,149E-5	0,8719	3071	1,42E-3
	0	35,51	0,0001702	0,8268	1171	5,638E-5	0,838	1,155E5	2,19E-3
	0,1	35,68	5,708E-5	0,8323	1,418E5	0,0001721	0,8326	1049	1,39E-3
	0,2	34,45	0,0001861	0,8309	1506	5,952E-5	0,8592	1,898E5	9,40E-4
	0,3	34,46	0,0001695	0,8364	1532	5,668E-5	0,862	1,395E5	1,12E-3
	0,4	34,47	0,0001494	0,8469	1526	5,449E-5	0,8666	1,047E5	1,19E-3
	0,6	34,39	0,000125	0,8537	1564	5,014E-5	0,8719	8,449E4	1,08E-3
	0,8	34,32	9,827E-5	0,8753	1074	4,226E-5	0,8711	6,62E4	1,27E-3
	1,0	34,39	9,062E-5	0,8803	510,5	3,264E-5	0,8818	3,384E4	9,08E-4
	1,2	34,4	2,437E-5	0,9504	1,627E4	6,612E-5	0,8281	764,5	1,21E-3
	1,4	34,38	5,157E-5	0,8338	805,4	2,018E-5	0,9677	1,398E4	1,82E-3
	1,6	34,31	2,079E-5	0,9401	2,533E4	5,978E-5	0,8278	748,2	8,33E-4
1,8	34,41	7,125E-5	0,8423	409,1	1,798E-5	0,9243	1,318E4	1,26E-3	
2,0	34,36	4,983E-5	0,8395	953,2	1,676E-5	0,9445	1,177E4	2,51E-3	

Tabla 88. Resultados obtenidos con la cuarta modelación de la aleación Ti5Ta.

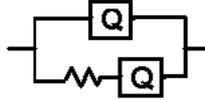


Figura 251. Circuito equivalente empleado en la quinta modelación del Ti5Ta.

Aleación	Potencial [V]	$Y_{o1}$ [S·s <sup>n</sup> /cm <sup>2</sup> ] 0<n<1	$n_1$	R [ $\Omega$ ·cm <sup>2</sup> ]	$Y_{o2}$ [S·s <sup>n</sup> /cm <sup>2</sup> ] 0<n<1	$n_2$	Error
Ti5Ta	-0,4	1,902E-5	0,3636	35,22	1,84E-5	0,8672	2,91E-3
	-0,3	3,958E-5	0,3131	35,78	1,737E-5	0,8842	1,67E-3
	-0,2	3,562E-5	0,3235	35,75	1,763E-5	0,8821	1,67E-3
	-0,1	3,109E-5	0,3287	35,5	1,817E-5	0,8771	1,83E-3
	0	1,617E-5	0,3155	36,03	4,427E-5	0,8257	2,50E-3
	0,1	1,507E-5	0,335	36,29	4,514E-5	0,8217	1,85E-3
	0,2	1,256E-5	0,327	34,83	4,754E-5	0,8413	1,46E-3
	0,3	1,477E-5	0,3261	34,98	4,405E-5	0,847	1,50E-3
	0,4	1,746E-5	0,3192	35,07	4,108E-5	0,854	1,54E-3
	0,6	1,967E-5	0,3191	35,11	3,645E-5	0,8607	1,44E-3
	0,8	2,13E-5	0,3033	34,9	3,115E-5	0,8616	2,03E-3
	1,0	2,844E-5	0,04661	33,89	3,066E-5	0,8451	2,38E-3
	1,2	5,445E-5	4,576E-8	34,1	2,511E-5	0,8591	2,32E-3
	1,4	6,293E-5	6,146E-13	34,1	2,131E-5	0,8644	3,17E-3
	1,6	3,501E-5	8,251E-8	33,94	2,186E-5	0,8551	2,24E-3
1,8	7,088E-5	1,923E-7	34,13	1,859E-5	0,8694	1,77E-3	
2,0	7,619E-5	1,274E-10	34,16	1,605E-5	0,8764	2,85E-3	

Tabla 89. Resultados obtenidos con la cuarta modelación de la aleación Ti5Ta.

### 3.6.7.2.2 Ti15Ta

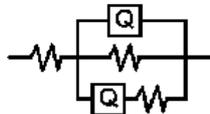


Figura 252. Circuito equivalente empleado en la primera modelación del Ti15Ta.

Aleación	Potencial [V]	$R_1$ [ $\Omega$ ·cm <sup>2</sup> ]	$Y_{o1}$ [S·s <sup>n</sup> /cm <sup>2</sup> ] 0<n<1	$n_1$	$R_2$	$Y_{o2}$ [S·s <sup>n</sup> /cm <sup>2</sup> ] 0<n<1	$n_2$	$R_3$	Error
Ti15Ta	-0,4	57,84	0,0004502	0,6001	6730	9,558E-6	1	4783	1,82E-3
	-0,3	59,82	7,132E-5	0,8329	7982	0,0003474	0,5979	141	6,19E-4
	-0,2	59,38	9,31E-5	0,794	1,468E4	0,0002804	0,5778	310,8	7,83E-4
	-0,1	59	9,907E-5	0,7814	1,336E4	0,0001541	0,7041	951,2	4,37E-4
	0	29,09	5,34E-5	0,8494	6,479E5	3,169E-5	0,746	1820	8,09E-4
	0,1	59,79	5,842E-5	0,8458	1,585E4	4,43E-5	0,7633	1585	7,40E-4
	0,2	29,21	5,067E-5	0,8534	8,013E5	2,596E-5	0,7641	2115	1,22E-3
	0,3	59,15	7,06E-5	0,8125	8,277E12	1,165E5	0,1909	1,591E4	1,23E-3
	0,4	28,98	4,953E-5	0,8501	2,287E5	2,042E-5	0,7749	2813	5,76E-4
	0,6	28,99	4,166E-5	0,8526	1,524E5	2,011E-5	0,7796	2416	8,11E-4
	0,8	28,85	3,844E-5	0,8473	1,376E5	1,759E-5	0,7966	2632	8,73E-4
	1,0	28,83	3,671E-5	0,8412	8,61E4	1,418E-5	0,8315	2955	8,11E-4
	1,2	28,18	4,666E-5	0,7956	7,004E4	8,457E-11	0,809	3,74E8	4,48E-3
	1,4	28,92	2,413E-5	0,8638	7498	9,357E-6	0,8	1980	7,46E-4
	1,6	28,94	2,152E-5	0,8682	4944	3,461E-6	0,9407	3553	7,91E-4
1,8	28,9	1,042E-6	1	4723	2,093E-5	0,8393	9,99E-5	1,95E-3	
2,0	22,75	5,315E-18	0,4879	3888	1,727E-5	0,8731	6,245	1,75E-3	

Tabla 90. Resultados obtenidos con la primera modelación de la aleación Ti15Ta.

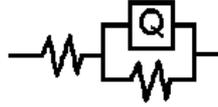


Figura 253. Circuito equivalente empleado en la segunda modelación del Ti15Ta.

Aleación	Potencial [V]	R1 [ $\Omega\text{cm}^2$ ]	$Y_{o1}$ [ $S \cdot s^n/\text{cm}^2$ ] $0 < n < 1$	$n_1$	R2	Error
Ti15Ta	-0,4	57,88	0,0004737	0,5947	7571	1,94E-3
	-0,3	57,25	0,0004169	0,5926	9348	1,99E-3
	-0,2	56,49	0,0003375	0,6036	1,233E4	3,38E-3
	-0,1	56	0,0002414	0,6373	1,59E4	4,79E-3
	0	28,33	8,373E-5	0,8	1,439E7	2,27E-3
	0,1	58,27	0,0001035	0,7556	1,733E4	2,22E-3
	0,2	28,52	7,587E-5	0,7939	4,123E12	2,41E-3
	0,3	59,15	7,061E-5	0,8125	1,591E4	1,08E-3
	0,4	28,39	6,955E-5	0,7999	3,639E5	1,58E-3
	0,6	28,39	6,955E-5	0,7999	3,639E5	1,58E-3
	0,8	28,18	5,678E-5	0,7925	2,098E5	2,25E-3
	1,0	28,21	5,259E-5	0,7917	1,198E5	2,22E-3
	1,2	28,18	4,666E-5	0,7956	7,005E4	3,94E-3
	1,4	28,38	3,508E-5	0,8161	7638	1,32E-3
	1,6	28,56	2,774E-5	0,8361	5052	1,25E-3
1,8	28,74	2,127E-5	0,8573	4696	1,75E-3	
2,0	28,98	1,732E-5	0,8731	3882	1,54E-3	

Tabla 91. Resultados obtenidos con la segunda modelación de la aleación Ti15Ta.

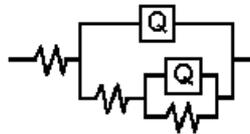


Figura 254. Circuito equivalente empleado en la tercera modelación del Ti15Ta.

Aleación	Potencial [V]	R1 [ $\Omega\text{cm}^2$ ]	$Y_{o1}$ [ $S \cdot s^n/\text{cm}^2$ ] $0 < n < 1$	$n_1$	R2	$Y_{o2}$ [ $S \cdot s^n/\text{cm}^2$ ] $0 < n < 1$	$n_2$	R3	Error
Ti15Ta	-0,4	59,92	6,326E-5	0,8573	98,16	0,000396	0,6283	5385	7,38E-4
	-0,3	58,64	0,0004435	0,5578	2,249	6,046E-6	1	1,4E4	1,32E-3
	-0,2	59,38	9,312E-5	0,7939	304,4	0,0002924	0,5778	1,437E4	7,83E-4
	-0,1	59	9,904E-5	0,7814	887,5	0,0001769	0,704	1,247E4	4,37E-4
	0	29,09	5,339E-5	0,8494	1814	3,189E-5	0,7459	6,464E5	8,09E-4
	0,1	59,79	5,843E-5	0,8458	1441	5,36E-5	0,7634	1,441E4	7,40E-4
	0,2	28,52	7,587E-5	0,7939	1,012E20	326,9	0,8488	4,043E5	2,74E-3
	0,3	59,63	4,262E-6	1	0,1032	6,842E-5	0,7855	1,652E4	1,12E-3
	0,4	28,98	4,951E-5	0,8502	2776	2,093E-5	0,7748	2,261E5	5,76E-4
	0,6	28,99	4,168E-5	0,8526	2381	2,074E-5	0,7797	1,5E5	8,11E-4
	0,8	28,85	3,843E-5	0,8473	2581	1,828E-5	0,7965	1,351E5	8,73E-4
	1,0	28,83	3,671E-5	0,8412	2856	1,518E-5	0,8314	8,325E4	8,11E-4
	1,2	28,87	3,018E-5	0,8535	2161	1,531E-5	0,845	5,346E4	1,97E-3
	1,4	28,92	2,412E-5	0,8638	1566	1,495E-5	0,8029	5932	7,46E-4
	1,6	28,94	2,152E-5	0,8682	2069	1,022E-5	0,9409	2876	7,91E-4
1,8	29,02	1,773E-5	0,8801	2410	9,683E-6	0,907	2241	1,73E-3	
2,0	28,98	1,732E-5	0,8731	3882	6,474E14	0,8113	1,391E13	1,75E-3	

Tabla 92. Resultados obtenidos con la tercera modelación de la aleación Ti15Ta.

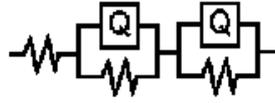


Figura 255. Circuito equivalente empleado en la cuarta modelación del Ti15Ta.

Aleación	Potencial [V]	R <sub>1</sub> [Ω cm <sup>2</sup> ]	Y <sub>o1</sub> [S·s <sup>n</sup> /cm <sup>2</sup> ] 0<n<1	n <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Y <sub>o2</sub> [S·s <sup>n</sup> /cm <sup>2</sup> ] 0<n<1	n <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Error
Ti15Ta	-0,4	59,07	9,526E-5	1	26,52	0,0004394	0,6493	5445	6,97E-4
	-0,3	58,68	0,0001273	0,9862	34,52	0,0003993	0,6381	7185	7,29E-4
	-0,2	58,63	0,0003518	0,6887	9480	0,0002977	0,756	185,4	1,02E-3
	-0,1	58,76	0,0001918	0,8013	278,9	0,0002572	0,7315	1,264E4	4,68E-4
	0	28,93	8,326E-5	0,8178	3,283E5	0,000208	0,8908	161,1	9,04E-4
	0,1	59,55	0,0001036	0,8002	1,575E4	0,0001588	0,9199	158,6	7,51E-4
	0,2	29,03	0,0001516	1	88,38	7,569E-5	0,8157	7,99E5	1,26E-3
	0,3	59,81	7,02E-5	0,8454	1,501E4	0,0002579	0,8779	140,8	7,45E-4
	0,4	28,88	6,906E-5	0,8438	1,704E5	0,0002338	0,8276	270,7	6,11E-3
	0,6	28,86	0,000181	0,8227	305,3	6,1E-5	0,8468	1,238E5	
	0,8	28,18	1,289E9	0,01762	4,446E4	5,678E-5	0,7925	2,098E5	2,55E-3
	1,0	28,72	5,066E-5	0,863	7,583E4	0,0001381	0,7901	418,2	7,54E-4
	1,2	28,7	0,0001059	0,7969	429,9	4,417E-5	0,8778	5,09E4	1,89E-3
	1,4	28,85	0,0001067	0,8733	118,8	3,407E-5	0,8506	7349	7,65E-4
	1,6	28,94	2,633E-5	0,8927	4721	8,627E-5	0,8311	201,1	7,87E-4
1,8	28,98	2,103E-5	0,8977	4423	9,649E-5	0,831	207,4	1,73E-3	
2,0	28,93	1,675E-5	1	3032	4,051E-5	0,8207	702,9	8,72E-4	

Tabla 93. Resultados obtenidos con la cuarta modelación de la aleación Ti15Ta.

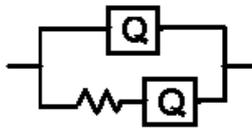


Figura 256. Circuito equivalente empleado en la quinta modelación del Ti15Ta.

Aleación	Potencial [V]	Y <sub>o1</sub> [S·s <sup>n</sup> /cm <sup>2</sup> ] 0<n<1	n <sub>1</sub>	R [Ω cm <sup>2</sup> ]	Y <sub>o2</sub> [S·s <sup>n</sup> /cm <sup>2</sup> ] 0<n<1	n <sub>2</sub>	Error
Ti15Ta	-0,4	0,0001311	5,583E-11	58,32	0,0004665	0,5947	2,02E-3
	-0,3	0,0001096	0,01852	57,73	0,0004079	0,594	2,07E-3
	-0,2	0,0001006	0,1057	57,84	0,0003127	0,6133	3,34E-3
	-0,1	8,555E-5	0,1506	57,91	0,0002151	0,6534	4,53E-3
	0	1,021E-6	0,2561	28,37	8,312E-5	0,7841	2,35E-3
	0,1	6,138E-5	0,06889	58,92	9,746E-5	0,7643	2,22E-3
	0,2	5,957E-23	1,215E-9	28,52	7,587E-5	0,7939	2,51E-3
	0,3	6,265E-5	3,126E-13	59,37	7,008E-5	0,8125	1,13E-3
	0,4	3,915E-6	0,2386	28,48	6,825E-5	0,8029	1,61E-3
	0,6	5,409E-6	0,1708	28,39	6,075E-5	0,7988	2,17E-3
	0,8	4,769E-6	3,18E-6	28,19	5,676E-5	0,7925	2,34E-3
	1,0	8,34E-6	1,084E-6	28,22	5,256E-5	0,7917	2,32E-3
	1,2	1,427E-5	7,449E-8	28,19	4,662E-5	0,7956	4,10E-3
	1,4	0,0001304	3,059E-7	28,48	3,482E-5	0,8161	1,38E-3
	1,6	0,0001968	3,202E-18	28,72	2,742E-5	0,8361	1,30E-3
1,8	0,0002116	2,11E-10	28,92	2,101E-5	0,8573	1,83E-3	
2,0	0,0002557	5,5E-9	29,2	1,707E-5	0,8731	1,61E-3	

Tabla 94. Resultados obtenidos con la quinta modelación de la aleación Ti15Ta.

3.6.7.2.3 *Ti25Ta*

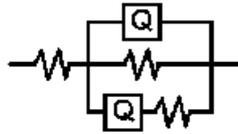


Figura 257. Circuito equivalente empleado en la primera modelación del Ti25Ta.

Aleación	Potencial [V]	R <sub>1</sub> [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	Y <sub>o1</sub> [ $\text{S} \cdot \text{s}^n / \text{cm}^2$ ] 0 < n < 1	n <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Y <sub>o2</sub> [ $\text{S} \cdot \text{s}^n / \text{cm}^2$ ] 0 < n < 1	n <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Error
Ti25Ta	-0,4	23,97	6,311E-5	0,8127	1,134E15	0,0001383	0,4988	716,2	1,52E-3
	-0,3	22,79	6,784E-5	0,8111	8,969E13	0,0001627	0,527	489	1,16E-3
	-0,2	22,6	7,342E-5	0,8041	1,975E16	0,0001564	0,5268	437,2	9,81E-4
	-0,1	22,36	7,069E-5	0,8069	1,885E14	0,0001519	0,5297	444,2	1,01E-3
	0	58,89	5,912E-5	0,7949	2,998E5	1,311E-5	0,8703	23,7	1,88E-3
	0,1	22,29	7,764E-6	1	5,501E4	9,08E-5	0,6954	10,56	8,83E-4
	0,2	0,0001	1,118E-9	1	3,235E5	6,85E-5	0,8148	59,55	1,03E-3
	0,3	22,29	5,476E-5	0,8285	1,012E20	1,032E-20	0,002416	1E15	2,39E-3
	0,4	1,361E-9	1,225E-9	1	9,192E4	6,123E-5	0,8165	59,11	1,01E-3
	0,6	1E-5	1,13E-7	0,6611	9,854E4	5,515E-5	0,8108	59,6	1,03E-3
	0,8	59,24	4,706E-5	0,809	2,361E4	4,968E6	0,03406	3,56E12	1,86E-3
	1,0	58,38	2,975E-5	0,8168	2366	1,989E-6	1	70,15	8,66E-4
	1,2	57,89	2,228E-5	0,8199	2680	5,674E-6	0,9257	29,84	4,95E-4
1,4	58,06	1,431E-5	0,8541	2681	7,747E-6	0,8958	26,05	2,30E-3	
1,6	58,55	1,188E-5	0,8671	4565	9,683E-6	0,8585	22,23	1,08E-3	
1,8	61,22	1,707E-5	0,8658	9012	2,68E-6	0,9503	3619	3,47E-3	
2,0	0,001783	1,622E-9	1	6777	2,216E-5	0,8327	61,17	1,26E-3	

Tabla 95. Resultados obtenidos con la primera modelación de la aleación Ti25Ta.



Figura 258. Circuito equivalente empleado en la segunda modelación del Ti25Ta.

Aleación	Potencial [V]	R <sub>1</sub> [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	Y <sub>o1</sub> [ $\text{S} \cdot \text{s}^n / \text{cm}^2$ ] 0 < n < 1	n <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Error
Ti25Ta	-0,4	22,59	0,0001392	0,6977	1,861E4	8,89E-3
	-0,3	21,37	0,0001729	0,6784	2,052E4	8,16E-3
	-0,2	21,29	0,0001791	0,6791	2,306E4	6,31E-3
	-0,1	21,05	0,0001736	0,6812	2,394E4	6,57E-3
	0	59,74	7,21E-5	0,8107	2,818E5	1,72E-3
	0,1	21,58	9,022E-5	0,7606	3,679E4	2,01E-3
	0,2	59,52	6,855E-5	0,8147	3,259E5	1,02E-3
	0,3	22,29	5,476E-5	0,8285	4,295E15	2,11E-3
	0,4	59,04	6,134E-5	0,8163	9,211E4	1,03E-3
	0,6	59,09	5,543E-5	0,8099	9,94E4	1,06E-3
	0,8	59,24	4,706E-5	0,809	2,362E4	1,63E-3
	1,0	59,48	3,085E-5	0,8408	2355	1,04E-3
	1,2	59,57	2,798E-5	0,8463	2681	7,82E-4
	1,4	59,92	2,295E-5	0,8617	2694	2,50E-3
	1,6	60,15	2,226E-5	0,8562	4591	1,28E-3
1,8	60,68	2,225E-5	0,8331	9327	3,73E-3	
2,0	60,54	2,262E-5	0,8321	6721	1,36E-3	

Tabla 96. Resultados obtenidos con la segunda modelación de la aleación Ti25Ta.

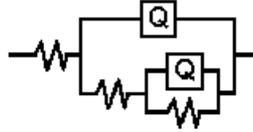


Figura 259. Circuito equivalente empleado en la tercera modelación del Ti25Ta.

Aleación	Potencial [V]	R <sub>1</sub> [Ω cm <sup>2</sup> ]	Y <sub>o1</sub> [S·s <sup>n</sup> /cm <sup>2</sup> ] 0<n<1	n <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Y <sub>o2</sub> [S·s <sup>n</sup> /cm <sup>2</sup> ] 0<n<1	n <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Error
Ti25Ta	-0,4	23,97	6,311E-5	0,8127	716,1	0,0001383	0,4988	1,157E13	1,52E-3
	-0,3	22,79	6,784E-5	0,8111	489	0,0001627	0,527	9,501E15	1,16E-3
	-0,2	22,6	7,342E-5	0,8041	437,1	0,0001564	0,5268	6,259E11	9,81E-4
	-0,1	22,36	7,068E-5	0,807	444,1	0,0001519	0,5297	1,912E12	1,01E-3
	0	58,94	6,13E-5	0,7946	28,01	1,102E-5	0,8817	3,092E5	1,88E-3
	0,1	22,01	6,729E-5	0,8008	280,3	4,271E-5	0,422	1,603E5	9,41E-4
	0,2	58,5	5,818E-5	0,7894	26,7	1,094E-5	0,9086	4,292E5	9,76E-4
	0,3	22,29	5,476E-5	0,8285	1,011E20	8,333E-5	0,8823	1,655E5	2,39E-3
	0,4	58,22	4,63E-5	0,8096	23,23	1,484E-5	0,8417	9,06E4	1,07E-3
	0,6	57,82	3,26E-5	0,8134	18,18	2,242E-5	0,8124	9,566E4	9,74E-4
	0,8	59,24	4,141E-5	0,8228	2969	4,656E-6	0,938	1,932E4	1,36E-3
	1,0	57,99	2,67E-5	0,8123	35,5	4,673E-6	0,9456	2323	8,40E-4
	1,2	1,396E-5	1,129E-6	0,5157	60,84	2,708E-5	0,8515	2680	5,88E-3
	1,4	58,06	1,435E-5	0,854	25,88	7,86E-6	0,8962	2655	2,30E-3
	1,6	58,55	1,189E-5	0,8672	22,16	9,774E-6	0,8585	4543	1,08E-3
1,8	61,22	1,703E-5	0,8661	2556	5,303E-6	0,948	6456	3,47E-3	
2,0	0,0004903	1,619E-9	1	60,62	2,256E-5	0,8327	6717	1,26E-3	

Tabla 97. Resultados obtenidos con la tercera modelación de la aleación Ti25Ta.

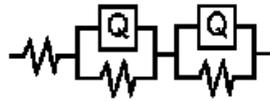


Figura 260. Circuito equivalente empleado en la cuarta modelación del Ti25Ta.

Aleación	Potencial [V]	R <sub>1</sub> [Ω cm <sup>2</sup> ]	Y <sub>o1</sub> [S·s <sup>n</sup> /cm <sup>2</sup> ] 0<n<1	n <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Y <sub>o2</sub> [S·s <sup>n</sup> /cm <sup>2</sup> ] 0<n<1	n <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Error
Ti25Ta	-0,4	23,58	0,000181	0,7653	2,417E4	0,0001724	0,7728	771,8	2,16E-3
	-0,3	33,87	3,707E-5	0,8718	3413	4,501E-5	0,8637	3,722E4	1,52E-3
	-0,2	33,85	3,875E-5	0,8717	3356	4,284E-5	0,8635	4,343E4	1,38E-3
	-0,1	33,81	3,951E-5	0,8631	5,101E4	4,149E-5	0,8719	3071	1,42E-3
	0	59,02	7,179E-5	0,8124	2,608E5	2,673E-5	1	1,617	1,87E-3
	0,1	21,85	0,0001158	0,7888	5,034E4	0,0002586	0,7625	1821	1,04E-3
	0,2	58,62	6,82E-5	0,8169	2,932E5	1,776E-5	1	2,018	9,99E-4
	0,3	21,89	0,000615	0,6965	33,12	5,216E-5	0,8567	3,929E5	9,81E-4
	0,4	58,76	0,0006168	0,6833	345,3	6,041E-5	0,8558	7,202E4	1,04E-3
	0,6	58,4	0,0004139	0,6653	676,1	5,44E-5	0,8699	7,047E4	8,66E-4
	0,8	58,35	8,277E-5	0,7481	7272	7,556E-5	1	1,267E4	1,04E-3
	1,0	4,273E-7	2,992E-5	0,8483	2340	0,0001319	0,1871	63,4	8,90E-4
	1,2	58,14	2,706E-5	0,8539	2664	7,45E-6	1	3,544	5,04E-4
	1,4	58,31	2,198E-5	0,8713	2674	7,143E-6	1	4,353	2,30E-3
	1,6	59,47	7,065E-5	0,7659	866,6	2,243E-5	0,9703	3540	7,63E-4
1,8	60,39	5,408E-5	0,7709	1196	2,156E-5	0,9671	7519	3,14E-3	
2,0	0,01007	2,257E-5	0,8327	6717	1,634E-9	1	60,56	1,26E-3	

Tabla 98. Resultados obtenidos con la cuarta modelación de la aleación Ti25Ta.

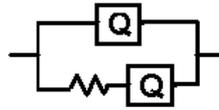


Figura 261. Circuito equivalente empleado en la quinta modelación del Ti25Ta.

Aleación	Potencial [V]	$Y_{o1}$ [S·s <sup>n</sup> /cm <sup>2</sup> ] 0<n<1	$n_1$	R [ $\Omega$ ·cm <sup>2</sup> ]	$Y_{o2}$ [S·s <sup>n</sup> /cm <sup>2</sup> ] 0<n<1	$n_2$	Error
Ti25Ta	-0,4	8,864E-5	0,2601	24,15	0,0001043	0,7381	5,70E-3
	-0,3	8,351E-5	0,2467	22,5	0,0001389	0,709	6,07E-3
	-0,2	7,342E-5	0,2419	22,22	0,0001495	0,7044	4,79E-3
	-0,1	0,7068	0,0001445	21,98	0,2448	7,144E-5	4,97E-3
	0	3,552E-6	7,769E-6	59,76	7,206E-5	0,8107	1,80E-3
	0,1	3,686E-5	0,2373	22,11	7,903E-5	0,7798	1,14E-3
	0,2	5,212E-6	0,3727	60,71	6,582E-5	0,8213	9,87E-4
	0,3	1,032E-20	0,01146	22,29	5,476E-5	0,8285	2,19E-3
	0,4	1,085E-5	3,059E-7	59,08	6,126E-5	0,8163	1,07E-3
	0,6	1,006E-5	3,116E-7	59,12	5,537E-5	0,8099	1,10E-3
	0,8	4,224E-5	5,254E-8	59,39	4,683E-5	0,8091	1,70E-3
	1,0	0,0004141	1,044E-7	60,98	2,935E-5	0,8408	1,08E-3
	1,2	0,000365	2,235E-23	60,9	2,678E-5	0,8463	8,15E-4
	1,4	0,0003632	3,059E-7	61,25	2,196E-5	0,8617	2,06E-3
	1,6	0,000215	7,524E-29	60,94	2,169E-5	0,8562	1,33E-3
1,8	0,0001065	2,237E-8	61,08	2,196E-5	0,8331	3,89E-3	
2,0	0,0001475	4,632E-14	61,08	2,222E-5	0,8321	1,42E-3	

Tabla 99. Resultados obtenidos con la quinta modelación de la aleación Ti25Ta.

3.6.7.2.4 Ti30Ta

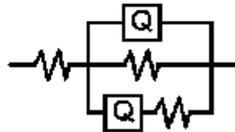


Figura 262. Circuito equivalente empleado en la primera modelación del Ti30Ta.

Aleación	Potencial [V]	$R_1$ [ $\Omega$ ·cm <sup>2</sup> ]	$Y_{o1}$ [S·s <sup>n</sup> /cm <sup>2</sup> ] 0<n<1	$n_1$	$R_2$	$Y_{o2}$ [S·s <sup>n</sup> /cm <sup>2</sup> ] 0<n<1	$n_2$	$R_3$	Error
Ti30Ta	-0,4	11,57	1,949E-5	1	3,781E4	7,243E-5	0,7827	12,69	5,44E-3
	-0,3	11,53	1,883E-5	1	7,974E4	5,961E-5	0,7935	13,55	6,10E-3
	-0,2	11,54	6,415E-5	0,8867	6,609E4	1,347E-5	0,3152	7,827E9	5,62E-3
	-0,1	11,46	1,753E-5	1	2,799E6	4,319E-5	0,8217	14,83	4,95E-3
	0	27,09	1,001E-5	1	2,803E5	4,955E-5	0,8165	8,044	1,46E-3
	0,1	11,53	5,367E-5	0,9015	3,857E5	4,604E-13	0,9225	4,02E11	5,54E-3
	0,2	27,08	1,109E-5	1	6,336E5	4,549E-5	0,8093	10,89	9,44E-4
	0,3	8,65	7,452E-21	0,6297	3,368E5	5,086E-5	0,9051	2,874	5,65E-3
	0,4	27,04	1,01E-5	1	9,24E4	4,095E-5	0,8142	10,82	1,10E-3
	0,6	27,1	9,101E-6	1	1,046E5	3,662E-5	0,8058	11,25	1,11E-3
	0,8	26,97	7,511E-6	1	8,471E4	3,146E-5	0,8115	10,18	1,44E-3
	1,0	26,94	6,64E-6	1	7,072E4	2,643E-5	0,8214	11,25	1,58E-3
	1,2	26,94	6,1E-6	1	5,994E4	2,461E-5	0,8158	10,97	1,41E-3
	1,4	27,28	2,327E-5	0,8924	7735	5,957E-6	0,9367	2,395E4	1,72E-3
	1,6	9,998E-7	1,065E-5	0,3959	9645	1,522E-5	0,9257	28,48	5,20E-3
1,8	27,8	1,098E-5	0,9316	3,135E4	2,923E-6	0,8825	4,369E4	1,53E-3	
2,0	27,78	1,142E-5	0,9302	9244	3,923E-6	1	3,525E4	3,66E-3	

Tabla 100. Resultados obtenidos con la primera modelación de la aleación Ti30Ta.

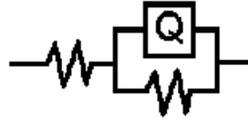


Figura 263. Circuito equivalente empleado en la segunda modelación del Ti30Ta.

Aleación	Potencial [V]	R <sub>1</sub> [Ω·cm <sup>2</sup> ]	Y <sub>o1</sub> [S·s <sup>n</sup> /cm <sup>2</sup> ] 0<n<1	n <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Error
Ti30Ta	-0,4	11,51	8,789E-5	0,8567	3,221E4	5,43E-3
	-0,3	11,48	7,53E-5	0,8697	6,2E4	5,98E-3
	-0,2	11,52	6,539E-5	0,8836	1,561E5	5,00E-3
	-0,1	11,51	5,925E-5	0,8919	4,24E5	4,91E-3
	0	27,35	5,83E-5	0,8629	2,076E5	2,06E-3
	0,1	11,53	5,367E-5	0,9016	3,861E5	4,88E-3
	0,2	27,23	5,501E-5	0,8663	2,901E5	1,55E-3
	0,3	11,52	5,086E-5	0,9051	3,368E5	4,97E-3
	0,4	27,22	4,964E-5	0,8698	8,024E4	1,63E-3
	0,6	27,16	4,413E-5	0,8672	8,803E4	1,59E-3
	0,8	27,09	3,766E-5	0,8696	7,523E4	1,80E-3
	1,0	27,15	3,21E-5	0,8766	6,553E4	1,92E-3
	1,2	27,07	2,96E-5	0,8746	5,577E4	1,77E-3
	1,4	26,98	2,647E-5	0,8725	7540	2,47E-3
1,6	27,36	1,803E-5	0,9037	8794	5,18E-3	
1,8	27,44	1,265E-5	0,9103	3,034E4	2,64E-03	
2,0	27,47	1,296E-5	0,9113	8925	4,74E-3	

Tabla 101. Resultados obtenidos con la segunda modelación de la aleación Ti30Ta.

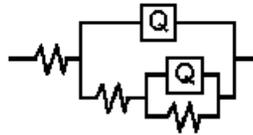


Figura 264. Circuito equivalente empleado en la tercera modelación del Ti30Ta.

Aleación	Potencial [V]	R <sub>1</sub> [Ω·cm <sup>2</sup> ]	Y <sub>o1</sub> [S·s <sup>n</sup> /cm <sup>2</sup> ] 0<n<1	n <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Y <sub>o2</sub> [S·s <sup>n</sup> /cm <sup>2</sup> ] 0<n<1	n <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Error
Ti30Ta	-0,4	11,57	1,944E-5	1	12,63	7,247E-5	0,7832	3,756E4	5,45E-3
	-0,3	11,53	1,882E-5	1	13,52	5,965E-5	0,7935	7,973E4	6,10E-3
	-0,2	11,5	1,827E-5	1	15,1	4,905E-5	0,8111	2,478E5	5,00E-3
	-0,1	11,45	1,742E-5	1	14,57	4,313E-5	0,8233	1,325E6	4,95E-3
	0	27,2	1,141E-5	1	10,92	4,862E-5	0,8066	3,547E5	1,41E-3
	0,1	11,53	5,367E-5	0,9016	0,7906	5,603E-8	0,0002264	3,856E5	5,54E-3
	0,2	27,08	1,1E-5	1	10,68	4,553E-5	0,8101	5,962E5	9,44E-4
	0,3	11,52	5,086E-5	0,9051	2866	1,646E-14	0,1597	3,339E5	5,65E-3
	0,4	26,46	4,435E-5	0,8394	23,4	6,064E-6	1	8,682E4	1,13E-3
	0,6	27,12	9,298E-6	1	11,98	3,649E-5	0,8038	1,056E5	1,11E-3
	0,8	26,98	7,563E-6	1	10,43	3,142E-5	0,811	8,478E4	1,44E-3
	1,0	26,94	6,638E-6	1	11,24	2,644E-5	0,8214	7,072E4	1,58E-3
	1,2	26,94	6,122E-6	1	11,09	2,46E-5	0,8155	5,995E4	1,41E-3
	1,4	27,28	2,327E-5	0,8924	5846	0,0001	0,9366	1890	1,72E-3
1,6	27,61	1,626E-5	0,9197	7344	0,0001168	1	1688	4,81E-3	
1,8	27,8	1,098E-5	0,9316	1,824E4	1,673E-5	0,882	1,311E4	1,53E-3	
2,0	27,78	1,142E-5	0,9302	7322	9,093E-5	1	1921	3,66E-3	

Tabla 102. Resultados obtenidos con la tercera modelación de la aleación Ti30Ta.

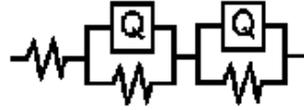


Figura 265. Circuito equivalente empleado en la cuarta modelación del Ti30Ta.

Aleación	Potencial [V]	$R_1$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$Y_{o1}$ [ $\text{S} \cdot \text{s}^n / \text{cm}^2$ ] $0 < n < 1$	$n_1$	$R_2$	$Y_{o2}$ [ $\text{S} \cdot \text{s}^n / \text{cm}^2$ ] $0 < n < 1$	$n_2$	$R_3$	Error
Ti30Ta	-0,4	11,55	0,0009196	0,9171	311,7	9,302E-5	0,8589	3,418E4	5,98E-3
	-0,3	11,52	0,0005072	0,8445	1529	8,464E-5	0,8819	7,126E4	6,62E-3
	-0,2	11,42	0,0001859	1	0,6352	6,486E-5	0,8866	1,464E5	5,51E-3
	-0,1	11,39	0,0001526	1	0,7661	5,869E-5	0,8955	3,583E5	5,34E-3
	0	27,32	0,0001336	0,8028	4681	7,098E-5	0,9937	1,568E5	1,60E-3
	0,1	11,41	1,593E-15	0,07365	0,127	5,367E-5	0,9016	3,858E5	5,54E-3
	0,2	27,19	0,0001422	0,7994	3971	6,37E-5	0,9844	1,852E5	1,20E-3
	0,3	11,36	0,0001091	1	1,108	5,021E-5	0,9101	2,887E5	5,16E-3
	0,4	27,2	0,0001136	0,8113	3901	5,933E-5	1	6,037E4	1,20E-3
	0,6	27,16	9,864E-5	0,8119	4057	5,215E-5	1	6,542E4	1,13E-3
	0,8	27,1	8,592E-5	0,8146	3606	4,306E-5	1	5,666E4	1,31E-3
	1,0	27,15	7,52E-5	0,8205	3895	3,708E-5	1	5,154E4	1,32E-3
	1,2	27,1	6,566E-5	0,8238	4105	3,485E-5	1	4,439E4	1,20E-3
	1,4	27,18	5,973E-5	1	636,3	3,492E-5	0,8636	7168	1,67E-3
	1,6	27,49	3,284E-5	1	1541	2,955E-5	0,882	7609	4,72E-3
1,8	27,73	3,992E-5	1	1415	1,499E-5	0,914	2,988E4	1,49E-3	
2,0	27,77	6,691E-5	1	3575	1,34E-5	0,9229	5631	3,60E-3	

Tabla 103. Resultados obtenidos con la cuarta modelación de la aleación Ti30Ta.

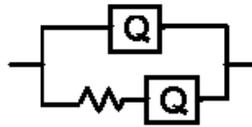


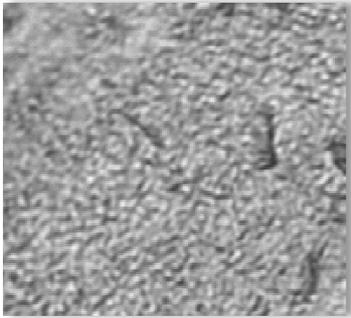
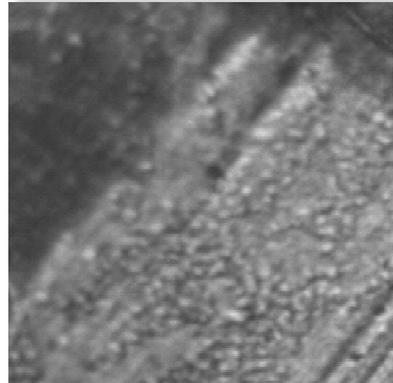
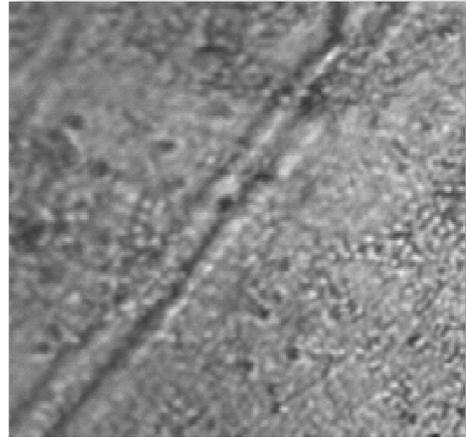
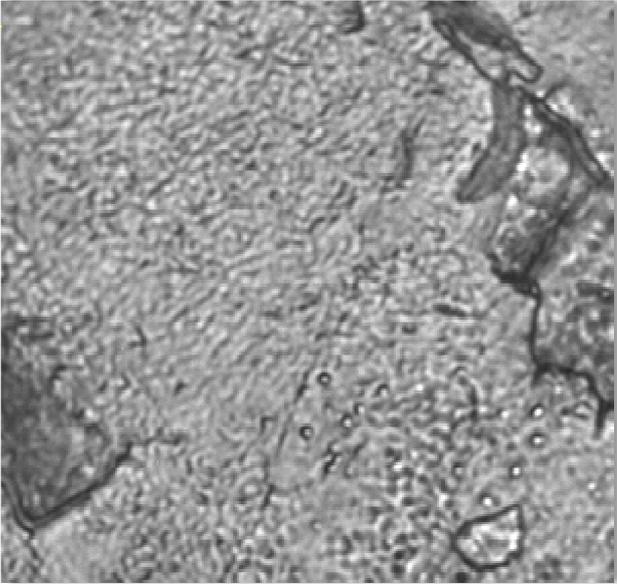
Figura 266. Circuito equivalente empleado en la quinta modelación del Ti30Ta.

Aleación	Potencial [V]	$Y_{o1}$ [ $\text{S} \cdot \text{s}^n / \text{cm}^2$ ] $0 < n < 1$	$n_1$	$R$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$Y_{o2}$ [ $\text{S} \cdot \text{s}^n / \text{cm}^2$ ] $0 < n < 1$	$n_2$	Error
Ti30Ta	-0,4	3,306E-5	0,09063	11,56	8,474E-5	0,8624	5,52E-3
	-0,3	1,798E-5	0,1377	11,53	7,263E-5	0,8754	6,09E-3
	-0,2	7,198E-6	0,1428	11,54	6,426E-5	0,8863	5,16E-3
	-0,1	2,563E-6	0,1089	11,51	5,894E-5	0,8928	5,11E-3
	0	9,012E-6	0,3737	27,94	5,392E-5	0,8756	1,73E-3
	0,1	2,594E-6	2,987E-12	11,53	5,367E-5	0,9016	5,08E-3
	0,2	6,748E-6	0,3844	27,71	5,157E-5	0,8767	1,32E-3
	0,3	2,968E-6	3,059E-7	11,52	5,086E-5	0,9051	5,18E-3
	0,4	1,444E-5	0,1724	27,43	4,682E-5	0,8795	1,51E-3
	0,6	1,316E-5	0,1733	27,37	4,157E-5	0,8769	1,46E-3
	0,8	1,38E-5	0,05634	27,16	3,682E-5	0,8733	1,84E-3
	1,0	1,54E-5	0,01733	27,19	3,181E-5	0,878	2,00E-3
	1,2	1,817E-5	0,02549	27,13	2,914E-5	0,8771	1,82E-3
	1,4	0,0001312	0,03852	27,32	2,416E-5	0,8849	2,08E-3
	1,6	0,0001125	0,02486	27,6	1,696E-5	0,9118	5,14E-3
1,8	3,298E-5	0,0585	27,69	1,165E-5	0,9223	2,02E-3	
2,0	0,0001098	0,03632	27,8	1,178E-5	0,924	4,27E-3	

Tabla 104. Resultados obtenidos con la quinta modelación de la aleación Ti30Ta.



# CAPÍTULO 4



Comportamiento de la corrosión de diferentes aleaciones de titanio y tantalio en contacto con fluidos fisiológicos.

# CAPÍTULO 4

## Conclusiones

### 4.1. Metalografía

La técnica empleada en esta tesis para realizar la investigación metalográfica es la microscopía óptica.

El Titanio en estado puro, a temperatura ambiente, presenta una estructura cristalina hexagonal compacta (fase  $\alpha$ ), que sufre una transformación alotrópica a 882°C, pasando a una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (fase  $\beta$ ). Según la capacidad de los aleantes de estabilizar la fase  $\alpha$  o  $\beta$ , se definen tres tipos de aleaciones de titanio: las aleaciones de tipo  $\alpha$ , aleaciones de tipo  $\alpha/\beta$  y aleaciones de tipo  $\beta$ .

Existen tres fases fuera del equilibrio sólido en las aleaciones Ti-Ta denominadas fases martensitas  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  y fase metaestable  $\beta$  [145-149].

Las fases sólidas cristalinas del tantalio son la fase  $\alpha$  con una estructura cúbica centrada en el cuerpo, y la fase  $\beta$  con estructura tetragonal. La fase  $\beta$  es metaestable y se convierte en la fase  $\alpha$  al calentarse a 750-775°C.

El tantalio es un estabilizador de la fase  $\beta$  del titanio isomorfo. Los elementos  $\beta$ -estabilizadores permiten que la fase  $\beta$  sea estable a temperaturas menores a la  $\beta$ -transus.

El diagrama de equilibrio del titanio con un metal estabilizador de la fase  $\beta$ , es como se muestra en la Figura 4.1.

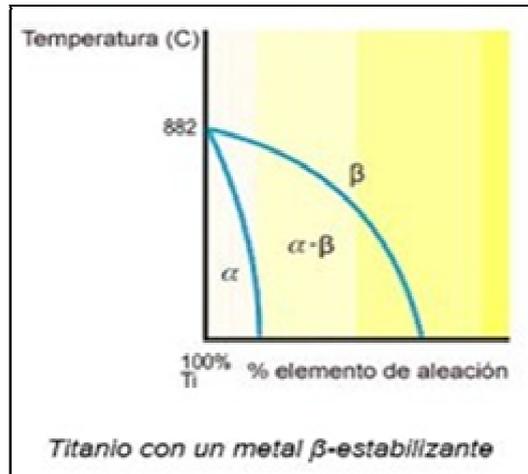


Figura 267. Diagrama de equilibrio del titanio con  $\beta$ -estabilizante.

Cuanta mayor cantidad de elemento  $\beta$ -estabilizante, este caso corresponde al tantalio, mayor proporción de fase  $\beta$  se tiene en la aleación para una misma temperatura.

Los resultados de la metalografía para las tres aleaciones se muestran en el apartado 3.2. Se observa que las aleaciones estudiadas tienen una microestructura dúplex  $\alpha+\beta$  que consta de una estructura equiaxial primaria  $\alpha$  (fase clara) en una matriz de transformación  $\beta$  (fase oscura). Con el aumento del contenido en tantalio, se observa un pequeño aumento de la fracción de volumen de la fase  $\beta$  (fase oscura).

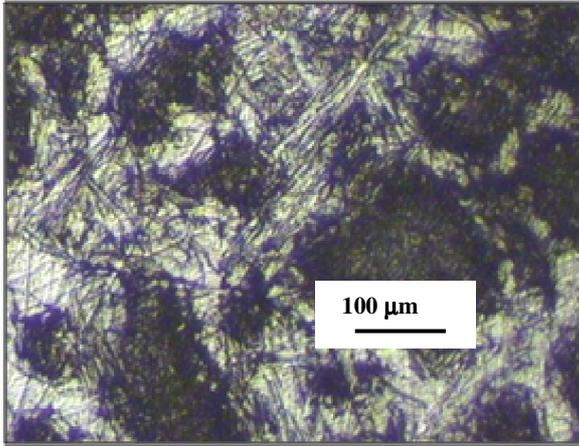


Figura 268. Ti5Ta, ataque de 15seg. Aumento x600.

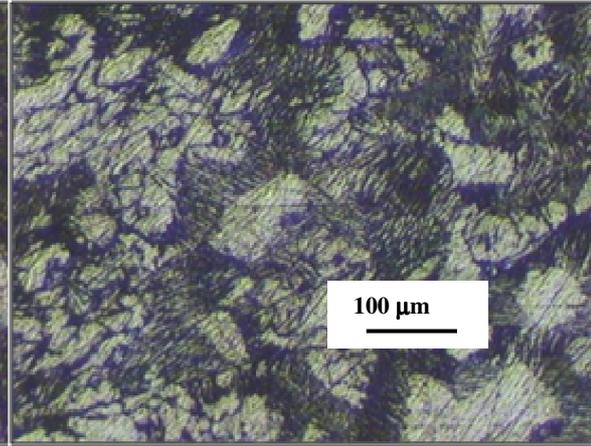


Figura 269. Ti15Ta, ataque de 15seg. Aumento x600.

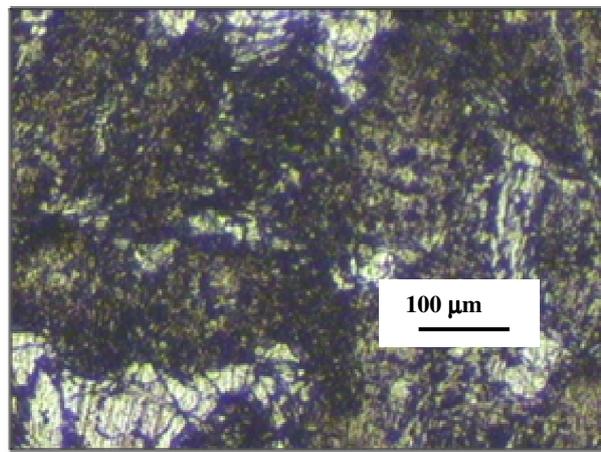


Figura 270. Ti25Ta, ataque de 15seg. Aumento x600.

## 4.2. Microdureza

El ensayo de microdureza tiene especial interés, ya que proporciona valiosa información de las fases constituyentes del material.

La elevada reactividad del titanio y su acusada afinidad por el oxígeno hacen que las muestras se cubran de una finísima película de óxido a la temperatura ambiente, lo mismo ocurre con el tantalio, formándose  $TiO_2$  y  $Ta_2O_5$ . Se trata de una capa pasiva que proporciona resistencia a la corrosión.

Por lo tanto, las superficies tienen diferentes características que el resto de la masa metálica, pudiendo presentarse una microdureza superficial y una másica.

Con los resultados obtenidos para cada una de las cargas, mostrados en el apartado 3.4, se calcula el valor medio, se observa que existen valores que difieren bastante unos de otros, siendo la causa la existencia de dos fases del material, una blanda y otra dura.

Probeta	Microdureza HV						
	200g	100g	50g	25g	10g	5g	3g
Ti5Ta	136,18	129,12	136,13	142,55	166,80	197,05	163,60
				123,50		150,20	
Ti15Ta	134,73	145,68	148,68	160,63	170,00	175,97	175,30
				148,33		147,27	
Ti25Ta	202,35	249,30	248,45	231,16	250,25	208,28	179,63
		209,58					

Tabla 105. Durezas medias para las tres aleaciones sin tratamiento.

Probeta	Microdureza HV (Tratamiento NaOH)				
	10g	5g	2g	1g	0,5g
Ti5Ta	x	261,85	x	283,00	179,45
		166,50		157,90	113,13
Ti15Ta	x	241,53	x	237,25	178,27
		184,27		161,18	104,57
Ti25Ta	494,50	425,70	646,03	x	X
	250,72	280,87	425,97		

Tabla 106. Durezas medias para las tres aleaciones con tratamiento superficial.

En las probetas sin tratamiento superficial con NaOH 10M, para todas las cargas aplicadas, la dureza aumenta con el aumento en el contenido de tantalio en la aleación. En el caso en que han sido tratadas, en la aleación Ti15Ta la fase dura presenta menor dureza que para las demás aleaciones, mientras que en la fase blanda se cumple que está aumenta con el contenido en tantalio, excepto para la carga de 0,5g.

Tanto en las probetas que han sido sometidas a tratamiento superficial como las que no, con cargas pequeñas se pone de manifiesto la existencia clara de las dos fases cristalinas  $\alpha$  y  $\beta$ , siendo una blanda y otra dura. La dureza más alta, tanto para la fase blanda como para la fase dura, se obtiene para la aleación Ti25Ta, lo que demuestra un contenido alto de tantalio en las dos fases de la aleación. En las probetas que no han sido tratadas, para una misma aleación, la dureza aumenta a medida que disminuye la carga: la superficie de la aleación está cubierta con una capa pasiva, dura, de óxido de titanio y tantalio. Para las últimas cargas, 3g y 5g, se observa una disminución de la dureza debido posiblemente a la porosidad exterior inherente de la capa pasiva.

Cargas		Determinación de la fase blanda y la fase dura					
		Ti5Ta		Ti15Ta		Ti25Ta	
		Dureza (HV)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Dureza (HV)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Dureza (HV)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )
200g		136,18	7,45	134,73	7,49	202,35	6,12
100g	Fase dura	129,12	5,41	145,68	5,10	258,60	3,83
	Fase Blanda					196,60	4,39
50g	Fase dura	136,13	3,73	148,68	3,57	256,70	2,71
	Fase Blanda					168,30	3,35
25g	Fase dura	147,10	2,54	168,90	2,37	233,32	2,01
	Fase Blanda	116,30	2,85	143,80	2,56	181,00	2,29
10g	Fase dura	173,30	1,48	175,10	1,47	256,20	1,22
	Fase Blanda	144,70	1,52	144,70	1,62	197,80	1,38
5g	Fase dura	210,30	0,95	181,20	1,02	215,10	0,94
	Fase Blanda	155,60	1,10	135,10	1,18	185,10	1,01
3g	Fase dura	167,50	0,82	180,10	0,79	198,90	0,76
	Fase Blanda	143,50	0,89	141,00	0,89	118,70	0,98

Tabla 107. Microdurezas para la determinación de la fase blanda y dura sin tratamiento con NaOH 10M.

Se pueden representar las aleaciones como se muestra en la Figura 271.

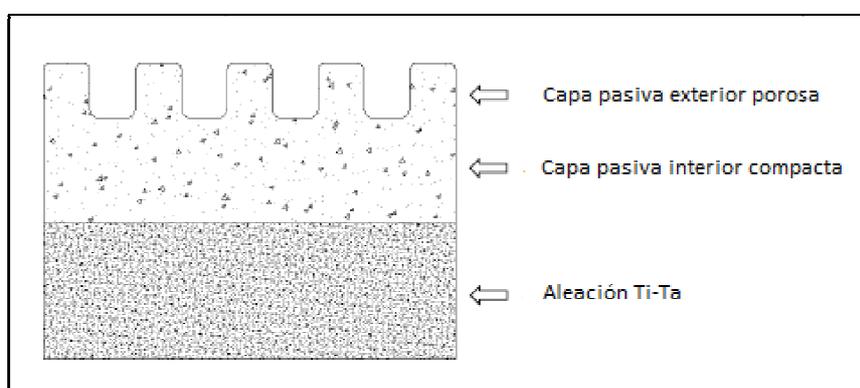


Figura 271. Representación de las capas de las aleaciones.

Los espesores aproximados de la capa de óxido de Ti y Ta, y de la capa porosa exterior son las siguientes:

Espesores de la capa pasiva de óxido de Ti y Ta para probetas sin tratamiento con NaOH		
Aleación	Capa porosa exterior ( $\mu\text{m}$ )	Capa interior ( $\mu\text{m}$ )
Ti5Ta	0,9	De 0,9 a 2
Ti15Ta	0,9 ~1,2	De 1,2 a 2,5
Ti25Ta	1	De 1 a 4

Tabla 108. Espesores de las capas para probetas sin tratamiento con NaOH.

En la tabla mostrada a continuación se muestran las durezas máximas y mínimas de cada una de las capas mencionadas, es decir, las durezas correspondientes a la fase blanda y la fase dura, así como de la aleación.

Microdurezas de las diferentes capas de las tres aleaciones sin tratamiento con NaOH				
Aleación	Capa pasiva		Aleación Ti-Ta	
	Fase dura	Fase blanda	Fase dura	Fase blanda
Ti5Ta	210,30	144,70	147,10	116,30
Ti15Ta	181,20	144,70	160,63	134,73
Ti25Ta	258,60	168,30	249,30	196,60

Tabla 109. Microdurezas de las diferentes capas de las tres aleaciones estudiadas con tratamiento NaOH.

En definitiva, en contacto con el aire el titanio y el tantalio reaccionan formando una capa superficial, esta capa es muy compacta en contacto con el metal y bastante porosa en el exterior, confiriendo a la aleación una mayor dureza superficial.

Cargas		Determinación de la fase blanda y la fase dura					
		Ti5Ta		Ti15Ta		Ti25Ta	
		Dureza (HV)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Dureza (HV)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Dureza (HV)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )
10g	Fase dura					494,50	0,87
	Fase Blanda					236,70	1,26
5g	Fase dura	317,70	0,77	260,20	0,85	547,60	0,59
	Fase Blanda	164,20	1,07	173,70	1,04	224,10	0,92
2g	Fase dura					794,20	0,31
	Fase Blanda					376,70	0,45
1g	Fase dura	331,10	0,34	258,90	0,38		
	Fase Blanda	106,70	0,60	151,60	0,50		
0,5g	Fase dura	218,90	0,29	181,00	0,32		
	Fase Blanda	91,10	0,46	94,20	0,45		

Tabla 110. Microdurezas para la determinación de la fase blanda y dura con tratamiento con NaOH 10M.

Para las tres aleaciones se observa una dureza mayor cuando éstas han sido tratadas con NaOH 10M con respecto a las probetas que no han sido tratadas, la capa superficial formada es más dura, lo cual es favorable para evitar efectos provocados por la fricción.

Por un lado se encuentra los óxidos de Ti y Ta con dureza muy parecida a la muestra sin tratamiento y por otro lado se observa la presencia de titanato de sodio y tantalato de sodio, más duro.

Si un material artificial tiene un grupo funcional que puede ser un eficaz localizador de núcleos de apatita en su superficie, entonces éstos se crearán de forma efectiva. Los grupos abundantes Ti-OH y Ta-OH son eficaces en la nucleación de la apatita.

La capa estable de  $TiO_2$  reacciona con la solución de NaOH para formar un estrato de titanato de sodio, al igual que reacciona la capa de óxido de tantalio pasiva ( $Ta_2O_5$ ) con NaOH y se forma tantalato de sodio amorfo [150, 151, 152].

El proceso de formación de la apatita en la superficie del implante, cuando se encuentra en el cuerpo humano, se produce siguiendo el proceso que se describe a continuación:

- Se forman grupos Ti-OH y Ta-OH en la superficie del metal mediante el intercambio de iones  $Na^+$  del titanato de sodio y tantalato de sodio amorfo con iones  $H_3O^+$  del fluido corporal.
- El Ti-OH y Ta-OH se combina con pequeñas cantidades de iones  $Ca^{2+}$  para formar una especie de titanato de calcio y tantalato de calcio.
- El titanato de calcio y tantalato de calcio formado se combinan con iones fosfato.
- Gran cantidad de iones  $Ca^{2+}$  y de iones fosfato que son posteriormente absorbidos son combinados para construir la capa de apatita [153,154].

En la siguiente Figura se observa el modelo de superficie para probetas de Ti tratadas con NaOH.

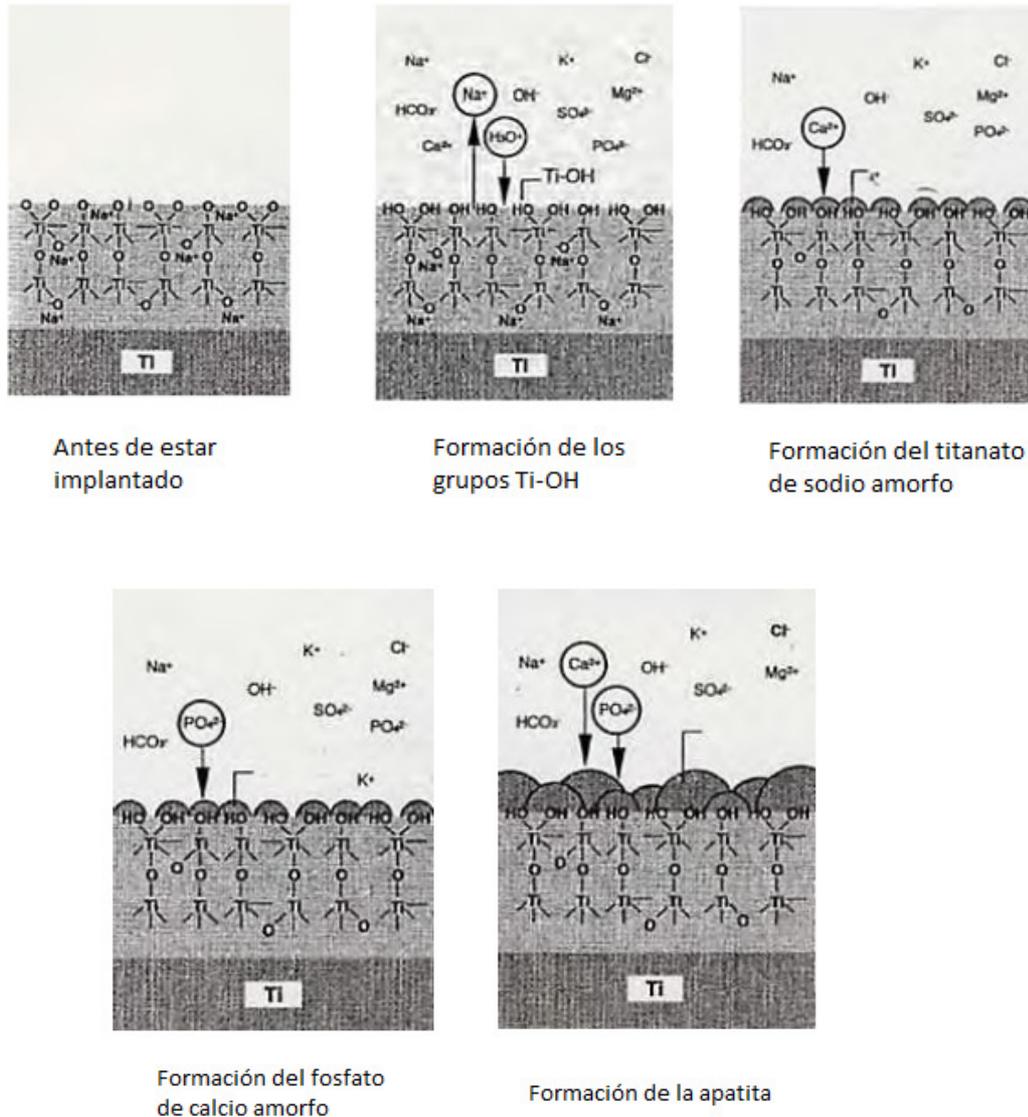


Figura 272. Modelo de superficie para probetas de Ti tratadas con NaOH.

La superficie de las probetas tratadas con NaOH se recubre de una capa amorfa de titanato de sodio y tantalato de sodio, además de una pequeña porción de óxidos de Ti y Ta. La presencia de estas dos fases, una blanda y la otra dura, se ha puesto de manifiesto también en los ensayos de microdureza. Estudios previos han demostrado que la fase blanda son los óxidos y la fase dura la que contiene sodio.

La capa pasiva formada tiene una capa porosa exterior de menos espesor que la capa interior compacta, como en el caso de las probetas sin tratamiento. No es posible determinar el espesor de la capa pasiva compacta por emplearse valores de carga para el ensayo pequeños, de manera que los espesores del indentado alcanzan como máximo 1,07 $\mu\text{m}$  para Ti5Ta, 1,04 $\mu\text{m}$  para Ti15Ta y 1,26 $\mu\text{m}$  para Ti25Ta.

Las durezas para las aleaciones son las que se muestran en la tabla siguiente. Con el tratamiento con NaOH se consigue una mayor dureza superficial en la capa pasiva.

Microdurezas de las diferentes capas de las tres aleaciones con tratamiento con NaOH				
	Capa pasiva		Aleación Ti-Ta	
	Fase dura	Fase blanda	Fase dura	Fase blanda
Ti5Ta	331,10	164,20	147,10	116,30
Ti15Ta	260,20	173,70	160,63	134,73
Ti25Ta	547,60	224,10	249,30	196,60

Tabla 111. Microdurezas de las diferentes capas de las tres aleaciones con tratamiento con NaOH.

### 4.3. Ensayos electroquímicos

#### 4.3.1 Potencial de corrosión

Estos ensayos se realizan tanto para las probetas sin tratar, como cuando han sido tratadas con NaOH 10M y, en ambos casos a temperatura ambiente y a 40°C para simular el estado febril en personas con prótesis de este tipo.

Tabla resumen Ti5Ta							
Sin tratamiento		Con tratamiento NaOH		Sin tratamiento a 40 °C		Con tratamiento a 40 °C	
Pot. Inicial (mv)	Pot. Final (mV)	Pot. Inicial (mv)	Pot. Final (mV)	Pot. Inicial (mv)	Pot. Final (mV)	Pot. Inicial (mv)	Pot. Final (mV)
-512,67	-23,67	11,00	55,00	-114,00	598,00	-87,00	9,00

Tabla 112. Tabla resumen del ensayo de corrosión de Ti5Ta para las cuatro condiciones estudiadas durante 24 horas.

Tabla resumen Ti15Ta							
Sin tratamiento		Con tratamiento NaOH		Sin tratamiento a 40 °C		Con tratamiento a 40 °C	
Pot. Inicial (mv)	Pot.-Final (mV)	Pot. Inicial (mv)	Pot.-Final (mV)	Pot. Inicial (mv)	Pot.-Final (mV)	Pot. Inicial (mv)	Pot.-Final (mV)
-247,00	-60,00	139,00	6,00	-556,00	-10,00	-83,00	46,00

Tabla 113. Tabla resumen del ensayo de corrosión de Ti15Ta para las cuatro condiciones estudiadas durante 24 horas.

Tabla resumen Ti25Ta							
Sin tratamiento		Con tratamiento NaOH		Sin tratamiento a 40 °C		Con tratamiento a 40 °C	
Pot. Inicial (mv)	Pot.-Final (mV)	Pot. Inicial (mv)	Pot.-Final (mV)	Pot. Inicial (mv)	Pot.-Final (mV)	Pot. Inicial (mv)	Pot.-Final (mV)
-283,33	-15,33	-49,00	-12,00	-266,00	81,00	-54,00	93,00

Tabla 114. Tabla resumen del ensayo de corrosión de Ti25Ta para las cuatro condiciones estudiadas durante 24 horas.

Según los valores del potencial de corrosión presentados en las tablas anteriores se puede observar que:

- Después de la inmersión en disolución Ringer, el valor del potencial aumenta mucho en las tres primeras horas, pasando posteriormente a aumentar muy poco, ocurriendo esto en todas las muestras estudiadas. Esto demuestra que la capa pasiva se va formando, se consolida y su espesor aumenta. El potencial aumenta hasta alcanzar un valor constante.
- Para algunas de las muestras, la variación del potencial con el tiempo presenta algunos tramos en donde el potencial disminuye. El desplazamiento del potencial hacia valores más negativos se puede explicar por la rotura de la capa de óxido formada sobre la superficie del material al interactuar con el medio fisiológico simulado. El posterior desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores más positivos, demuestra la reformación de la capa y su aumento de espesor.
- La mejor resistencia frente a la corrosión la tiene la aleación Ti25Ta que ha sido tratada con NaOH. La película que se forma en la superficie está formada por óxidos de titanio, óxidos de tantalio, titanato de sodio y tantalato de sodio, ofreciendo un mejor resultado en la resistencia a la corrosión, cuanto mayor es la cantidad de tantalio[155].

- El pasivado en NaOH aumenta la resistencia a la corrosión para todas las muestras, indiferente del tipo de aleación y la temperatura del ensayo.
- A 40°C la velocidad de corrosión es más baja debido a que a esta temperatura la capa de óxido formada sobre la superficie del material es más gruesa o más compacta, protegiendo de una manera más efectiva al material de los efectos de la corrosión.

De las aleaciones de Ti-Ta se espera que lleguen a ser un buen candidato para aplicaciones protésicas. Éstas, actualmente emplean el titanio comercialmente puro, o las aleaciones Ti-6Al-4V o Ti-6Al-7Nb. En los estudios de aleaciones Ti-Ta se observan comportamientos pasivos, la película de  $Ti_2O$  es reforzada con  $Ta_2O_5$ , resultando una mejora en la resistencia a la corrosión de las aleaciones Ti-Ta cuando mayor contenido en tantalio. Todas las aleaciones Ti-Ta estudiadas, al igual que el titanio comercialmente puro, no presentan carácter citotóxico. Por último cabe destacar que la estructura cristalina muestra poca influencia en la resistencia a la corrosión de las aleaciones Ti-Ta estudiadas.

En definitiva, empleando las aleaciones de Ti-Ta se consigue una excelente resistencia a la corrosión y biocompatibilidad, mejores o similares al titanio comercialmente puro y la aleación Ti-6Al-4V, lo que sugiere un futuro prometedor para aplicaciones biomédicas [155].

## **4.3.2 EIS**

### **4.3.2.1 Estabilidad y corrosión del titanio**

El titanio no es un metal noble, sin embargo muestra un alto potencial de electrodo, gracias a la capa pasiva de óxido que hemos visto que se forma en su superficie. La gran estabilidad que posee este recubrimiento, protege al metal de deterioros adicionales. Por lo tanto, es este fenómeno de pasivación producido por la capa de óxido, el que hace que el titanio tenga un comportamiento tan bueno en presencia de agua, como señalan varios autores [156][157].

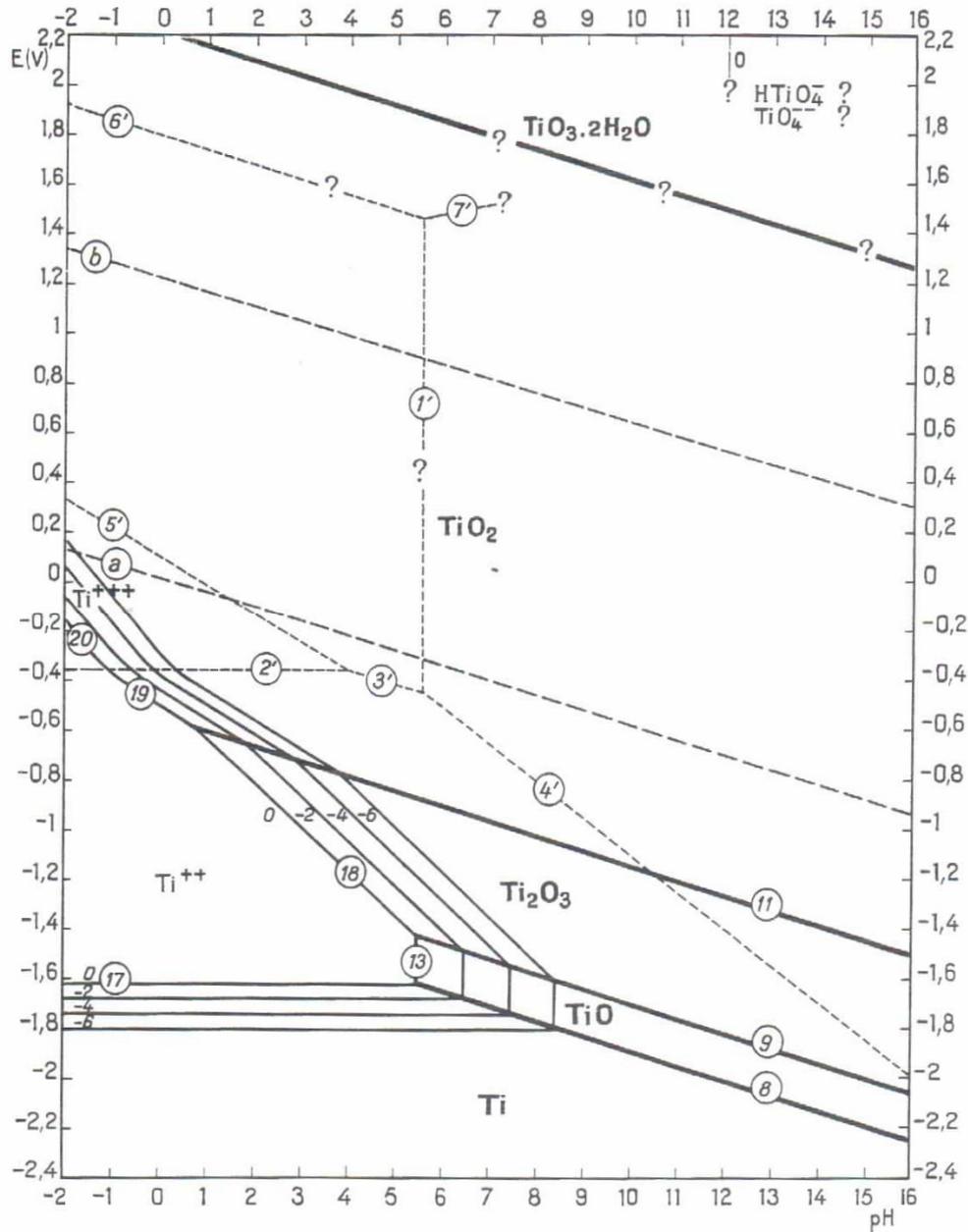


Figura 273. Diagrama de equilibrio potencial-pH para el sistema titanio-agua a 25°C.

La Figura anterior nos muestra el dominio de estabilidad del  $TiO_2$  (rutilo), mostrándonos que el  $TiO_2 \cdot H_2O$  se encuentra dentro del dominio de estabilidad del agua [73]. El óxido tetravalente es por tanto, termodinámicamente estable en presencia de agua o soluciones acuosas. El rutilo, que es la forma menos energética de este óxido tetravalente (-212.330 calorías en forma de rutilo y -196.300 calorías para el  $TiO_2 \cdot H_2O$ ), es el óxido más estable del titanio tetravalente.

### 4.3.2.2 Estabilidad y corrosión del tantalio

Para todo el rango de pH, el tantalio muestra que tiende a recubrirse por sí mismo de una capa de óxido, por lo tanto su comportamiento en presencia de agua o de alguna solución acuosa dependerá del comportamiento de esta capa. Dependiendo de la calidad de esta capa, entendiendo calidad por grado de compactado, impermeabilidad, continuidad eléctrica, etc, y de su estabilidad o inestabilidad termodinámica con el medio que la rodea, puede hacer que el tantalio se corroa o no.

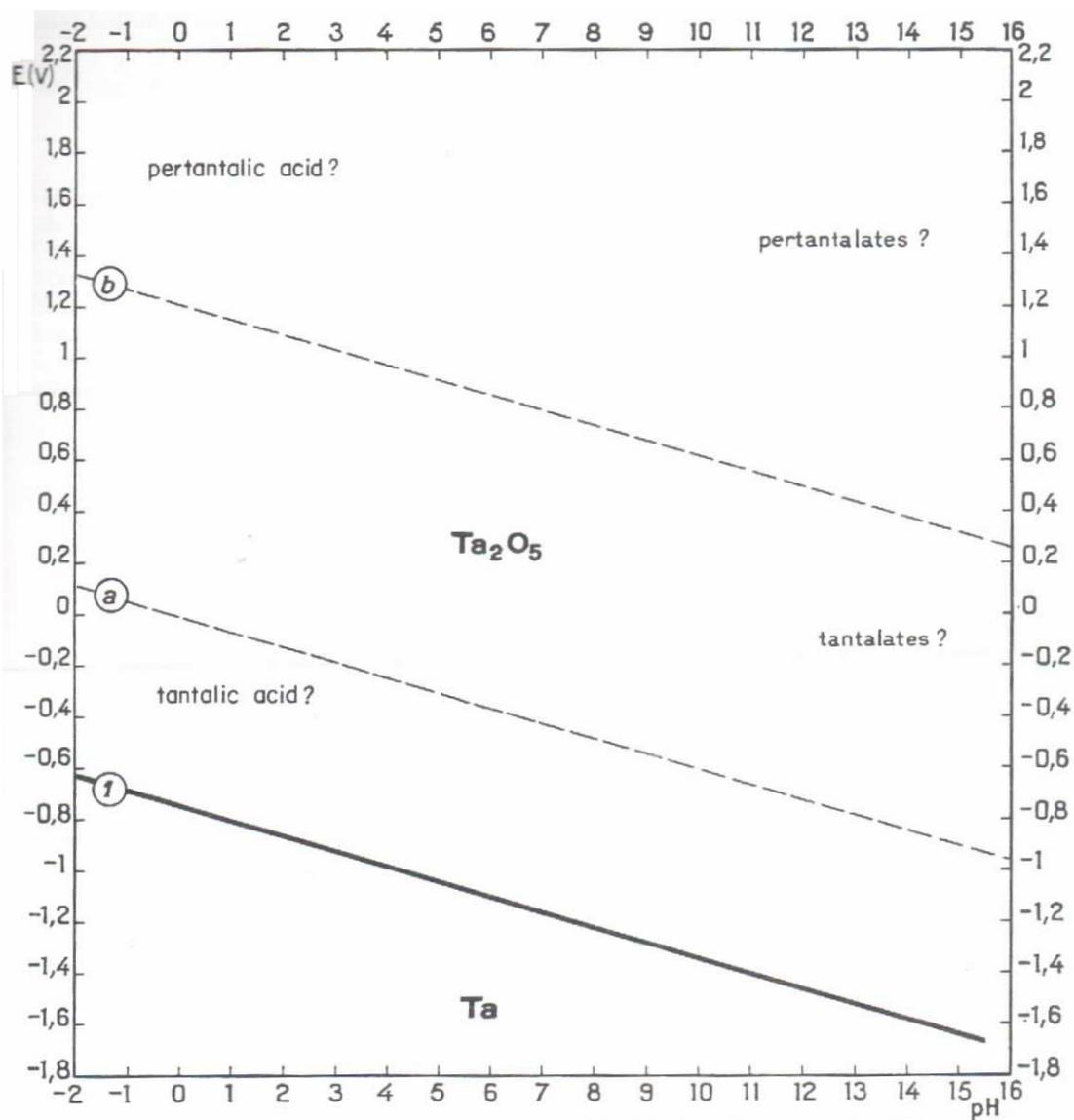


Figura 274. Diagrama de equilibrio potencial-pH para el sistema tantalio-agua a 25°C.

En la Figura anterior [73], se muestra que la región inmune se corresponde con el dominio de estabilidad del tantalio metálico, mientras que la zona de pasivación se corresponde con el dominio de estabilidad del  $Ta_2O_5$ .

#### **4.3.2.3 Comparación de los espectros de las aleaciones de titanio para diferentes potenciales**

De los diagramas de bode del módulo de la impedancia podemos obtener a frecuencias altas el valor de la resistencia óhmica de la disolución Ringer empleada. A frecuencias intermedias, se aprecia para todos los potenciales una recta con una pendiente aproximada de -1, indicándonos la capacidad protectora de la capa de óxidos formada sobre la superficie.

Por otro lado, a frecuencias bajas el valor de la impedancia obtenido, se corresponde con la resistencia a corroerse del material.

De los diagramas de bode de la fase, obtenemos un máximo. Cuanto mayor sea este valor, mayor es el grado de protección ofrecido por la capa de óxido formada. A todos los valores de potencial se observa que el mejor comportamiento lo presenta la aleación Ti30Ta, de donde se concluye que a medida que aumenta la cantidad de tantalio de la aleación, mayor es la resistencia frente a la corrosión, puesto que el tantalio está caracterizado por una alta estabilidad y los óxidos producidos en su superficie presentan una alta calidad.

### **4.4. Ensayo de flexión**

Mediante el ensayo de flexión en tres puntos se consigue determinar el módulo de elasticidad de manera más exacta, si bien, el error producido es bastante significativo al trabajar con probetas de tan reducidas dimensiones.

El módulo de Young y las propiedades mecánicas de las aleaciones Ti-Ta dependen en gran medida del contenido en tantalio, teniendo este tipo de aleaciones módulos de Young mucho más bajos que el Ti Cp [33], el cual es de 110GPa.

Los materiales empleados en implantes, deben presentar características mecánicas parecidas a las del hueso, a fin de que las cargas transmitidas sean compartidas por el implante y el hueso, asegurándose un buen contacto entre las dos. Cuanto mejor sea la osteointegración entre hueso e implante mayor carga mecánica recibirá el hueso a través del implante. De esta manera no quedará en desuso el hueso, produciéndose la degradación de éste y consecuentemente, un aflojamiento de la prótesis.

En cuanto al módulo elástico, las aleaciones Ti-Ta, en comparación con otras aleaciones utilizadas hasta ahora para implantes, presentan un módulo de elasticidad más próximo al del hueso cortical que se encuentra entre 10 y 15 GPa, por lo que este material resulta idóneo para ser implantado.

	Módulo (GPa)
Co-Cr-Mo	220
Titanio	110
Ti-6Al-4V	124
Ti-6Al-7Nb	114
Ti5Ta	93
Ti15Ta	85
Ti25Ta	77
Hueso cortical	10-15

Tabla 115. Módulo elástico de algunos biomateriales.

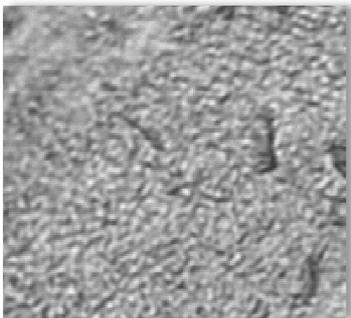
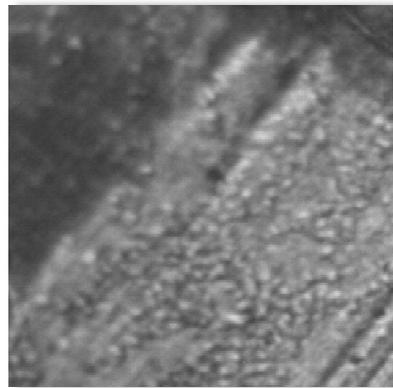
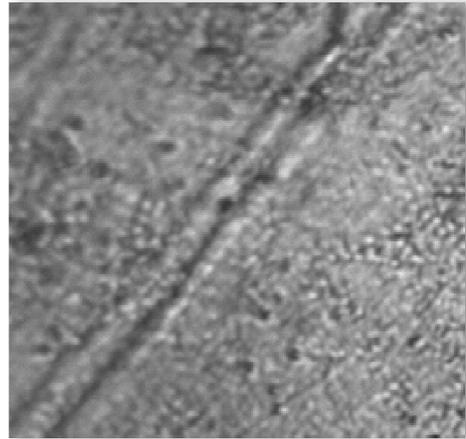
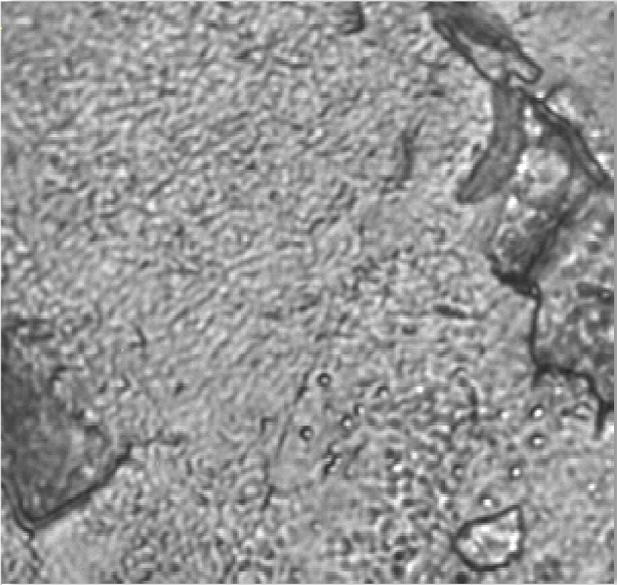
#### 4.5. Líneas futuras de investigación

A raíz del trabajo de investigación llevado a cabo en esta tesis doctoral, se establecen las siguientes líneas futuras de trabajo:

1. Debido al buen comportamiento dinámico de estas aleaciones, el siguiente paso podría ser el diseño de alguna prótesis y realizar un estudio de su biointegración en un animal.
2. Estudio de muestras con un mayor contenido en tantalio.
3. Estudio de la corrosión en una disolución con flúor a fin de simular la cavidad bucal en presencia de algún producto dentífrico..



# Bibliografía



Comportamiento de la corrosión de diferentes aleaciones de titanio y tantalio en contacto con fluidos fisiológicos.

## Bibliografía

- [1] Real Academia Española. *Diccionario de la lengua española*. 22<sup>a</sup> Edición. Madrid: Espasa Calpé, S.A., 2001.
- [2] Serrano, Concepción. Biomateriales: Biología y Química en el diseño de tejidos artificiales. (CSIC) 2011.
- [3] *Orthopediclaw*. <http://www.orthopediclaw.com/>.
- [4] Finch, Jackeline. The ancient origins of prosthetic medicine. *The Lancet* 377, n° 9765 (2011): 548-549.
- [5] BBC. <http://www.bbc.co.uk>.
- [6] Ratner, B.D. *Biomaterial Science: An Introduction to Materials in Medicine*. Elsevier Inc., 2004.
- [7] *Elisava.net*. [http://tdd.elisava.net/coleccion/20/gil\\_ginebra\\_planell-es](http://tdd.elisava.net/coleccion/20/gil_ginebra_planell-es).
- [8] Williams, David Franklyn. *Definitions in biomaterials: Proceeding of a consensus conference of the European Society for Biomaterials*. Elsevier, 1987.
- [9] Williams, David Franklyn. *The Williams Dictionary of Biomaterials*. UK University Press, 1999.
- [10] Williams, David Franklyn. *Biomaterials*. 30 (2009): 5897-5909.
- [11] Cameron L., John R., Skofronick J.G. *Medical Physics*. John Wiley & Son, 1978.
- [12] Werner C., Maitz M.F., Mater J. Current strategies towards hemocompatible coatings. *Material Chemistry and Physics* (Elsevier), n° 17 (2007): 3376-3387.
- [13] Tamura Y., Yokoyama A., Watari F. Internal diffusion of micro/nanoparticles inside body. *Dental materials*, 2002: 355-357.
- [14] Paschoal A. L., Vanancio E. C., Franceschini Canale L. C. *The International Journal of Artificial Organs* 27 (2005): 461.

- [15] Norlin A., Pan J., Leygraf C. Investigation of electrochemical behavior of stimulation/sensing materials for pacemaker electrode applications. *Journal of the Electrochemical Society* 152 (2005): 7.
- [16] Cyster L., Grant D., Praker K. The effect of surface chemistry and structure of titanium nitride (TiNi) films on primary hippocampal cells. *Biomolecular Engineering* 19 (2002): 171-175.
- [17] DF., Williams. On the mechanisms of biocompatibility. *Biomaterials* 29 (2008): 2941–2953.
- [18] Bombac D, Brojan M, Fajfar P, Kosel F, Turk R. Review of materials in medical applications. *Materials and Geoenvironment (RMZ)* 54 (2007): 471-499.
- [19] T., Hanawa. Recent development of new alloys for biomedical use. *Materials Science Forum* (Trans Tech Publications) 512 (2006): 243-248.
- [20] Yamazoe J, Nakagawa M, Matono Y, Takeuki A. The development of Ti alloys for dental implant with high corrosion resistance and mechanical strength. *Dental Materials Journal* 26 (2007): 260-267.
- [21] Zhou YL, Niinomi M. Ti–25Ta alloy with the best mechanical compatibility in Ti–Ta alloys for biomedical applications. *Journal of Material Science* 29 (2009): 1061-1065.
- [22] Zhou YL, Niinomi M, Akahori T, Fukui H. Development of Ti-30 mass % Ta alloy for biomedical applications. *Materials Science Forum*, 2005: 475-479; 2309-2312.
- [23] Zhou YL, Niinomi M. Microstructures and mechanical properties of Ti–50 mass% Ta alloy for biomedical application. *Journal of Alloys and Compounds* (Elsevier), 2008: 466; 535-542.
- [24] Kuroda D, Niinomi M, Morinaga M, Kato Y, Yashiro T. Design and mechanical properties of new  $\beta$  type titanium alloys for implant materials. *Journal of Materials Science* , 1998: 243; 244-249.
- [25] Yao Q, Sun J, Xing H, Guo W. Influence of Nb and Mo contents on phase stability and elastic property of b-type Ti–X alloys. *The Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 17 (2007): 1417-1421.
- [26] Zhou YL, Niinomi M, Akahori T. Changes in mechanical properties of Ti alloys in relation to alloying additions of Ta and Hf. *Journal of Materials Science* , 2008: 483-484.
- [27] Jablovkov VR., Nutt MJ., Richelsoph ME., Freese HL. The application of Ti-15Mo beta titanium alloy in high strength structural orthopaedic applications. *Journal of ASTM International* 2 (2005): 491-508.
- [28] Ho WF, Chen WK, Wu SC, Hsu HC. Structure, mechanical properties, and grindability of dental Ti–Zr alloys. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 19 (2008): 3179-3186.
- [29] Kim TI, Han JH, Lee IS, Lee KH, Shin MC, Choi BB. New titanium alloys for biomaterials: a study of mechanical and corrosion properties and cytotoxicity. *J.Biomedical Materials Research* 7 (1997): 253-263.

- [30] Eisenbarth E, Velten D, Müller M, Thull R, Breme J. Biocompatibility of beta-stabilizing elements of titanium alloys. *Biomaterials* 25 (2004): 5705-5713.
- [31] W., Braemer. Biocompatibility of dental alloys. *Advanced Engineering Materials* 3 (2001): 753-761.
- [32] M., Niinomi. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 1 (2008): 30-42.
- [33] Zhou YL, Niinomi M, Akahori T. Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti-Ta alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering*, 2004: 371.
- [34] Viladot, A. *Lecciones básicas de biomecánica del aparato locomotor*. Springer, 2000.
- [35] Abraham, G.A. La ciencia y la ingeniería de los biomateriales. *Ciencia Hoy* 9, nº 49 (1998).
- [36] *Revista española de cardiología* 60, nº 9 (2007): 969.
- [37] Zimmer. <http://www.zimmer.com>.
- [38] L. Le Guéhennec, A. Soueidan, P. Layrolle, Y. Amouriq. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. *Dental Materials* (Elsevier), nº 23 (2007): 844-854.
- [39] G.González. Tratamientos superficiales para mejorar los biomateriales metálicos. *XIII Congreso venezolano de microscopía y microanálisis*, 1998.
- [40] Learmonth, I.D. Biocompatibility: a biomechanical and biological concept in total hip replacement. *Journal of The Royal Colleges of Surgeons of Edinburgh and Ireland* 1, nº 1 (2003): 1-8.
- [41] J., Charnley. Fracture of femoral prostheses in total hip replacement. A critical study. *Clinical Orthopaedics and Related Research* , nº 111 (1975): 115-120.
- [42] I., Gotman. Characteristics of metals used in implants. *Journal of Endourology* 11, nº 6 (1997): 383-389.
- [43] Thierry B, Tabrizian M. Biocompatibility and biostability of metallic endovascular implants: state of the art and perspectives. *Journal of Endovascular Therapy* 10, nº 4 (2003): 807-824.
- [44] Steinemann, S.G. *Evaluation of Biomaterials*. Wiley & Son, 1980.
- [45] Arimichi Morita, Hisao Fukui, Hideaki Tadano, Shizuo Hayashi, Jiro Hasegawa, Mitsuo Niinomi. Alloying titanium and tantalum by cold crucible levitation melting (CCLM) furnace. *Materials Science and Engineering* (Elsevier), nº 280 (2000): 208-213.
- [46] F. J. Gil, M.P.Ginebra, J. A. Planell. Biomateriales. *Temas de disseny*, nº 20 (2002).
- [47] *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. Madrid: Mc Graw-Hill, 1993.

- [48] Saykaya M., Aksay IA. Nacre of abalone shell. A natural functional monolaminar ceramic-polymer composite material in structure cellular. Synthesis and assembly of biopolymers. (Springer) 1992.
- [49] Ratner, B.D. A perspective in titanium biocompatibility. En *Titanium in medicine: material science, surface science, engineering, biological responses, and medical applications*, de Donald Maxwell Brunette, 1-12. Springer, 2001.
- [50] T. R. Cuadrado, G. A. Abraham. Propiedades Mecánicas de Biomateriales. En *Biomateriales*, de Salvador de Aza, Julio San Román Roberto Sastre. Faenza Editrice Ibérica S.L., 2004.
- [51] *High performance biomaterials: a comprehensive guide to medical and pharmaceutical applications*. Michael Szycher Tecnomicy Publishing CO, 1991.
- [52] Shaskefford, JF. *Introduction to materials science for engineers*. Macmillan Pub. Co., 1992.
- [53] RJ., Young. *Introduction to Polymers. Semy-Cristalline polymers*. Chapman and Hall, 1986.
- [54] SH., Teoh. Failure of biomaterials in compressive structural integrity. En *Introduction of Biomaterials Engineering Vol 9*. Elsevier, 2003.
- [55] A.B. Martínez, J. Arnau, M. Sanchez, M. Diaz. Impacto de plásticos. *CIT Información Tecnológica* 5, nº 6 (1994).
- [56] Yakamoto A., Honna R., Sumita M. Cytotoxicity evaluation of 43 metal salts using murine fibroblast and osteoblastic cells. *Journal of Biomedical Material Research*, 1998: 331-34.
- [57] Fujibayashi S., Nakamura T., Nishiguchi S., Tamura J., Uchida M., Kim M., Kobuko T. *Journal of Biomedical Materials Research* 56, nº 2 (2001): 562.
- [58] Piazza S., Lo Biundo G., Romano M., Sunseri C., Di Quatro F. *Corrosion Science* (Elsevier), nº 40 (1987): 1087.
- [59] *Corrosion and its control. An introduction to the subject. 2nd Edition*. Houston: NACE International, 1995.
- [60] González Fernández, J.A. *Control de la corrosión: Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas*. Madrid: CSIC, 1989.
- [61] Avila Mendoza, J. *Más allá de la herrumbre II. La lucha contra la corrosión*. Fondo De Cultura Economica USA, 1989.
- [62] Comín, M. *Caracterización biomecánica del proceso de reparación de fracturas: Desarrollo y validación de un modelo evolutivo de callo de fractura*. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia., 2000.
- [63] Sun S. S., Ma H. L., Liu C. L., Huang C. H., Cheng C. K., Wei H. W. Difference in femoral head and neck material properties between osteoarthritis and osteoporosis. *Clinical Biomechanics* 23 (2008).
- [64] Allen M. R., Hogan H. A., Hobbs W. A., Koivuniemi A. S., Koivuniemi M. C., Burr D. B.,. Raloxifene enhances material-level mechanical properties of femoral cortical and trabecular bone. *Endocrinology* 148, nº 8 (2007): 3908-3913.

- [65] Aalto K., Holmström T., Karaharju E., Joukainen J., Paavolainen P., Slätis P. Fracture repair during external fixation. Torsion tests of rabbit osteotomies. *Acta Orthop Scand.* 58, nº 1 (1987): 66-70.
- [66] Papadopoulos, M.A. *Tratamiento ortodóncico en pacientes de clase II no colaboradores: principios y técnicas actuales.* Madrid: Elsevier España, 2007.
- [67] Misch, C.E. *Prótesis dental sobre implantes.* Madrid: Elsevier España, 2005.
- [68] Kierszenbaum, A.L. *Histología y biología celular. Introducción a la anatomía patológica.* Madrid: Elsevier España, 2008.
- [69] Weiss, C., Weiss, A. *Principles and practice of implant dentistry.* Mosby, 2001.
- [70] Raspall, G. *Cirugía maxilofacial: patología quirúrgica de la cara, boca, cabeza y cuello.* Madrid: Médica Panamericana, 2001.
- [71] Larsson, C., Thomsen, P., Aronsson, B., Rodahl, M., Lausmaa, J., Kasemo, B. Bone response to surface-modified titanium implants: studies in the early tissue response to machined and electropolished implants with different oxides thicknesses. *Biomaterials*, nº 17 (1996): 605-616.
- [72] Lausmaa, J., Aronsson, B., Ask, M., Rolander, U., Kasemo, B. Surface modification and analysis of Ti and Ti-6Al-4V implant materials. *Micron and Microscopica Acta* 21, nº 3 (1990): 189-190.
- [73] Pourbaix, Marcel. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. 72, 73, 87, 213. NACE International Cebelcor, 1974.
- [74] McGraw-Hill Interamericana de España, SL. [http://www.mcgraw-hill.es/bcv/tabla\\_periodica/element/elemento73.html](http://www.mcgraw-hill.es/bcv/tabla_periodica/element/elemento73.html).
- [75] G.A Macheras, D. Mpaltas, A. Kostakos. Acetabular bone response toporous tantalus. *Acta Orthopaedica et Traumatologica Hellenica*, 2002.
- [76] Osteonecrosis de cadera tallos de tantalio. *XXXI Congreso de la Sociedad de Traumatología y Cirugía Ortopédica de la Comunidad Autónoma Valenciana.* Benicarló, 2003.
- [77] WolframAlpha. <http://www.wolframalpha.com/>.
- [78] Pniok, Heinrich. *Das Periodensystem der chemischen Elemente als Bildersammlung.* www.pse-mendelejew.de.
- [79] Bobynd JD., Toh KK., Hacking SA., Tanzer M., Krygier JJ. Tissue response to porous tantalum acetabular cups; a canine model. *The journal of arthroplasty*, nº 14 (1999): 347-354.
- [80] Hironobu M, Yokoyama A, Watari F, Motohiro U, Kawasaki T. Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium. *Biomaterials*, nº 22 (2001): 1253-1262.
- [81] ASTM. Standard specification for unalloyed tantalum for surgical implant applications (ASTM F 560-98). En *Annual Book of ASTM Standards.* Philadelphia: ASTM International, 1998.

- [82] Xuenong Z, Haisheng i, Bünger M, Egund N, Lind M., Bünger C. Bone in growth characteristics of porous tantalum and carbon fibber interbody devices an experimental study in pigs. *The Spine Journal* 4 (2004): 99-105.
- [83] Krygier JJ, Bobyn JD, Poggie RA, Cohen RC. Mechanical chacterisation of a new porous tantalum biomaterial for orthopaedic reconstruction. *International Research Society of Orthopaedic Surgery and Traumatology*, 1999.
- [84] Wigfield CC, Nelson RJ, Metcalf NH. *Clinical experience with two porous tantalum implants for anterior cervical interbody fusion; the difficulties in assessing fusion in a clinical setting*. London, UK.: European Cervical Spine Research Society, 2000.
- [85] Medin DJ., Charlebois S., Swarts D. Metallurgical characterization of a porous tantalum biomaterial (Trabecular Metalä) for orthopaedic implant applications. *ASM Materials and Processes for Medical Devices Conference, September 8-10*. Anaheim, USA., 2003.
- [86] Bobyn JD, Lewallen D, Hanssen A, O'Keefe T, Lewis R, Unger A, Christie M, Nasser S, Tanzer M. Clinical Validation of a Structural Porous Biomaterial for Adult Reconstruction. *71st. American Academy of Orthopaedic Surgeons Conference*. San Francisco, USA, 2004.
- [87] Niinomi, M. *Material Science and Engineering* 243 (1998): 231.
- [88] *Light alloys, metallurgy of the light metals, 3rd edition*. Arnold, 1995.
- [89] D., Peacock. All at sea with titanium: its role in offshore applications. *Material world*, nº 12 (1996): 696-698.
- [90] R.W. Schutz, L.R. Covington. *Corrosion*, nº 37 (1981): 585.
- [91] K.A. De Souza, A. Robin. *Material and Corrosion*, nº 55 (2004): 853.
- [92] Y. Oshida, R. Sachdeva, S. Miyazaki. *The Journal of Materials Science: Materials in Medicine* , nº 3 (1992): 306.
- [93] Y. Oshida, R. Sachdeva, S. Miyazaki. *Biomedical materials and engineering*, nº 2 (1992): 51.
- [94] C. Kuphasuk, Y. Oshida, C.J. Andres, S.T. Hovijitra, M.T. Barco, D.T. Brown. *The Journal of Prosthetic Dentistry* (Elsevier), nº 85 (2001): 195.
- [95] Gluszek J., Masalski J. , Furman P. Structural and electrochemical examinations of PACVD TiO<sub>2</sub> films in Ringer solutions. *Biomaterials*, nº 18 (1997): 789-794.
- [96] Conrado Aparicio Bádenas, Daniel Rodríguez Rius. *Aleaciones ligeras*. Barcelona: Editions de la Universitat Politecnica de Catalunya, SL., 2001.
- [97] Kuphasuk C., Oshida Y., Andres C.J., Hovijitra S.T., Barco MT, Brown D.T. Electrochemical corrosion of titanium and titanium based alloys. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, nº 85 (2001): 195-202.

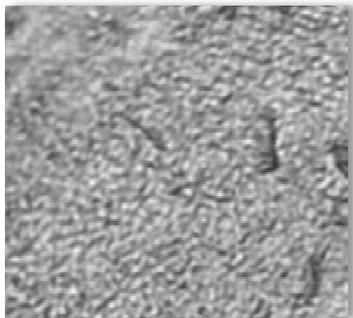
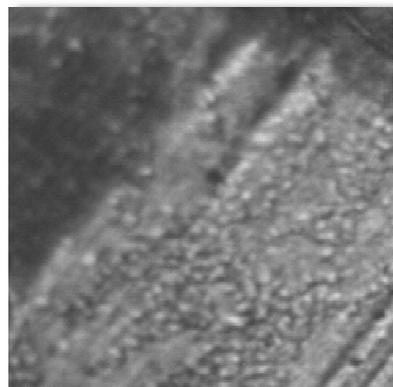
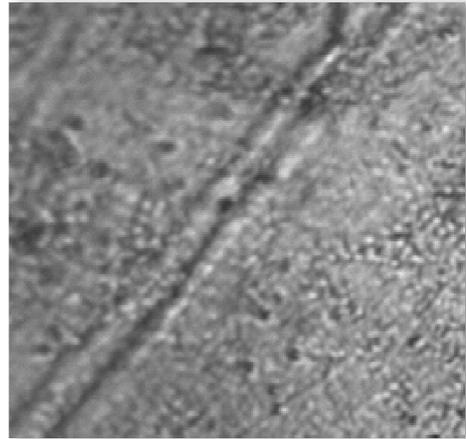
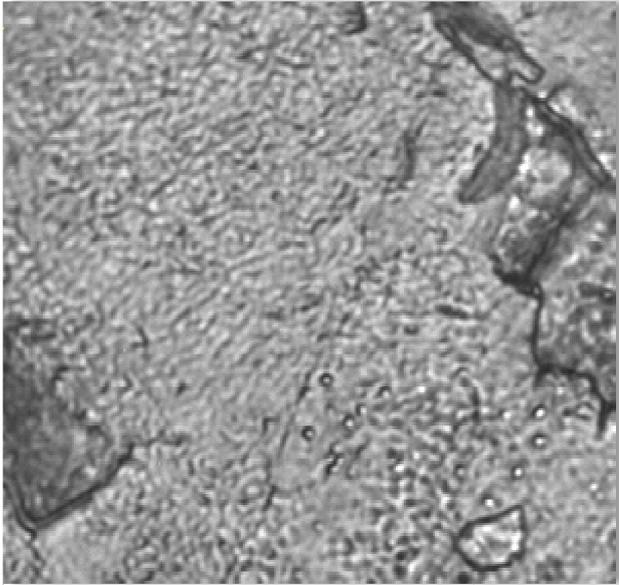
- [98] Ramires I, Guastaldi AC. Estudo do Biomaterial Ti-6Al-4V empregandose técnicas Electroquímicas e XPS. *Química Nova* , nº 25 (2002): 10-11.
- [99] Long M., Rack H.J. Titanium alloys in total joint replacement a materials science perspective. *Biomaterials*, nº 19 (1998): 1621-1639.
- [100] Y.L. Zhou, M. Niinomi, T. Akahori. *Material Science and Engineering*, nº 371 (2004): 283.
- [101] Y.L. Zhou, M. Niinomi, T. Akahori. *Material Science and Engineering* , nº 384 (2004): 92.
- [102] Burke, G.L. *Canadian Medical Association Journal*, nº 43 (1940): 125.
- [103] Semlitsch, M. *Clinical Materials Journal* 2, nº 1 (1987).
- [104] Y. Okazaki, Y. Ito, K. Kyo, T. Tateishi. *Material Science and Engineering*, nº 213 (1996): 138.
- [105] J.A. Helsen, J. Breme. *Metals as Biomaterials*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 1998.
- [106] H. Matsuno, A. Yokoyama, F. Watari, M. Uo, T. Kawasaki. *Biomaterials* (Elsevier), nº 22: 1253.
- [107] E. Eisenbarth, D. Velten, M. Müller, R. Thull, J. Breme. *Biomaterials* (Elsevier) 25 (2004): 5705.
- [108] Ying Long Zhou, Mitsuo Niinomi, Toshikazu Akahori, Hisao Fukui, Hiroyuki Toda. Corrosion resistance and biocompatibility of Ti-Ta alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering* 398 (2005): 28-36.
- [109] Y.L. Zhou, M. Niinomi, T. Akahori. *Mater Science Engineering* 371 (2004): 283.
- [110] Y.L. Zhou, M. Niinomi, T. Akahori. *Mater Science and Engineering* 384 (2004): 92.
- [111] *Evaluation of Biomaterials*. New York: Wiley, 1980.
- [112] Semlitsch, M. Titanium alloys for hip joint replacements. *Journal of Clinical Materials* 2, nº 1 (1987): 1-13.
- [113] Y. Okazaki, Y. Ito, K. Kyo, T. Tateishi. Corrosion resistance and corrosion fatigue strength of new titanium alloys for medical implants without V and Al. *Materials Science and Engineering* 213 (1996): 138-147.
- [114] *Metal as biomaterials*. Chichester, England: John Wiley & Sons Ltd, 1998.
- [115] H. Matsuno, A. Yokoyama, F. Watari, M. Uo, T. Kawasaki. *Biomaterials* 22 (2001): 1253.
- [116] E. Eisenbarth, D. Velten, M. Müller, R. Thull, J. Breme. *Biomaterials*, nº 25 (2004): 5705.
- [117] M.A., Guillén. *Corrosión y protección en la industria*. Madrid: Instituto español de corrosión y protección, 2000.
- [118] M., Niinomi. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Material Science and Engineering* 243 (1998): 231-236.

- [119] Aragon P.J., Hulbert S. F. Corrosion of Ti-6Al-4V in simulated body fluids and bovine plasma. *Journal of Biomedical Materials Research* 6 (1972): 155-164.
- [120] Vera P., Hoyos J.V., Nieto J. *Biomecánica del aparato locomotor II-Reparación*. Valencia: Instituto Biomcánico de Valencia, 1975.
- [121] Koibuko T., Takadama H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity. *Biomaterials*, nº 27 (2006): 2907-2915.
- [122] Eladio Domingo Herrera Santana, Juan Francisco Cárdenes Martín, Juan Rodríguez Castro. *Conocimientos de Materiales. Parte I Ensayos Metalográficos. Parte II Ensayos Mecánicos*. Departamento de Ingeniería Mecánica. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 2003.
- [123] Vera P., Hoyos J.V., Nieto J. *Biomecánica del aparato locomotor. II Reparación*. Valencia: Martín Impresores, 1985.
- [124] Mansfeld, F. *Corrosion* 5, nº 36 (1981): 31.
- [125] Mirza Rosca, J.C., Ibris, N., Valles, M., Santana López, A., Visan, T. *Corrosión Atmosférica*. Las Palmas de Gran Canaria: Servicio de publicaciones de la U.L.P.G.C., 2000.
- [126] *Biomecánica de Aparato Locomotor. Fundamentos*. Valencia: Martín Impresores, 1985.
- [127] De Palacios, J., Hernández, C., Olaguibel, M., Rohde, M., Fernández, M. *Bases Biomecánicas y Metalúrgicas de los Implantes Utilizados en Cirugía Ortopédica y Traumatología*. Londres: Garsi, 1979.
- [128] Guillén, M.A. *Corrosión y Protección en la Industria*. Madrid: Instituto Español de Corrosión y Protección, 2000.
- [129] Gere, Timoshenko. *Mecánica de materiales, 4ª Edición*. Thomson Editores Internacional, 1997.
- [130] Coca Rebolledo, P., Rosique Jiménez, J. *Conocimiento, ensayo y tratamiento de materiales*. Valencia: Cosmos, 1962.
- [131] González Fernández, J.A. *Teoría y Práctica de la Lucha contra la Corrosión*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1984.
- [132] González Fernández, J.A. *Control de la corrosión: Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas*. Madrid: C.S.I.C, 1989.
- [133] Schroeder, H. *Archives of Environmental Health*. 1974.
- [134] *Equivalent circuit. User manual*. Enschede: University of Twente, 1989.
- [135] *Aplicación de la espectroscopia de impedancia a diferentes sistemas de interés en corrosión*. Departamento de Física y Química. Universidad de La Laguna, 1996.
- [136] Vázquez Vaamonde, A., De Damborenea González, J. *Ciencia e Ingeniería de la Superficie de los Materiales Metálicos*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2001.
- [137] Niinomi, M. *Metal. Mater. Trans.*, nº 33A (2002): 477-486.

- [138] Summer, R., Galantle, J.O., *Clinical Orthop. Relat. Res.*, nº 274 (1992): 202-212.
- [139] Ying-Long, Z., Niinomi, M., Toshikazu, A. Changes in mechanical properties of Ti alloys in relation to alloying additions of Ta and Hf. *Materials Science and Engineering*, nº 483 (2008): 153-156.
- [140] Hao, Y., Niinomi, M., Duroda, D., Fukunaga, K., Zhou, Y., Yang, A. *Metallic Mater. Sci. Eng.*, nº 33 (2002): 3137-3144.
- [141] Lee, Y.T., Welsch, G. *Mater. Sci. Eng.*, nº 128 (1990): 77-89.
- [142] *Metallography and heat treatments*. Mechanical Industry Press of China, 2000.
- [143] Dieter, G.E. *Mechanical Metallurgy, Second ed.* Tokio: McGraw-Hill Ltd., 1976.
- [144] Mack, D.J. *Trans. AIME*, nº 166 (1946): 68-85.
- [145] *Phase Diagram of Binary Titanium Alloys*. Editado por Metal Park. ASM International, 1987.
- [146] *The Physical Metallurgy of Titanium Alloys*. Editado por Metal Park. ASM International, 1984.
- [147] *Phys. Met. Metal.* Vol. 62.
- [148] Bywater, K.A. *Phil. Mag. A* . Vol. 25. 1249 vols. 1972.
- [149] Bywater, K.A., Christian, J.W. *Phil. Mag. A* . Vol. 1275. 25 vols. 1972.
- [150] Shigeru Nishiguchi, Hirofumi Kato, Hiroshi Fujita, Masanori Oka, Hyun Min Kim, Tadashi Kokubo, Takashi Nakamura. *Titanium metals form direct bonding to bone after alkali and heat treatments*. Elsevier, 2000.
- [151] Shunsuke Fujibayashi, Masashi Neo, Hyun-Min Kim, Tadashi Kokubo, Takashi Nakamura. *Osteoinduction of porous bioactive titanium metal*. Elsevier, 2003.
- [152] Toshiki Miyazaki, Hyun-Min Kim, Tadashi Kokubo, Chikara Ohtsuki, Hirofumi Kato , Takashi Nakamura. *Mechanism of bonelike apatite formation on bioactive tantalum metal in a simulated body fluid*. Elsevier, 2001.
- [153] Shigeru Nishiguchi, Hirofumi Kato, Hiroshi Fujita, Masanori Oka, Hyun Min Kim, Tadashi Kokubo, Takashi Nakamura. *Titanium metals form direct bonding to bone after alkali and heat treatments*. Elsevier, 2000.
- [154] Shunsuke Fujibayashi, Masashi Neo, Hyun-Min Kim, Tadashi Kokubo, Takashi Nakamura. *Osteoinduction of porous bioactive titanium metal*. Elsevier, 2003.
- [155] Ying Long Zhou, Mitsuo Niinomi, Toshikazu Akahori, Hisao Fukui , Hiroyuki Toda. *Corrosion resistance and biocompatibility of Ti-Ta alloys for biomedical applications*. Elsevier, 2004.
- [156] Montana, M.G. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, nº 40 (1948): 99.
- [157] M. Haïssinsky, H. Emmanuel-Zavizziano. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, nº 204 (1937): 759.

- [158] Y. T. Lee, G. Welsch. Elastic moduli and tensile and physical properties of heat-treated and quenched powder metallurgical Ti-6Al-4V alloy. *Material Science Engineering*, nº 190 (1990): 77.
- [159] Y. L. Hao, R. Yang, M. Niinomi, D. Kuroda, Y. L. Zhou, K. Fukunaga and A. Suzuki. Young's modulus and mechanical properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr. *Metallurgical and Materials Transactions* 33, nº 10 (2004): 3137-3144.

# Anexo 1





# ANEXO 1

## Relación de tablas

Tabla 1. Algunas aplicaciones de los biomateriales. ....	27
Tabla 2. Aplicaciones de los biomateriales en el piso orbital.....	27
Tabla 3. Aplicaciones de los biomateriales en el esqueleto humano. ....	28
Tabla 4. Ley de Hooke . ....	39
Tabla 5. Serie galvánica del agua de mar. ....	48
Tabla 6. Serie electroquímica de los metales.....	52
Tabla 7. Propiedades del tantalio . ....	74
Tabla 8. Propiedades físicas del titanio. ....	80
Tabla 9. Composición de las aleaciones. ....	88
Tabla 10. Masas de los lotes preparados.....	89
Tabla 11. Balance material en la elaboración de la aleación I. ....	91
Tabla 12. Balance material en la elaboración de la aleación II.....	92
Tabla 13. Balance material en la elaboración de la aleación III.....	92
Tabla 14. Análisis químico de las aleaciones obtenidas. ....	93
Tabla 15. Electrodo de calomelano . ....	95
Tabla 16. Propiedades del platino.....	97
Tabla 17. Composición de la solución Lactato de Ringer.....	99

Tabla 18. Composición del reactivo. ....	101
Tabla 19. Ensayos mecánicos.....	127
Tabla 20. Elementos de carga para circuitos equivalentes de los procesos electroquímicos, con sus correspondientes símbolos y relaciones de dispersión. ....	149
Tabla 21. Reactivo empleado en el ataque metalográfico.....	159
Tabla 22. Dureza aleación Ti5Ta. ....	170
Tabla 23. Microdureza Ti5Ta, ensayo 200g. ....	171
Tabla 24. Microdureza Ti5Ta, ensayo 100g. ....	171
Tabla 25. Microdureza Ti5Ta, ensayo 50g. ....	171
Tabla 26. Microdureza Ti5Ta, ensayo 25g. ....	172
Tabla 27. Microdureza Ti5Ta, ensayo 10g. ....	172
Tabla 28. Microdureza Ti5Ta, ensayo 5g. ....	172
Tabla 29. Microdureza Ti5Ta, ensayo 5g. ....	173
Tabla 30. Resultados de la prueba de microdureza para la aleación Ti15Ta. ....	173
Tabla 31. Microdureza Ti15Ta, ensayo 200g. ....	173
Tabla 32. Microdureza Ti15Ta, ensayo 100g. ....	174
Tabla 33. Microdureza Ti15Ta, ensayo 50g. ....	174
Tabla 34. Microdureza Ti15Ta, ensayo 25g. ....	174
Tabla 35. Microdureza Ti15Ta, ensayo 10g. ....	175
Tabla 36. Microdureza Ti15Ta, ensayo 5g. ....	175
Tabla 37. Microdureza Ti15Ta, ensayo 3g. ....	175
Tabla 38. Dureza Vickers para probeta Ti25Ta.....	176
Tabla 39. Microdureza Ti25Ta, ensayo 200g. ....	176
Tabla 40. Microdureza Ti25Ta, ensayo 100g. ....	176
Tabla 41. Microdureza Ti25Ta, ensayo 50g. ....	177
Tabla 42. Microdureza Ti25Ta, ensayo 25g. ....	177
Tabla 43. Microdureza Ti25Ta, ensayo 10g. ....	177
Tabla 44. Microdureza Ti25Ta, ensayo 5g. ....	178
Tabla 45. Microdureza Ti25Ta, ensayo 3g. ....	178
Tabla 46. Durezas medias obtenidas. ....	179
Tabla 47. Microdurezas para la determinación de la fase blanda y dura sin tratamiento con NaOH 10M .....	180

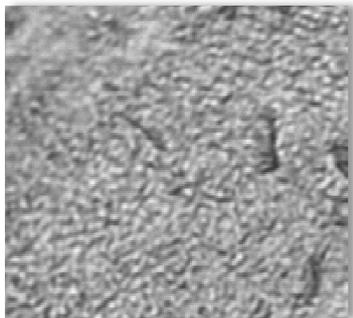
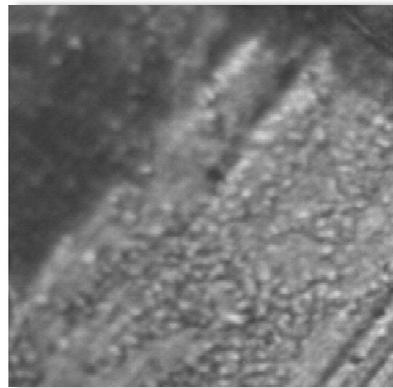
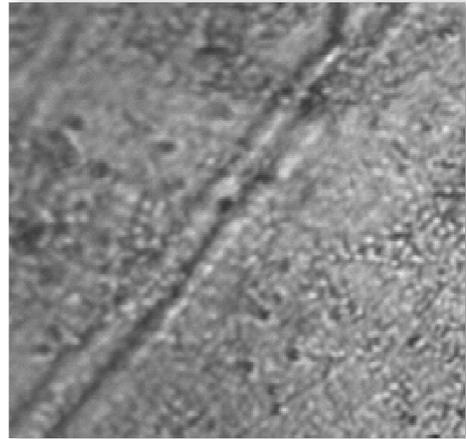
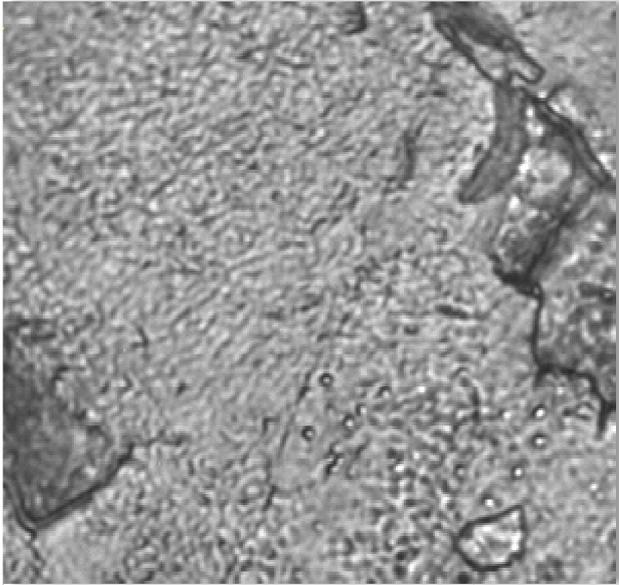
Tabla 48. Dureza Vickers para probeta Ti5Ta tratada con NaOH.....	180
Tabla 49. Microdureza para Ti5Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 5 gramos. ....	181
Tabla 50. Microdureza para Ti5Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 1 gramo. ....	182
Tabla 51. Microdureza para Ti5Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 0,5 gramos. ....	183
Tabla 52. Dureza Vickers para probeta Ti15Ta tratada con NaOH.....	184
Tabla 53. Microdureza para Ti15Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 5 gramos. ....	185
Tabla 54. Microdureza para Ti15Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 1 gramo. ....	186
Tabla 55. Microdureza para Ti15Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 0,5 gramos. ....	189
Tabla 56. Dureza Vickers para probeta Ti25Ta tratada con NaOH.....	192
Tabla 57. Microdureza para Ti25Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 10 gramos. ....	193
Tabla 58. Microdureza para Ti25Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 5 gramos. ....	194
Tabla 59. Microdureza para Ti25Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 2 gramos. ....	195
Tabla 60. Durezas medias en tratamiento con NaOH.....	196
Tabla 61. Microdurezas para la determinación de la fase blanda y dura con tratamiento con NaOH 10M.....	196
Tabla 62. Comparación durezas medias con y sin tratamiento con NaOH para 5gf .....	197
Tabla 63. Microdurezas Ti5Ta para la determinación de la fase blanda y dura con y sin tratamiento con NaOH 10M, carga 5gf.....	197
Tabla 64. Microdurezas Ti15Ta para la determinación de la fase blanda y dura con y sin tratamiento con NaOH 10M, carga 5gf.....	198
Tabla 65. Microdurezas Ti25Ta para la determinación de la fase blanda y dura con y sin tratamiento con NaOH 10M, carga 5gf.....	198
Tabla 66. Parámetros empleados en el SW Wintest 4.1.....	200

Tabla 67. Resultado obtenidos en la prueba de flexión.....	201
Tabla 68. Tabla resumen del ensayo de corrosión de las tres aleaciones sin tratamiento a temperatura ambiente durante 24 horas .....	204
Tabla 69. Cantidad de óxido formado sobre la superficie del implante en g/año·cm <sup>2</sup> .....	208
Tabla 70. Ensayo de corrosión de las tres aleaciones sin tratamiento a 40°C durante 24 horas .....	209
Tabla 71. Cantidad de óxido formado sobre la superficie del implante en g/año·cm <sup>2</sup> .....	209
Tabla 72. Tabla resumen del ensayo de corrosión de las tres aleaciones con tratamiento superficial a temperatura ambiente durante 24 horas .....	210
Tabla 73. Cantidad de óxido formado sobre la superficie del implante en g/año·cm <sup>2</sup> .....	210
Tabla 74. Tabla resumen del ensayo de corrosión de las tres aleaciones con tratamiento superficial a 40°C durante 24 horas.....	211
Tabla 75 . Cantidad de óxido formado sobre la superficie del implante en g/año·cm <sup>2</sup> .....	211
Tabla 76. Tabla resumen del ensayo de corrosión de Ti5Ta con y sin tratamiento superficial a temperatura ambiente durante 24 horas. ....	212
Tabla 77. Tabla resumen del ensayo de corrosión de Ti5Ta con y sin tratamiento superficial a 40°C durante 24 horas.....	213
Tabla 78. Tabla resumen del ensayo de corrosión de Ti15Ta con y sin tratamiento superficial a temperatura ambiente durante 24 horas. ....	213
Tabla 79. Tabla resumen del ensayo de corrosión de Ti15Ta con y sin tratamiento superficial a 40°C durante 24 horas.....	214
Tabla 80. Tabla resumen del ensayo de corrosión de Ti25Ta con y sin tratamiento superficial a temperatura ambiente durante 24 horas. ....	215
Tabla 81. Tabla resumen del ensayo de corrosión de Ti25Ta con y sin tratamiento superficial a 40°C durante 24 horas.....	215
Tabla 82. Tabla resumen del ensayo de corrosión de Ti5Ta para las cuatro condiciones estudiadas durante 24 horas. ....	216
Tabla 83. Tabla resumen del ensayo de corrosión de Ti15Ta para las cuatro condiciones estudiadas durante 24 horas. ....	217

Tabla 84. Tabla resumen del ensayo de corrosión de Ti25Ta para las cuatro condiciones estudiadas durante 24 horas .....	218
Tabla 85. Resultados obtenidos con la primera modelación de la aleación Ti5Ta. ....	226
Tabla 86. Resultados obtenidos con la segunda modelación de la aleación Ti5Ta. ....	226
Tabla 87. Resultados obtenidos con la tercera modelación de la aleación Ti5Ta. ....	227
Tabla 88. Resultados obtenidos con la cuarta modelación de la aleación Ti5Ta. ....	227
Tabla 89. Resultados obtenidos con la cuarta modelación de la aleación Ti5Ta. ....	228
Tabla 90. Resultados obtenidos con la primera modelación de la aleación Ti15Ta. ....	228
Tabla 91. Resultados obtenidos con la segunda modelación de la aleación Ti15Ta. ....	229
Tabla 92. Resultados obtenidos con la tercera modelación de la aleación Ti15Ta. ....	229
Tabla 93. Resultados obtenidos con la cuarta modelación de la aleación Ti15Ta. ....	230
Tabla 94. Resultados obtenidos con la quinta modelación de la aleación Ti15Ta. ....	230
Tabla 95. Resultados obtenidos con la primera modelación de la aleación Ti25Ta. ....	231
Tabla 96. Resultados obtenidos con la segunda modelación de la aleación Ti25Ta. ....	231
Tabla 97. Resultados obtenidos con la tercera modelación de la aleación Ti25Ta. ....	232
Tabla 98. Resultados obtenidos con la cuarta modelación de la aleación Ti25Ta. ....	232
Tabla 99. Resultados obtenidos con la quinta modelación de la aleación Ti25Ta. ....	233

Tabla 100. Resultados obtenidos con la primera modelación de la aleación Ti30Ta. ....	233
Tabla 101. Resultados obtenidos con la segunda modelación de la aleación Ti30Ta. ....	234
Tabla 102. Resultados obtenidos con la tercera modelación de la aleación Ti30Ta. ....	234
Tabla 103. Resultados obtenidos con la cuarta modelación de la aleación Ti30Ta. ....	235
Tabla 104. Resultados obtenidos con la quinta modelación de la aleación Ti30Ta. ....	235
Tabla 105. Durezas medias para las tres aleaciones sin tratamiento. ....	242
Tabla 106. Durezas medias para las tres aleaciones con tratamiento superficial. ....	242
Tabla 107. Microdurezas para la determinación de la fase blanda y dura sin tratamiento con NaOH 10M. ....	243
Tabla 108. Espesores de las capas para probetas sin tratamiento con NaOH. ....	244
Tabla 109. Microdurezas de las diferentes capas de las tres aleaciones estudiadas con tratamiento NaOH. ....	244
Tabla 110. Microdurezas para la determinación de la fase blanda y dura con tratamiento con NaOH 10M. ....	244
Tabla 111. Microdurezas de las diferentes capas de las tres aleaciones con tratamiento con NaOH. ....	247
Tabla 112. Tabla resumen del ensayo de corrosión de Ti5Ta para las cuatro condiciones estudiadas durante 24 horas. ....	247
Tabla 113. Tabla resumen del ensayo de corrosión de Ti15Ta para las cuatro condiciones estudiadas durante 24 horas. ....	248
Tabla 114. Tabla resumen del ensayo de corrosión de Ti25Ta para las cuatro condiciones estudiadas durante 24 horas. ....	248
Tabla 115. Módulo elástico de algunos biomateriales. ....	253

## Anexo 2





# ANEXO 2

## Relación de imágenes

Figura 1. Prótesis dental. ....	24
Figura 2. Prótesis de cadera .....	24
Figura 3. Prótesis del antiguo Egipto, Museo de Egipto. ....	24
Figura 4. Prótesis egipcia, Museo Británico.....	24
Figura 5. Injerto de dacrón . ....	28
Figura 6. Prótesis de rodilla .....	28
Figura 7. Implante en fémur . ....	30
Figura 8. Biocompatibilidad .....	32
Figura 9. Relación punto de fusión y peso específico de ciertos elementos. ....	32
Figura 10. Daños producidos por corrosión y abrasión en un vástago femoral. ....	33
Figura 11. Placa de titanio empleada en fractura de muñeca. ....	36
Figura 12. Deformación de un material por la acción de una fuerza paralela al área de resistencia .....	38
Figura 13. Gráfica de esfuerzo-deformación mostrando el límite de elasticidad lineal .	39
Figura 14. Curva esfuerzo-deformación.....	41
Figura 15. Mecanismos de deformación en polímeros semicristalinos.....	41
Figura 16. Resistencia a la rotura: resistencia y deformación máxima. ....	43

Figura 17. Curvas de esfuerzo deformación mostrando diferentes comportamientos, según las condiciones en las que se realiza el ensayo .	43
Figura 18. Ejemplo de un polímero rígido y frágil (Poliestireno, PS) rígido, tenaz y dúctil (Polietileno, PS) y un polímero blando y dúctil (Elastómero).	44
Figura 19. Dirección del flujo de corriente entre un ánodo y un cátodo en una celda de corrosión.	46
Figura 20. Hierro en contacto con agua y su corrosión.	55
Figura 21. Componentes sistema Branemark.	60
Figura 22. Estructura del hueso.	62
Figura 23. Representación del emplazamiento de un implante de tornillo roscado en un hueso trabecular.	62
Figura 24. Implante dental.	64
Figura 25. Microfotografía realizada con microscopio electrónico de barrido de mini implantes retirados del fémur de una rata.	66
Figura 26. Microfotografías de la superficie de Ti Cp que ha recibido diferentes tratamientos.	68
Figura 27. Implante de tantalio poroso.	74
Figura 28. Cristal simple de tantalio de alta pureza.	75
Figura 29. Superficie de implante de tantalio tras 8 semanas de implantado.	75
Figura 30. Detalle de la estructura trabecular.	76
Figura 31. Microfotografías histológicas de la oseointegración.	77
Figura 32. Aleaciones del titanio.	83
Figura 33. Horno empleado en la síntesis de las aleaciones.	86
Figura 34. Diagrama de flujo de la síntesis de las aleaciones de TiTa estudiadas.	87
Figura 35. Fusión de la aleación de TiTa.	90
Figura 36. Fusión de la aleación de TiTa.	90
Figura 37. Lingotes de TiTa obtenidos con diámetro de 30mm.	91
Figura 38. Celda electroquímica del electrodo de referencia.	93
Figura 39. Electrodo de calomelanos empleado.	95
Figura 40. Electrodo de calomelanos.	96
Figura 41. Electrodo de platino empleado.	96
Figura 42. Solución Lactato de Ringer empleada.	100
Figura 43. Compuesto empleado en la disolución.	100

Figura 44. Procedimiento seguido. ....	101
Figura 45. Arco de sierra. ....	102
Figura 46. Fresadora Kondia Elgoibar modelo FV-1. ....	103
Figura 47. Taladro ASIDEH modelo TB17 B serie 10. ....	103
Figura 48. Sartorius modelo PT 2100-00V1. ....	104
Figura 49. Pulidora Micropol-II 50-8330. ....	105
Figura 50. Cámara ELMO TPC5502EX. ....	106
Figura 51. Olympus modelo PME 3-ADL. ....	106
Figura 52. Olympus modelo PME 3-ADL. ....	106
Figura 53. Microdurómetro empleado. ....	108
Figura 54. Detalle del microdurómetro. ....	108
Figura 55. PC conectado al microdurómetro. ....	108
Figura 56. Potenciostato/Galvanostato. ....	109
Figura 57. Baño termostático. ....	111
Figura 58. Estufa. ....	112
Figura 59. Multímetro Fluke. ....	113
Figura 60. Sierra de lineal de precisión. ....	114
Figura 61. Sierra de lineal de precisión. ....	114
Figura 62. Pie de rey digital empleado. ....	115
Figura 63. Máquina de ensayos BOSE Electroforce. ....	116
Figura 64. Detalle del accesorio para las pruebas de flexión. ....	116
Figura 65. Partes de un microscopio metalográfico. ....	120
Figura 66. Papeles de esmeril empleados. ....	123
Figura 67. Pulido de una de las probetas empleadas. ....	123
Figura 68. Fotografías tomadas con microscopio 600x antes del ataque (superficie pulida) Ti15Ta y después del ataque de 25 segundos. ....	126
Figura 69. Método Vickers. ....	129
Figura 70. Punta piramidal Vickers. ....	129
Figura 71. Obtención de la superficie, S, en función de la diagonal, d. ....	130
Figura 72. Ensayo de flexión en la BOSE Electroforce. ....	133
Figura 73. Máquina de ensayos BOSE Electroforce. ....	134
Figura 74. Pantalla del WINTEST 4.1. ....	135
Figura 75. Montaje en el laboratorio de una célula electroquímica. ....	136

Figura 76. Metal introducido en una disolución de sus propios iones ( $Me^{z+}$ ).....	137
Figura 77. Metal en una disolución (X) que no lleva sus iones.....	138
Figura 78. Montaje de la célula electroquímica para la medida del potencial de corrosión. Donde: $E_{ref}$ es el electrodo de referencia; ET es el electrodo de trabajo; X es la disolución y V el voltímetro. ....	138
Figura 79. Potencial en aumento con el paso del tiempo. ....	139
Figura 80. Potencial constante frente al tiempo. ....	139
Figura 81. Disminución del potencial frente al tiempo. ....	140
Figura 82. Ejemplo de medida errónea del potencial. ....	140
Figura 83. Respuesta dieléctrica de un material en EIS. ....	142
Figura 84. Espectro de impedancias para una resistencia pura representado en el plano complejo. ....	143
Figura 85. Espectro de impedancias para un condensador representado en el plano complejo. ....	143
Figura 86. Espectros de impedancias para una resistencia y un condensador combinados en serie representados en el plano complejo. ....	144
Figura 87. Espectros de impedancias para una resistencia y un condensador combinados en paralelo representados en el plano complejo. ....	144
Figura 88. La capacidad, C y la conductancia, G de un material se puede calcular a partir de la impedancia compleja Z de la muestra y su posterior descomposición en sus componentes real e imaginaria. ....	144
Figura 89. Circuito equivalente para una reacción electroquímica sencilla en una etapa. a) Situación general, y b) caso modificado en el que se puede despreciar la difusión. ....	146
Figura 90. Respuesta de impedancia simulada a partir del circuito equivalente de la Figura (b) con $R_{\Omega}=2000\Omega$ y $C_d=100\mu F$ .. (a) En un diagrama de Bode, y (b) En un diagrama Nyquist.....	147
Figura 91. Detalle de las probetas empleadas en las pruebas.....	158
Figura 92. Ti5Ta x150 sin ataque.....	159
Figura 93. Ti5Ta x150 tras ataque de 15 segundos.....	159
Figura 94. Ti5Ta, x150, tras ataque de 20 segundos.....	159
Figura 95. Ti5Ta, x150, tras ataque de 25 segundos.....	159
Figura 96. Ti5Ta, x300, sin ataque.....	160
Figura 97. Ti5Ta, x300, tras ataque de 15 segundos.....	160

Figura 98. Ti5Ta, x300, tras ataque de 20 segundos. ....	160
Figura 99. Ti5Ta, x300, tras ataque de 25 segundos. ....	160
Figura 100. Ti5Ta, x600, sin ataque. ....	160
Figura 101. Ti5Ta, x600, tras ataque de 15 segundos. ....	160
Figura 102. Ti5Ta, x600, tras ataque de 20 segundos. ....	161
Figura 103. Ti5Ta, x600, tras ataque de 25 segundos. ....	161
Figura 104. Ti15Ta, x150, sin ataque. ....	161
Figura 105. Ti15Ta, x150, tras ataque de 15 segundos. ....	161
Figura 106. Ti15Ta, x150, tras ataque de 20 segundos. ....	161
Figura 107. Ti15Ta, x150, tras ataque de 25 segundos. ....	161
Figura 108. Ti15Ta, x300, sin ataque. ....	162
Figura 109. Ti15Ta, x300, tras ataque de 15 segundos. ....	162
Figura 110. Ti15Ta, x300, tras ataque de 20 segundos. ....	162
Figura 111. Ti15Ta, x300, tras ataque de 25 segundos. ....	162
Figura 112. Ti15Ta, x600, sin ataque. ....	162
Figura 113. Ti15Ta, x600, tras ataque de 15 segundos. ....	162
Figura 114. Ti15Ta, x600, tras ataque de 20 segundos. ....	163
Figura 115. Ti15Ta, x600, tras ataque de 25 segundos. ....	163
Figura 116. Ti25Ta, x150, sin ataque. ....	163
Figura 117. Ti25Ta, x150, tras ataque de 15 segundos. ....	163
Figura 118. Ti25Ta, x150, tras ataque de 20 s. ....	163
Figura 119., Ti25Ta, x150, tras ataque de 25 s. ....	163
Figura 120. Ti25Ta, x300, sin ataque. ....	164
Figura 121. Ti25Ta, x300, tras ataque de 15 segundos. ....	164
Figura 122. Ti25Ta, x300, tras ataque de 20 s. ....	164
Figura 123. Ti25Ta, x300, tras ataque de 25 s. ....	164
Figura 124. Ti25Ta, x600, sin ataque. ....	164
Figura 125. Ti25Ta, x600, tras ataque de 15 s. ....	164
Figura 126. Ti25Ta, x600, tras ataque de 20 s. ....	164
Figura 127. Ti25Ta, x600, tras ataque de 25 s. ....	164
Figura 128. Ti5Ta, sin tratamiento, x150. ....	165
Figura 129. Ti5Ta, tras tratamiento, x150. Zona1. ....	165
Figura 130. Ti5Ta, tras tratamiento, x150. Zona2. ....	165

Figura 131. Ti5Ta, tras tratamiento, x150. Zona3.....	165
Figura 132. Ti5Ta, sin tratamiento, x300. ....	166
Figura 133. Ti5Ta, tras tratamiento, x300. Zona1.....	166
Figura 134. Ti5Ta, tras tratamiento, x300. Zona2.....	166
Figura 135. Ti5Ta, tras tratamiento, x300. Zona3.....	166
Figura 136. Ti5Ta, sin tratamiento, x600. ....	166
Figura 137. Ti5Ta, tras tratamiento, x600. Zona1.....	166
Figura 138. Ti5Ta, tras tratamiento, x600. Zona2.....	166
Figura 139. Ti5Ta, tras tratamiento, x600. Zona3.....	166
Figura 140. Ti15Ta, sin tratamiento, x150. ....	167
Figura 141. Ti15Ta, tras tratamiento, x150. Zona 1.....	167
Figura 142. Ti15Ta, tras tratamiento, x150. Zona 2.....	167
Figura 143. Ti15Ta, tras tratamiento, x150. Zona 3.....	167
Figura 144. Ti15Ta, sin tratamiento, x300. ....	167
Figura 145. Ti15Ta, tras tratamiento, x300. Zona 1.....	167
Figura 146. Ti15Ta, tras tratamiento, x300. Zona 2.....	167
Figura 147. Ti15Ta, tras tratamiento, x300. Zona 1.....	167
Figura 148. Ti15Ta, sin tratamiento, x600. ....	168
Figura 149. Ti15Ta, tras tratamiento, x600. Zona 1.....	168
Figura 150. Ti15Ta, tras tratamiento, x600. Zona 2.....	168
Figura 151. Ti15Ta, tras tratamiento, x600. Zona 3.....	168
Figura 152. Ti25Ta, sin tratamiento, x150. ....	168
Figura 153. Ti25Ta, tras tratamiento, x150. Zona 1.....	168
Figura 154. Ti25Ta, tras tratamiento, x150. Zona 2.....	168
Figura 155. Ti25Ta, tras tratamiento, x150. Zona 3.....	168
Figura 156. Ti25Ta, sin tratamiento, x300. ....	169
Figura 157. Ti25Ta, tras tratamiento, x300. Zona 1.....	169
Figura 158. Ti25Ta, tras tratamiento, x300. Zona 2.....	169
Figura 159. Ti25Ta, tras tratamiento, x300. Zona 3.....	169
Figura 160. Ti25Ta, sin tratamiento, x600. ....	169
Figura 161. Ti25Ta, tras tratamiento, x600. Zona 1.....	169
Figura 162. Ti25Ta, tras tratamiento, x600. Zona 2.....	169
Figura 163. Ti25Ta, tras tratamiento, x600. Zona 3.....	169

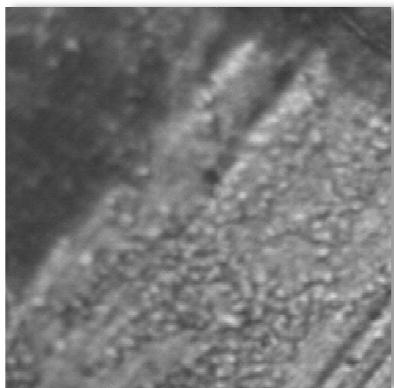
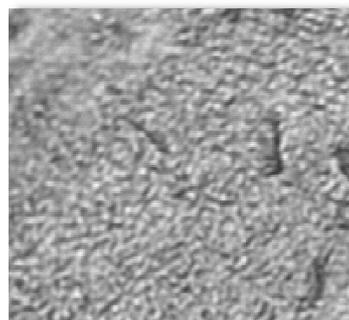
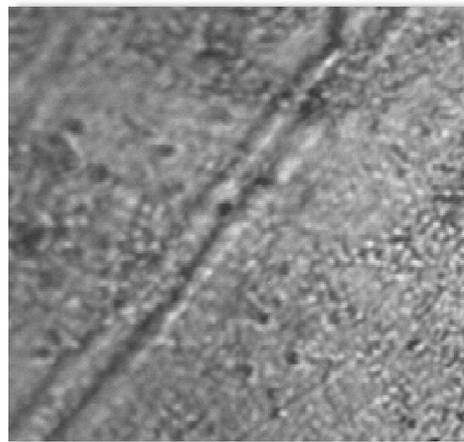
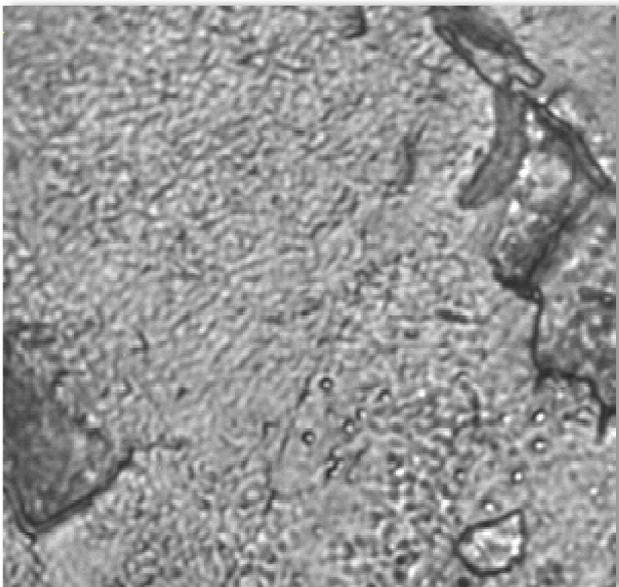
Figura 164. Microdureza para Ti5Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 200 g. ....	171
Figura 165. Microdureza para Ti5Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 100 g. ....	171
Figura 166. Microdureza para Ti5Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 50 g. ....	171
Figura 167. Microdureza para Ti5Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 25 g. ....	172
Figura 168. Microdureza para Ti5Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 10 g. ....	172
Figura 169. Microdureza para Ti5Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 5 g. ....	172
Figura 170. Microdureza para Ti5Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 3 g. ....	173
Figura 171. Microdureza para Ti15Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 200 g. ....	173
Figura 172. Microdureza para Ti15Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 100 g. ...	174
Figura 173. Microdureza para Ti15Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 50 g. ....	174
Figura 174. Microdureza para Ti15Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 25 g. ....	174
Figura 175. Microdureza para Ti15Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 10 g. ....	175
Figura 176. Microdureza para Ti15Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 5 g. ....	175
Figura 177. Microdureza para Ti15Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 3 g. ....	175
Figura 178. Microdureza para Ti25Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 200 g. ...	176
Figura 179. Microdureza para Ti25Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 100 g. ...	176
Figura 180. Microdureza para Ti25Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 50 g. ....	177
Figura 181. Microdureza para Ti25Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 25 g. ....	177
Figura 182. Microdureza para Ti25Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 10 g. ....	177
Figura 183. Microdureza para Ti25Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 5 g. ....	178
Figura 184. Microdureza para Ti25Ta sin tratamiento con NaOH. Carga de 3 g. ....	178
Figura 185. Microdureza para Ti5Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 5 g. ....	181
Figura 186. Microdureza para Ti5Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 1 g. ....	182
Figura 187. Microdureza para Ti5Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 0,5 g. ....	183
Figura 188. Microdureza para Ti15Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 5 g. ....	185
Figura 189. Microdureza para Ti15Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 1 g. ....	186
Figura 190. Ti15Ta 1g ensayo n°: 1 215,6HV.....	187
Figura 191. Ti15Ta 1g ensayo n°: 2 258,9HV.....	187
Figura 192. Ti15Ta 1g ensayo n°: 3 151,5HV.....	188
Figura 193. Ti15Ta 1g ensayo n°: 4 176,4HV.....	188
Figura 194. Ti15Ta 1g ensayo n°: 5 156,0HV.....	188
Figura 195. Ti15Ta 1g ensayo n°: 6 160,8HV.....	189
Figura 196. Microdureza para Ti15Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 0,5 g. ...	189

Figura 197. Ti15Ta 0,5g ensayo n°: 1 180,9HV.....	190
Figura 198. Ti15Ta 0,5g ensayo n°: 2 107,9HV.....	191
Figura 199. Ti15Ta 0,5g ensayo n°: 3 94,2HV.....	191
Figura 200. Ti15Ta 0,5g ensayo n°: 4 172,9HV.....	191
Figura 201. Ti15Ta 0,5g ensayo n°: 5 111,6HV.....	192
Figura 202. Ti15Ta 0,5g ensayo n°: 6 181,0HV.....	192
Figura 203. Microdureza para Ti25Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 10 g. ....	193
Figura 204. Microdureza para Ti25Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 5 g. ....	194
Figura 205. Microdureza para Ti25Ta con tratamiento con NaOH. Carga de 2 g. ....	195
Figura 206. Máquina de ensayos BOSE Electroforce. ....	199
Figura 207. WINTEST 4.1. ....	200
Figura 208. Detalle de la probeta en la máquina de ensayos.....	200
Figura 209. Evolución del módulo de Young en función de la cantidad de tantalio añadida a la aleación.....	201
Figura 210. Elementos utilizados para el ensayo de corrosión.....	202
Figura 211. Ti5Ta sin tratamiento a temperatura ambiente en ensayos durante 24 h. .	202
Figura 212. Ti15Ta sin tratamiento a temperatura ambiente en ensayos durante 24 h.	203
Figura 213. Ti25Ta sin tratamiento a temperatura ambiente en ensayos durante 24 h.	203
Figura 214. Resultados de la corrosión sin tratamiento superficial a temperatura ambiente en ensayos durante 24 horas para T5Ta, Ti15Ta y Ti25Ta. ....	204
Figura 215. Resultados de la corrosión sin tratamiento superficial a 40°C en ensayos durante 24 horas para T5Ta, Ti15Ta y Ti25Ta. ....	209
Figura 216. Resultados de la corrosión con tratamiento superficial a temperatura ambiente en ensayos durante 24 horas para T5Ta, Ti15Ta y Ti25Ta. ....	210
Figura 217. Resultados de la corrosión con tratamiento superficial a 40°C en ensayos durante 24 horas para T5Ta, Ti15Ta y Ti25Ta. ....	211
Figura 218. Resultados de la corrosión para Ti5Ta con y sin tratamiento superficial a temperatura ambiente en ensayos durante 24 horas. ....	212
Figura 219. Resultados de la corrosión para Ti5Ta con y sin tratamiento superficial a 40°C en ensayos durante 24 horas. ....	212
Figura 220. Resultados de la corrosión para Ti15Ta con y sin tratamiento superficial a temperatura ambiente en ensayos durante 24 horas. ....	213

Figura 221. Resultados de la corrosión para Ti15Ta con y sin tratamiento superficial a 40°C en ensayos durante 24 horas. ....	214
Figura 222. Resultados de la corrosión para Ti25Ta con y sin tratamiento superficial a temperatura ambiente en ensayos durante 24 horas. ....	214
Figura 223. Resultados de la corrosión para Ti25Ta con y sin tratamiento superficial a 40°C en ensayos durante 24 horas. ....	215
Figura 224. Resultados de la corrosión para Ti5Ta en las cuatro condiciones estudiadas en ensayos durante 24 horas. ....	216
Figura 225. Resultados de la corrosión para Ti15Ta en las cuatro condiciones estudiadas en ensayos durante 24 horas. ....	217
Figura 226. Resultados de la corrosión para Ti25Ta en las cuatro condiciones estudiadas en ensayos durante 24 horas. ....	218
Figura 227. Diagrama de Bode del módulo de Z para 0V.....	219
Figura 228. Diagrama de Bode del módulo de Z para 0.2V.....	219
Figura 229. Diagrama de Bode del módulo de Z para 0.6V.....	220
Figura 230. Diagrama de Bode del módulo de Z para 0.8V.....	220
Figura 231. Diagrama de Bode del módulo de Z para 1V.....	220
Figura 232. Diagrama de Bode del módulo de Z para 1.2V.....	221
Figura 233. Diagrama de Bode del módulo de Z para 1.4V.....	221
Figura 234. Diagrama de Bode del módulo de Z para 1.6V.....	221
Figura 235. Diagrama de Bode del módulo de Z para 1.8V.....	222
Figura 236. Diagrama de Bode del módulo de Z para 2V.....	222
Figura 237. Diagrama de Bode de la fase de Z para 0V.....	222
Figura 238. Diagrama de Bode de la fase de Z para 0.2V.....	223
Figura 239. Diagrama de Bode de la fase de Z para 0.6V.....	223
Figura 240. Diagrama de Bode de la fase de Z para 0.8V.....	223
Figura 241. Diagrama de Bode de la fase de Z para 1V.....	224
Figura 242. Diagrama de Bode de la fase de Z para 1.2V.....	224
Figura 243. Diagrama de Bode de la fase de Z para 1.4V.....	224
Figura 244. Diagrama de Bode de la fase de Z para 1.6V.....	225
Figura 245. Diagrama de Bode de la fase de Z para 1.8V.....	225
Figura 246. Diagrama de Bode de la fase de Z para 2V.....	225
Figura 247. Circuito equivalente empleado en la primera modelación del Ti5Ta. ....	226

Figura 248. Circuito equivalente empleado en la segunda modelación del Ti5Ta.....	226
Figura 249. Circuito equivalente empleado en la tercera modelación del Ti5Ta.....	227
Figura 250. Circuito equivalente empleado en la cuarta modelación del Ti5Ta.....	227
Figura 251. Circuito equivalente empleado en la quinta modelación del Ti5Ta.....	228
Figura 252. Circuito equivalente empleado en la primera modelación del Ti15Ta. ....	228
Figura 253. Circuito equivalente empleado en la segunda modelación del Ti15Ta.....	229
Figura 254. Circuito equivalente empleado en la tercera modelación del Ti15Ta.....	229
Figura 255. Circuito equivalente empleado en la cuarta modelación del Ti15Ta.....	230
Figura 256. Circuito equivalente empleado en la quinta modelación del Ti15Ta.....	230
Figura 257. Circuito equivalente empleado en la primera modelación del Ti25Ta. ....	231
Figura 258. Circuito equivalente empleado en la segunda modelación del Ti25Ta.....	231
Figura 259. Circuito equivalente empleado en la tercera modelación del Ti25Ta.....	232
Figura 260. Circuito equivalente empleado en la cuarta modelación del Ti25Ta.....	232
Figura 261. Circuito equivalente empleado en la quinta modelación del Ti25Ta.....	233
Figura 262. Circuito equivalente empleado en la primera modelación del Ti30Ta. ....	233
Figura 263. Circuito equivalente empleado en la segunda modelación del Ti30Ta.....	234
Figura 264. Circuito equivalente empleado en la tercera modelación del Ti30Ta.....	234
Figura 265. Circuito equivalente empleado en la cuarta modelación del Ti30Ta.....	235
Figura 266. Circuito equivalente empleado en la quinta modelación del Ti30Ta.....	235
Figura 267. Diagrama de equilibrio del titanio con $\beta$ -estabilizante. ....	240
Figura 268. Ti5Ta, ataque de 15seg. Aumento x600.....	241
Figura 269. Ti15Ta, ataque de 15seg. Aumento x600.....	241
Figura 270. Ti25Ta, ataque de 15seg. Aumento x600.....	241
Figura 271. Representación de las capas de las aleaciones. ....	243
Figura 272. Modelo de superficie para probetas de Ti tratadas con NaOH. ....	246
Figura 273. Diagrama de equilibrio potencial-pH para el sistema titanio-agua a 25° .	250
Figura 274. Diagrama de equilibrio potencial-pH para el sistema tantalio-agua a 25°.	251

# Anexo 3









## Abstract

The main objective of this thesis is to study different TiTa alloys in simulated physiological media. All conclusions are confirmed by the mechanical and electrochemical tests undertaken, both AC and DC.

The idea of using TiTa alloys comes in collaboration with Hospital Universitario de Tenerife, since several studies showed the good results obtained by adding tantalum in the design of implant devices.

The aim of this addition is to exploit the good properties of titanium and tantalum, mainly titanium with a great mechanical strength and tantalum with an excellent osseointegration, a process in which clinically asymptomatic rigid fixation of metal material is achieved and maintained in bone during functional loading.

On the other hand, the results confirm the effect on the dynamic Young's modulus of TiTa alloys for biomedical applications, with increasing Ta content, the dynamic Young's modulus decreases, so a decreasing stress shielding phenomenon is obtained, that is the insufficient loading of the bone due to a large difference in Young's modulus between the implant device and the adjacent bone tissue are considerably reduced.

All alloys were tested using mechanical and electrochemical tests.

Electrochemical measurements were performed using a three electrode cell, platinum counter-electrode, reference electrode of saturated calomel managed by a potentiostat controlled by a personal computer with dedicated software.

For the corrosion tests, the open circuit potential of each specimen was recorded in different periods of time after immersion in Ringer's solution. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was performed after immersion in different periods of time, using a Princeton Applied Research potentiostat connected to a lock-in amplifier.

Spectra were recorded in the  $10^{-2}$ - $10^5$  frequency range. Alternating potential signal applied had 10mV amplitude. Data acquisition and analysis were performed with

a personal computer. The spectra were interpreted using ZSimpWin. Impedance data were represented in Bode amplitude and phase angle plots.

Alloy's mechanical characterization was performed by Vickers hardness measurements and three-point bending tests.

Vickers hardness measurements were conducted with different loads from 3g to 200g.

The corrosion resistance of an alloy strongly depends on the environment where IT is exposed, the chemical composition, temperature, velocity and so forth. The excellent corrosion resistance of pure titanium and its alloys result from the formation of very stable, continuous, highly adherent, self rehealed and protective oxide films, mainly  $\text{TiO}_2$ , on metal surfaces within milliseconds, and the outstanding corrosion capacity of tantalum and its alloys are by contrast because of the formation of protective oxide films, mainly  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Thus, those  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  oxide films result in superior corrosion resistance of TiTa alloys.

According to microstructure tests results, two crystal structures were observed, a hard one and a soft one. An increase of tantalum content has an effect on increasing material hardness.

Bending tests were carried out using three point bending tests using a Bose Electroforce instrument tester.

Young's modulus and mechanical properties of TiTa alloys greatly depend on tantalum content, resulting in much lower Young's modulus than pure titanium.

To meet the demand for long service life and implantation in young patients, ideal biomaterial for a hard tissue IS required to have a high strength and low modulus as close as possible to that of human bone. This ensures more favorable conditions for bone healing and remodeling.

Electrochemical tests were performed using Ringer's solution at room temperature and at 40°C in order to simulate a febrile process. The open circuit potential is the potential at which the TiTa alloy is in equilibrium with the specific

environment. The open circuit potential of the TiTa alloy varies as a function of the time, but stabilizes at a stationary value after a certain period of immersion in the Ringer's solution. This phenomenon is due to the rapid formation of the  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  passive layer and its stabilization.

Corrosion resistance best results were obtained by the TiTa alloy with the highest tantalum content. Tests performed at  $40^\circ\text{C}$  led to lower corrosion rates, this is because at this temperature the passive layer gets thicker and more compact, reducing corrosion effects.

In a complementary study, EIS was used to investigate the corrosion resistance of TiTa alloys. All these alloys immersed in Ringer's solution presented, in a wide frequency region, a capacitive behavior, typical of passive systems.

Spectra analysis shows that at high frequencies an ohmical resistance value is obtained, Ringer's solution resistance. In the mid frequency range a slope value -1 is observed, showing a capacitance behavior. From Bode phase plots a phase maximum always is obtained, the higher the value obtained, the greater the corrosion protection is. Best corrosion protection was shown by the alloy with the highest tantalum content.

The biocompatibility is the ability of a material to remain biologically innocuous during its functional period inside a living creature, and for a metallic material it is determined by its corrosion resistance. As proven by the present results, TiTa alloys show excellent corrosion resistance because the protective surface films of semi-conductive or non-conductive  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  oxides are able to prevent to a great extent and exchange of electrons and ions, and hence the resulting ion releases are expected to be low due to the isolating effects of protective layers. The stronger and more stable the passive film formed on the surface of an implant, the better the corrosion resistance is and lesser the release of metal ions from the surface is. These may be the reasons why the TiTa alloys studied possess excellent biocompatibility and corrosion resistance which suggests great possibilities in biomechanical applications in the future.