

CAPÍTULO I PARTE TEÓRICA

<u>I.1- Fundamentos Teóricos sobre la corrosión</u>	2
1- INTRODUCCIÓN	3
Conceptos preliminares:	3
2- OXIDACIÓN-CORROSIÓN	4
2.1 Fundamentos sobre la oxidación:	5
Tipos de oxidación:	5
2.2 Fundamentos sobre la corrosión:	6
Pérdidas económicas atribuidas a la corrosión:	6
3- TIPOS DE CORROSIÓN	8
Clasificación-Tipos:	8
4- CAUSAS DE LA CORROSIÓN	13
4.1 Introducción:	13
4.2 Conceptos: ánodo, cátodo, electrólito, reacción redox:	14
4.3 Celdas electroquímicas:	16
4.4 Tendencia a la corrosión:	16
Pasivación:	17
4.5 Potenciales electroquímicos:	18
Serie de potenciales estándar de reducción:	19
5- PROTECCION CONTRA LA CORROSIÓN	20
5.1 Interrupción del circuito:	20
5.2 Pasivación.....	21
5.3 Recubrimientos de la superficie metálica.....	21
5.3.1 Recubrimientos metálicos.....	21
5.3.2 Recubrimientos no metálicos.....	22
6- CORROSIÓN EN IMPLANTES METÁLICOS	22
<u>I.2- Fundamentos sobre los Biomateriales y la Biocompatibilidad</u>	25
1. INTRODUCCIÓN	26
1.1 Conceptos preliminares biomateriales:	26
1.2 Breve historia de los materiales biocompatibles:.....	26
2. CARACTERÍSTICAS GENERALES	28
2.1 Comportamiento y condiciones:	28
2.2 Clasificación de los biomateriales:	29
3. MATERIALES IMPLANTABLES	31
3.1 Implantes metálicos:	31
3.1.1 Acero inoxidable:	31
3.1.2 Aleaciones base Cobalto:	32
3.1.3 Otros metales:	33
3.1.4 Inconvenientes de los implantes metálicos:	33

3.2 Implantes cerámicos:	34
3.3 Implantes poliméricos y compuestos:	34
4-IMPLANTES DENTALES.....	35
5- EFECTOS EN EL CUERPO HUMANO (Implantes metálicos)	36
5.1 Osteointegración:	36
5.2 Esfuerzos y Cargas:	37
5.3 Efectos Nocivos:	37
<u>I.3-Materiales: El Titanio.....</u>	<u>40</u>
1. INTRODUCCIÓN.....	41
Generalidades sobre el titanio:	41
2. PROPIEDADES DEL TITANIO.....	42
2.1 Propiedades físicas:	42
2.2 Propiedades químicas:	43
2.3 Propiedades mecánicas:	44
3. ALEACIONES DE TITANIO.....	45
3.1 Introducción:	45
3.2 Elementos estabilizadores:	46
3.3 Aleaciones α :	47
Titanio Comercialmente Puro:	48
3.3 Aleaciones casi- α :	50
3.4 Aleaciones α / β :	51
3.5 Aleaciones β :	52
4- APLICACIONES DEL TITANIO.....	52
3.2 Introducción:	52
3.3 Aplicaciones biomédicas:	53
Tipos y especificaciones:	54
5- ALEACIONES TRATADAS	55
5.1 La aleación Ti-6Al-4V:	55
5.2 La aleación Ti-6Al-7Nb:	55

CAPÍTULO II PARTE EXPERIMENTAL

<u>II.1- Útiles de laboratorio.....</u>	<u>58</u>
1- APARATOS Y EQUIPOS.....	59
1.1- Cortadora-Troceadora:	59
1.2- Prensa Metalográfica (Empastilladora):	60
1.3- Pulidora-esmeriladora Metalográfica:	62
1.4- Microscopio Metalográfico:	62
1.5- Taladro de taller:	64
1.6- Multímetro:	65

1.7-	<i>Balanza de precisión:</i>	66
1.8-	<i>Potenciostato-Galvanostato:</i>	66
1.9-	<i>Microdurómetro:</i>	68
1.10-	<i>Microscopio electrónico de barrido:</i>	70
1.11-	<i>Difractómetro de rayos X:</i>	71
2-	SOPORTE INFORMÁTICO	72
	<i>Software Utilizado:</i>	72
3-	ACCESORIOS	72
3.1-	Electrodos:	72
3.1.1	<i>Electrodo de referencia:</i>	73
3.1.2	<i>Electrodo auxiliar:</i>	74
3.2-	Reactivos:	76
3.2.1	<i>Reactivo Kroll:</i>	76
3.2.2-	<i>Líquidos de simulación de fluidos corporales:</i>	76
3.3-	<i>Resina para empastillado:</i>	78
3.4-	<i>Alúmina:</i>	79
3.5-	<i>Líquido refrigerante:</i>	79
<u>II.2- Técnicas Aplicadas</u>		81
1-	CONDICIONES DE TRABAJO	84
1.1-	<i>Generalidades:</i>	84
1.2-	<i>Preselección de las muestras:</i>	84
	<i>Tamaño y forma de las muestras:</i>	84
1.3-	<i>Finalidad de la preparación de las muestras:</i>	85
2-	ENSAYO MICROSCÓPICO	89
2.1-	<i>Historia del microscopio óptico:</i>	89
2.2-	<i>Técnica y preparación:</i>	90
2.3-	<i>Observación y toma de imágenes</i>	92
2.4-	<i>Medida y clasificación de grano:</i>	94
3-	ENSAYO MICRODUREZA:	95
3.1-	<i>Ensayo Vickers:</i>	95
3.2-	<i>Ensayo Knoop:</i>	99
3.3-	<i>Factores que afectan a la exactitud, precisión y desviación:</i>	101
3.4-	<i>Automatización:</i>	104
3.5-	<i>Dureza Universal:</i>	105
4-	MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS	111
4.1-	<i>Introducción:</i>	111
4.2-	<i>Potencial de corrosión:</i>	113
4.3-	<i>Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS):</i>	114
5-	MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	120
5.1-	<i>Introducción:</i>	120
5.2-	<i>Diferenciación y diversidad en la técnica:</i>	123

5.2.1- Producción de fonones:	123
5.2.2- Emisión de electrones secundarios:	123
5.2.3- Producción de electrones Auger:	123
5.2.4- Producción de Rayos X.....	124
5.2.4- Cátodo-luminiscencia:	124
5.3- Instrumentación:	124
5.4- Preparación y requerimientos de la muestra:	126
6- DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	126
6.1- Introducción:	126
6.2- Métodos de análisis:	129
6.2.1- Método del polvo:	129
6.2.2- Difractometría de rayos X:	130
7- ABSORCIÓN ATÓMICA.....	130
7.1- Introducción:	130
7.2- Técnicas de análisis:	131
7.2.1- Absorción atómica por llama (FAAS):	131
7.2.2- Absorción atómica por horno de grafito (GFAAS):	132
7.2.3- Espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP): ...	133
7.2.4- Espectroscopia de emisión óptica de masa de plasma:	134
8- DESARROLLO DEL MÉTODO.....	135
8.1- Introducción:	135
8.2- Corte de las muestras:	136
8.3- Montaje de las muestras en resina:	138
8.4- Lijado de las probetas:	142
8.5- Pulido de las probetas:	144
8.6- Taladrado de las probetas:	149
8.7- Defectos de preparación:	150
8.8- Preparación de los electrodos:	157
8.8.1- Elección de los cables:	157
8.8.2- Ajuste del electrodo en la probeta.....	158
8.8.3- Medida de tensión con el polímetro:	159
8.9- Ataque Químico:	160
8.9.1- Procedimiento:	161
8.9.2- Ataque de las muestras:	161
8.9.3- Elaboración de los reactivos:	162
8.10- Ensayos metalográfico:	163
8.11- Ensayos microdureza:	164
8.12- Ensayo ultra-microdureza:	165
8.13- Ensayos de corrosión:	167

CAPÍTULO III RESULTADOS OBTENIDOS

III.1- Resultados In Vitro	171
1- RESULTADOS ENSAYO METALGRÁFICO	172
1.1- Ti-6Al-4V (Sin Tratamiento) :	173
1.2- Ti-6Al-7Nb (Sin Tratamiento) :	177
2- RESULTADOS ENSAYO MICRODUREZA	184
2.1- Ti-6Al-4V (Sin Tratamiento) :	185
Conclusiones Ti-6Al-4V :	189
2.2- Ti-6Al-7Nb (Sin Tratamiento) :	191
Conclusiones Ti-6Al-7Nb :	195
3- ENSAYO ULTRA-MICRODUREZA	198
3.1- Ti-6Al-4V (Sin Tratamiento) :	200
Conclusiones Ti-6Al-4V :	204
3.2- Ti-6Al-7Nb (Sin Tratamiento) :	205
Conclusiones Ti-6Al-4V :	209
4- RESULTADOS ENSAYO CORROSIÓN	210
4.1- Ti-6Al-4V (Sin Tratamiento) :	212
Conclusiones Ti-6Al-4V :	213
4.2- Ti-6Al-7Nb (Sin Tratamiento) :	214
Conclusiones Ti-6Al-4V :	215
5- RESULTADOS ENSAYO SEM. (MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO)	216
Ti-6Al-7Nb (Sin Tratamiento) :	216
III.2- Resultados In Vivo	221
1- RESULTADOS ENSAYO EDX (DIFRACCIÓN DE RAYOS X)	222
1.1- Ti-6Al-7Nb (Sin Pulir) :	222
1.2- Ti-6Al-7Nb (Pulida Punta) :	227
1.3- Ti-6Al-7Nb (Pulida Tornillo-Hueso) :	230
1.4- Ti-6Al-7Nb (Pulida Punta-Placa) :	232
2- RESULTADOS ENSAYO DE ABSORCIÓN ATÓMICA	234
Ti-6Al-7Nb :	234

CAPÍTULO IV BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA	238
---------------------------	------------

CAPITULO I

-PARTE TEÓRICA-

FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE LA CORROSIÓN



Fundamentos Teóricos sobre la Corrosión

1- INTRODUCCIÓN

Conceptos preliminares:

2- OXIDACIÓN-CORROSIÓN

2.1 Fundamentos sobre la oxidación:

Tipos de oxidación:

2.2 Fundamentos sobre la corrosión:

Pérdidas económicas atribuidas a la corrosión:

3- TIPOS DE CORROSIÓN

Clasificación-Tipos:

4- CAUSAS DE LA CORROSIÓN

4.1 Introducción:

4.2 Conceptos: ánodo, cátodo, electrólito, reacción redox:

4.3 Celdas electroquímicas:

4.4 Tendencia a la corrosión:

Pasivación:

4.5 Potenciales electroquímicos:

Serie de potenciales estándar de reducción:

5- PROTECCION CONTRA LA CORROSIÓN

5.1 Interrupción del circuito:

Protección catódica.

5.2 Pasivación

5.3 Recubrimientos de la superficie metálica

5.3.1 Recubrimientos metálicos

5.3.2 Recubrimientos no metálicos

6- CORROSIÓN EN IMPLANTES METÁLICOS

CAPÍTULO. I- FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE LA CORROSIÓN

1. INTRODUCCIÓN

Conceptos preliminares:

Se denomina corrosión al ataque destructivo que sufre un material, habitualmente metálico, por reacción química, electroquímica ya sea lenta o acelerada con su medio ambiente o naturaleza que rodea al material. Este término suele atribuirse generalmente al ataque de los metales, aunque otros tipos de materiales no metálicos, como los polímeros y los cerámicos también pueden sufrir un deterioro por ataque químico directo, aunque en estos casos se suele denominarse como degradación del material.

La reacción que se produce en el fenómeno de la corrosión depende principalmente de la naturaleza química del entorno y de la concentración efectiva de las especies reactivas produciendo el consiguiente deterioro en las propiedades tanto físicas como químicas de los materiales afectados. En términos químicos, el átomo metálico se transforma en ion, cediendo sus electrones a un no-metal (oxígeno, azufre, etc.).

La corrosión es uno de los enemigos naturales más perseverantes y silenciosos de las obras materiales del hombre. Es el principal mecanismo de deterioro que presentan los metales por acción del medio ambiente y sus consecuencias a nivel general suelen ser catastróficas. Por ello es muy importante saber exactamente que es la corrosión y como se produce para reducir sus efectos.

El tiempo dedicado en los estudios e investigaciones sobre prevención de la corrosión están justificados principalmente por el aspecto económico que comprende la reducción de las pérdidas de material que se producen por el desgaste progresivo o la rotura del mismo. Anualmente las pérdidas ocasionadas a nivel mundial por la corrosión son demasiado importantes como para tratar con seriedad cualquier investigación que vaya destinada a la mejora de los materiales frente a su deterioro debido a la corrosión.

2- OXIDACIÓN-CORROSIÓN

Habría que recalcar la diferenciación entre los conceptos de corrosión y de oxidación. Entre las diferentes definiciones que se pueden encontrar sobre corrosión, muchas incluyen el concepto de corrosión dentro de la oxidación aunque el determinante es diferente para cada caso. La oxidación se podría corresponder, al igual que la corrosión, como la reacción química que se produce en el material a partir de la cual un átomo, ión o molécula cede electrones. El nombre de la reacción "oxidación", se deriva del hecho que en la mayoría de los casos, la transferencia de electrones se lleva a cabo adquiriendo átomos de oxígeno.

En los dos casos, tanto la corrosión como la oxidación dependen principalmente de dos factores, el material afectado (metal generalmente) y el medio ambiente o agentes que producen la reacción. Se pueden dividir los agentes implicados en dos grupos, agentes atmosféricos y agentes agresivos.

Agentes atmosféricos: Se suele clasificar como agentes atmosféricos al viento o aire ($N+O_2$), la temperatura, la humedad (H_2O), los rayos, meteoritos...

Agentes agresivos: En este grupo suelen incluirse los ocasionados en ambientes salinos y ácidos.

Cuando el proceso de ataque se produce por la reacción del oxígeno a una temperatura principalmente elevada se le da el nombre de "Oxidación". El metal tiende a perder electrones y se "oxida" mientras que el oxígeno gana electrones o "se reduce".

Cuando el proceso se produce por la reacción del oxígeno en un ambiente húmedo o en ambientes agresivos, normalmente a temperatura no muy elevada se le suele atribuir al fenómeno de "Corrosión".

Metal + Oxígeno + Humedad = Corrosión atmosférica

Metal + Ácidos + Alcalis = Corrosión química

Metal + Bacterias, Hongos, Micro algas... =Corrosión bioquímica

2.1 Fundamentos sobre la oxidación:

La oxidación, es la reacción química a partir de la cual un átomo, ión o molécula cede electrones; entonces se dice que aumenta su estado de oxidación. Si bien esta explicación es suficiente en términos prácticos, no es del todo correcta ya que si bien la transferencia de electrones siempre va a ocasionar un cambio en el estado de oxidación, también se puede dar este cambio sin que ocurra una transferencia de electrones. Como veremos existen varias formas de la misma, como la que se da en un trozo de manzana con el tiempo, u otros tipos menos domésticos.

La reacción principal del proceso de oxidación consiste en la absorción del gas (O_2) sobre la superficie metálica. Cuando progresa la reacción se forma óxido sobre la superficie, como una fina película que la recubre o como núcleos separados. Tanto la formación de capas como la absorción del gas se producen por varias causas como las impurezas en el metal o el gas, la superficie, etc.

En términos simples, durante la reacción una sustancia cede electrones y otra los gana (reducción), por lo que es más conveniente el término "redox" para referirnos al proceso. Redox es una abreviación de "reducción/oxidación", y se refiere a todas aquellas reacciones químicas en donde átomos cambian su estado de oxidación. Siempre que ocurre una oxidación hay liberación de energía. Esta energía puede ser liberada de manera lenta, como es el caso de la oxidación o corrosión de los metales, o bien, puede ser liberada de forma muy rápida y explosiva como es el caso de la combustión

Tipos de oxidación:

Oxidación química: Reacción que tiene lugar, por ejemplo, en presencia del oxígeno disuelto del agua en un proceso a través del cual el oxígeno es reducido y el compuesto orgánico es oxidado. Se suele dar en el uso de tratamiento de aguas residuales, mediante el añadido de oxidantes a las aguas contaminadas. Los oxidantes ayudan a transformar las sustancias químicas dañinas en otras inofensivas, como el agua y el dióxido de carbono o anhídrido carbónico.

Oxidación biológica: Proceso consistente en reacciones de transferencia de hidrógenos o electrones de unas moléculas a otras en las células vivas, para la producción de energía. Las transformaciones energéticas en las células vivas implican el movimiento de electrones de un nivel energético a otro, y frecuentemente de un átomo o molécula a otro.

Oxidación térmica: Método de oxidación que se da en determinadas condiciones, un ejemplo es el empleo de hornos aplicados a la incineración de residuos, unos se transforman en materias inertes como cenizas o escorias y otros en residuos gaseosos a través de una combustión controlada a temperaturas elevadas (900° C).

Oxidación electroquímica (corrosión): La oxidación electroquímica (depuración electroquímica) se produce mediante reacciones anódicas (indirectas y/o directas) en las que el oxígeno es transferido desde el disolvente (agua) a los productos que deben oxidarse.

Oxidación catalítica: Tipo de oxidación dada por el uso de catalizadores, unas sustancias que tienen la propiedad de acelerar la reacción de oxidación de los compuestos orgánicos volátiles a temperaturas relativamente bajas, generalmente entre 250 y 350° C, sin experimentar un cambio químico.

2.2 Fundamentos sobre la corrosión:

Los metales se encuentran en la naturaleza de forma combinada (formando óxidos, carbonatos, etc.). El hombre ha de extraer el metal de estos compuestos estables para que puedan ser utilizados. No obstante, el metal tiene tendencia a volver a este estado natural, y es lo que se entiende por corrosión. Cuanto mayor sea esta tendencia, más propenso a la corrosión será este metal. Por lo tanto se deduce que el proceso corrosivo existirá siempre, en mayor o menor medida, quedándonos sólo la opción de hacer que este regreso al estado natural sea lo más lento posible.

La corrosión atmosférica es la causa más frecuente de la destrucción de metales y aleaciones. La gran mayoría de las construcciones y piezas metálicas operan bajo la acción de este medio habiéndose calculado que aproximadamente el 80% del metal producido queda expuesto a él. Es posible que la agresividad atmosférica sea culpable, por si sola, de más del 50% de las pérdidas totales atribuibles a la corrosión metálica.

Pérdidas económicas atribuidas a la corrosión:

El coste del fenómeno de la corrosión implica una parte importante del producto interior bruto (PIB) de los países industrializados y ocurre en un amplio campo de ejemplos, que van desde la corrosión de una gran estructura metálica colocada en un medio agresivo, a la de los implantes metálicos colocados en el cuerpo humano.

Los últimos estudios llevados a cabo sobre el impacto económico de la corrosión muestran resultados alarmantes. De 1999 a 2001, Estados Unidos tuvo un total anual de costos directos de aproximadamente 276 mil millones de dólares, algo así como 3.1% del PIB de ese país [1].

Estas cifras pueden considerarse todavía como excesivamente optimistas, pues, en la mayoría de los casos, incluyen solo los costes directos de la corrosión ocasionados por las medidas preventivas de mantenimiento, o por sustitución de las partes corroídas, siendo así que una evaluación más real debería incluir las ramificaciones primarias, como pérdidas de producción, costes de las plantas durante el paro, coeficientes de seguridad en el diseño para prevenir los desastres producidos por la corrosión, o disminución de la calidad en la producción a consecuencia de la impurificación con los productos de corrosión, entre otras.

En el "Informe Hoar" [2], modelo del cual parten todos los estudios sobre los costes sociales de la corrosión se estimaba que las pérdidas ocasionadas por la corrosión en el sector de la construcción representaban el 18,3% del total, siendo superadas, exclusivamente por las pérdidas atribuidas a los sectores de transporte y las aplicaciones marítimas. En nuestro país, una estimación [3] cifra el coste de las reparaciones y sustituciones a causa de los deterioros provocados por la corrosión en las estructuras de hormigón armado de España en 1.200 millones de euros anuales. Si esas pérdidas se extrapolan a costes directos en todos los sectores, se podría alcanzar la no significativa cifra de 16.000 millones de euros, llegando a ser una cantidad que oscilaría el 3% y el 4% del PNB. Es obvio que el ahorro que supondría, por mínimo que fuera, sería de cientos de millones de euros al año, la cual no es una cifra nada despreciable.

El factor económico, como se observa, es muy importante, pero si un material se destina como en nuestro caso a aplicaciones médicas la importancia de la corrosión se mide por otros factores, como los efectos adversos que pueda tener sobre el paciente o la resistencia que la prótesis ofrece para aguantar determinadas cargas. Esta resistencia se puede ver directamente afectada si el material se corroe, y una rotura prematura entrañaría fatales consecuencias para la persona. La resistencia que ofrece el biomaterial contra la corrosión es consecuencia de su biocompatibilidad, tema que trataremos más ampliamente.

Por tanto, si el material es destinado a la industria en general, como si tiene aplicaciones médicas, la corrosión es un factor a tener muy en cuenta. Una selección errónea del material y un mal estudio del entorno donde va a trabajar la prótesis puede acarrear consecuencias catastróficas, ya sea en pérdidas económicas o en importantes molestias para las personas.

Por todo esto es importante saber qué es la corrosión, como se produce y que se puede hacer para reducir sus efectos.

3- TIPOS DE CORROSIÓN

Principalmente se tiende a pensar que la corrosión únicamente se reduce a los fenómenos de formación de herrumbre o pérdida de brillo de la superficie metálica, sin embargo la corrosión suele actuar de manera menos visible, pero con resultados igualmente catastróficos. Algunas formas de corrosión pueden producir grietas o pérdida de ciertas propiedades físicas, tales como la resistencia o la ductilidad.

Normalmente se establece una clasificación de los tipos de corrosión atendiendo a aspectos morfológicos de la superficie afectada y a las alteraciones que causan en las propiedades físicas del material.

Clasificación-Tipos:

- 1- *Corrosión por ataque uniforme:*
- 2- *Corrosión por ataque localizado:*
 - 2.1- *Corrosión en hendidura*
 - 2.2- *Corrosión por ataque galvánico*
 - 2.3- *Corrosión por picaduras*
- 3- *Corrosión bajo tensión:*
- 4- *Corrosión por ataque intergranular:*
- 5- *Corrosión por fatiga:*
- 6- *Corrosión erosiva:*
 - 6.1- *Corrosión por erosión*
 - 6.2- *Corrosión por cavitación*
 - 6.3- *Corrosión por fricción o frotamiento*

1- **Corrosión por ataque uniforme:** (Figura 3.1)

Es el tipo de corrosión más común e importante, pese su facilidad en controlarla. Se caracteriza por un adelgazamiento progresivo y uniforme en todas las partes del componente

metálico expuesto al ambiente agresivo. La corrosión se produce por igual en toda la superficie y el agente corrosivo tiene el mismo acceso a todas las partes del componente.

La pérdida de peso puede indicarse en función del área y del tiempo. Las unidades más comunes utilizadas son:

ipy: pulgadas de penetración por año

mdd: milímetros por decímetro cuadrado y por día

mm/año: milímetros por año

Si el ataque es uniforme es aceptable el siguiente criterio:

0,13 mm/año: Muy buena resistencia a la corrosión.

0,13 a 1,30 mm/año: Satisfactorios.

1,3 mm/año: No satisfactorios.

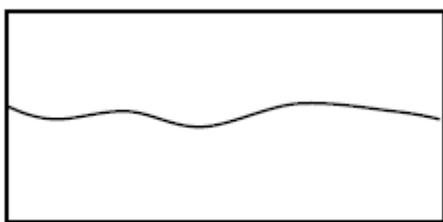


Figura 3.1 Representación de corrosión uniforme. Pieza metálica corroída en toda la superficie interna.

2- **Corrosión por ataque localizado:**

La segunda forma de corrosión, en donde la pérdida de metal ocurre en áreas discretas o localizadas. La corrosión localizada se subdivide en otros tipos de corrosión.

2.1- **Corrosión en hendidura:** (Figura 3.2)

Este tipo de corrosión aparece cuando la pieza tiene pequeños recovecos o hendiduras donde pueda introducirse el agente agresivo, principalmente un líquido. La grieta ha de ser lo suficientemente ancha para permitir que se introduzca líquido pero a su vez lo bastante estrecha para mantenerlo estancado, suelen ser aberturas de unos pocos μm .

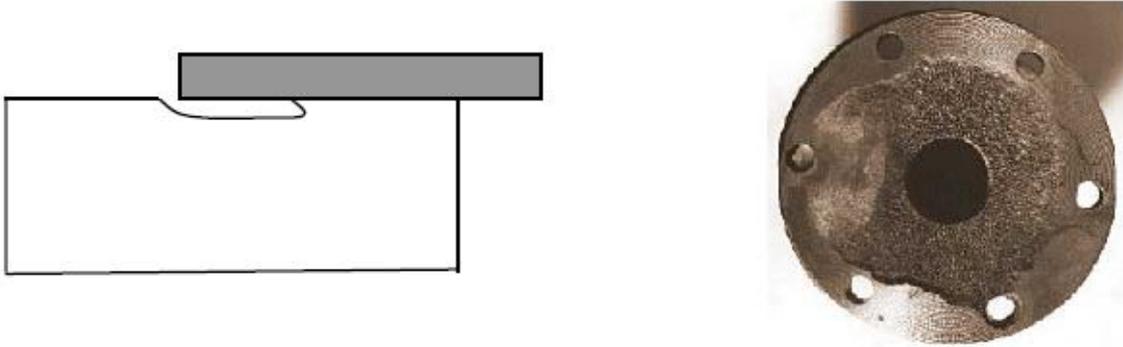


Figura 3.2 Representación de corrosión por hendidura. Ejemplo una pieza metálica donde la corrosión ha afectado directamente en las juntas de apriete con otra pieza.

2.2- Corrosión por ataque galvánico: (Figura 3.3)

La corrosión galvánica es la que se produce cuando tenemos dos elementos con distintos potencial galvánico en contacto. Su carácter es netamente electroquímico. La Corrosión galvánica es la pérdida de peso que sufre el ánodo por acción exclusiva de la corriente que circula (Ley de Faraday) En el ánodo pueden existir además pilas locales de corrosión. Este tipo de corrosión es peligroso ya que los productos de corrosión precipitan a distancias alejadas de donde se originan, sin disminuir por lo tanto la velocidad del proceso.



Figura 3.3 Representación de corrosión galvánica. Ejemplo de dos piezas metálicas en una válvula tipo mariposa, se observa la corrosión del anillo de bronce respecto el disco de titanio.

2.3- Corrosión por picaduras (Pitting): (Figura 3.4)

La corrosión por picadura es un tipo de corrosión altamente localizada que frecuentemente se observa en superficies con poca o ninguna corrosión general. Las causas que determinan la susceptibilidad de ciertas zonas para la formación de puntos de ataque, no son aún totalmente conocidas. Se acepta que lo que sucede es una fractura en la película pasiva, que

recubre el metal, dando origen a una zona anódica pequeña, rodeada de Las picaduras ocurren como un proceso de disolución local anódica donde la pérdida de metal es aumentada por la presencia de un ánodo pequeño y un cátodo grande. Las picaduras suelen ser de pequeño diámetro (décimas de milímetro).

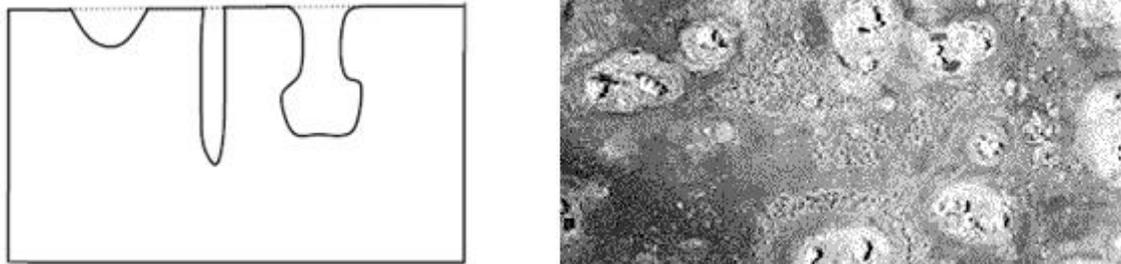


Figura 3.4 Representación de corrosión por picadura. Ejemplo de la pieza metálica corroída localmente en diversos puntos de la superficie

3- **Corrosión bajo tensión:** (Figura 3.5)

Ataque de un material por la acción conjunta de dos causas: química (agresivo químico) y física (tensión mecánica). Por separado, ninguna ataca al material. Las tensiones pueden ser residuales o actuales (estáticas o cíclicas), o ambas a la vez. En el caso de las cíclicas hablaremos de corrosión bajo fatiga. Las tensiones estáticas pueden ser internas (trabajado en frío, tratamientos térmicos, cambios estructurales internos con variación de volumen, etc.), o aplicadas exteriormente. Generalmente el valor de las tensiones necesario para producir este fenómeno es cercano al límite elástico del material

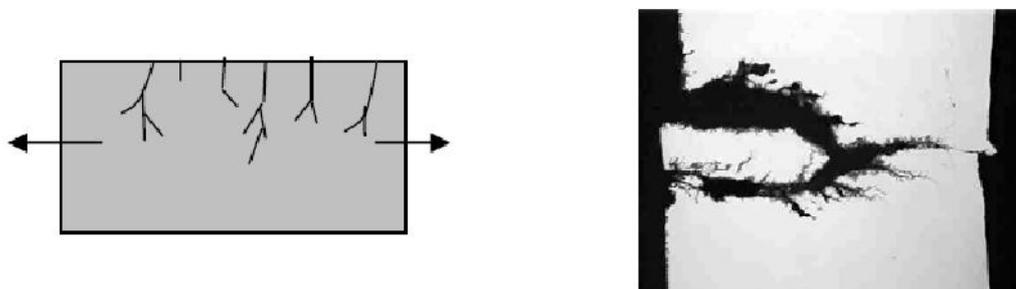


Figura 3.5 Representación de corrosión bajo tensión. Ejemplo de una pieza corroída.

4- **Corrosión intergranular:** (Figura 3.6)

La corrosión intergranular se refiere a la corrosión selectiva de los límites de grano en metales y aleaciones. Los límites de grano son zonas de alta energía debido a la gran proporción de dislocaciones en la estructura natural del material.

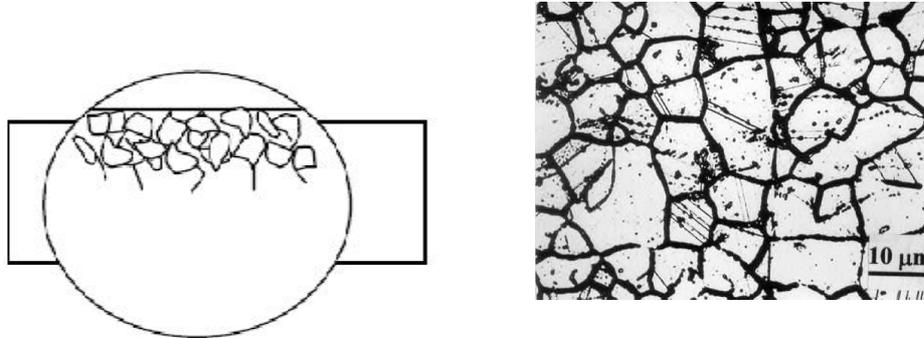


Figura 3.6 Representación de corrosión intergranular.

5- **Corrosión por fatiga:** (Figura 3.7)

La corrosión por fatiga se produce por la aparición de tensiones cíclicas en ambientes corrosivos.

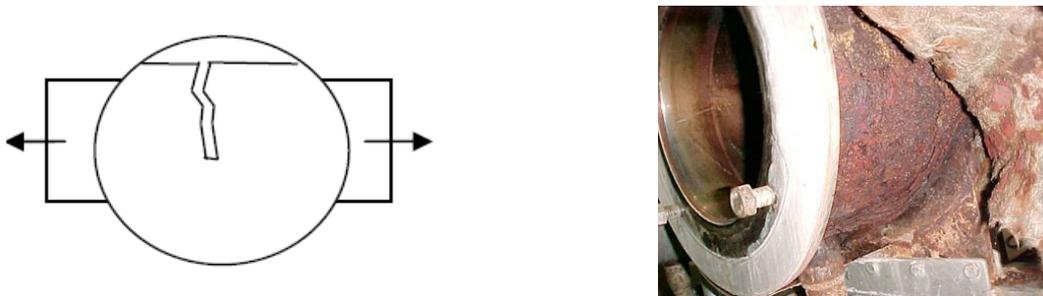


Figura 3.7 Representación de una pieza sometida a corrosión por fatiga. La fotografía no da entender realmente si las causas de la corrosión son exactamente esas, pero parece pensar que puedan serlo.

6- **Corrosión erosiva:** (Figura 3.8) En este grupo se pueden incluir tres tipo de corrosión muy parecida, los efectos son similares pero la forma de contacto que da lugar al proceso de desgaste es diferente.

6.1- Corrosión por erosión:

Podemos definir a la erosión como la destrucción de un material por la acción abrasiva de un líquido o un gas, usualmente acelerada por la presencia de partículas sólidas en suspensión. En general se puede decir que por medios mecánicos (erosión) se rompe la película pasiva o se impide la deposición de óxidos que disminuirían la velocidad de corrosión.

6.2- Corrosión por cavitación:

Este tipo de corrosión se suele dar por la formación e implosión de burbujas de aire o cavidades llenas de vapor. La cavitación tiende a ocurrir en la superficie del metal donde el líquido fluye a gran velocidad y existen cambios de presión. Es un fenómeno muy común que le ocurre a las caras posteriores de las hélices de los barcos. Genera una serie de "picaduras" en forma de panal.

6.3- Corrosión por fricción:

Es la que se produce por el movimiento relativamente pequeño (como una vibración) de 2 sustancias en contacto, de las que una o ambas son metales.



Figura 3.8 Representación gráfica de los tres tipos de corrosión erosiva. Se observa una hélice erosionada debida a la corrosión por cavitación producida.

4- CAUSAS DE LA CORROSIÓN

4.1 Introducción:

Lo que provoca la corrosión principalmente es un flujo eléctrico generado por las diferencias de carga eléctrica entre las piezas implicadas. Es un fenómeno electroquímico y cumple con las características fundamentales de una pila o una batería. Para que se forme una

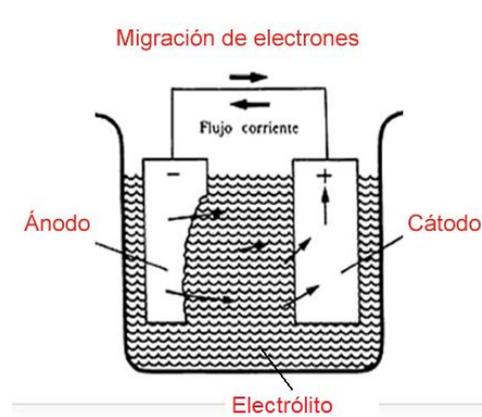
celda de corrosión o celda electroquímica, se requiere la presencia de un material que cede electrones en contacto con otro que los acepta, y de un medio conductor de iones

La corriente de electrones se establece cuando existe una diferencia de potenciales entre un punto y otro. Cuando desde una especie química cede y migran electrones hacia otra especie, se dice que la especie que los emite se comporta como un ánodo y se verifica la oxidación, y aquella que los recibe se comporta como un cátodo y en ella se experimenta la reducción. El medio en el que se encuentran el ánodo y el cátodo y que permite el flujo de iones se conoce como electrolito, donde se permite que la transmisión de cargas eléctricas sea por el traspaso de electrones del ánodo al cátodo (por medio del metal) o por los iones del electrolito. Este proceso de transferencia de electrones se conoce como reacciones redox y es el principal sistema en el que se fundamenta la corrosión.

Los enlaces metálicos tienden a convertirse en enlaces iónicos, favorece que el material pueda en cierto momento transferir y recibir electrones, creando zonas catódicas y zonas anódicas en su estructura. La velocidad a que un material se corroe es lenta y continua, todo dependiendo del ambiente donde se encuentre. A medida que pasa el tiempo se va creando una capa fina de material en la superficie, que va formándose inicialmente en pequeñas manchas hasta que llegan a aparecer imperfecciones en la superficie del metal.

4.2 Conceptos: ánodo, cátodo, electrolito, reacción redox:

Para la notación de los dos electrodos en una celda electroquímica (*Figura 4.1*) (galvánica o electrolítica) hay que hacer una distinción entre el ánodo y cátodo (*Figura 4.2*). Se entiende por ánodo al electrodo en el cual, o a través del cual, la corriente positiva pasa hacia el electrolito. El cátodo, al contrario, es el electrodo en el cual entra la corriente positiva proveniente del electrolito. Una distinción más precisa expuesta por Faraday hace referencia al ánodo como el electrodo positivo al que se dirigen los iones negativos (aniones) y al cátodo como el electrodo negativo al que se dirigen los iones positivos (cationes).



*4.1 Esquema representativo de una celda electroquímica

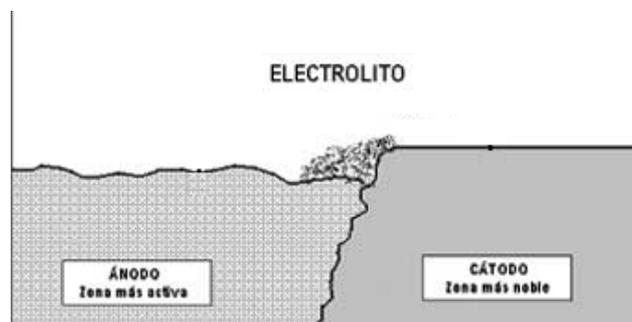
"Propongo que se distinga a tales cuerpos llamando aniones (ἀνίων lo que asciende.) a los que van al ánodo del cuerpo en descomposición; y a los que pasan al cátodo, cationes (κάτιών lo que desciende); y cuando tenga ocasión de hablar de ellos conjuntamente los llamaré iones" [4]

i

El electrolito siempre actúa como el medio que sirve de conductor eléctrico. Para que exista migración de electrones del ánodo al cátodo, el electrolito debe contener iones libres.

Como vemos la corrosión electroquímica involucra dos reacciones de media celda, una reacción de oxidación en el ánodo y una reacción de reducción en el cátodo, quedando el electrolito como medio activo en el proceso.

Estas reacciones de reducción-oxidación (también conocidas como reacciones redox) son las reacciones de transferencia de electrones. Esta transferencia se produce entre un conjunto de elementos químicos, uno oxidante y uno reductor. En el proceso debe haber un elemento que ceda electrones y otro que los acepte.



*Figura 4.2 Diferenciación gráfica de los dos electrodos y el electrolito.

El agente reductor (ánodo) es aquel elemento químico que suministra electrones de su estructura química al medio, aumentando su estado de oxidación, es decir; oxidándose. El agente oxidante (cátodo) es el elemento químico que tiende a captar esos electrones, quedando con un estado de oxidación inferior al que tenía, es decir; reducido.

Un sistema redox también se puede considerar como un electrodo metálico sumergido en una solución que contenga iones del propio metal. De este modo la transferencia de carga tiene lugar en la forma de iones metálicos. La reducción se produce en los átomos metálicos de la superficie del electrodo y la oxidación en los iones de la solución [5].

4.3 Celdas electroquímicas:

Una celda electroquímica es un dispositivo simple donde actúan dos electrodos y el electrolito capaz de dar electricidad por la acción química dentro de esta, o de producir una acción química por el paso de electricidad a través suyo.

Las celdas donde ocurren reacciones espontáneas redox se denominan celdas galvánicas, es decir, una celda galvánica origina energía eléctrica a consecuencia de una reacción de transferencia de electrones que ocurre espontáneamente. Cuando las reacciones no se realizan espontáneamente, podemos aplicar corriente eléctrica mediante una fuente de potencial y provocar que la reacción ocurra. Este proceso se denomina electrólisis y la celda en la que se realiza el proceso se denomina celda electrolítica.

4.4 Tendencia a la corrosión:

En cualquier reacción química, incluida la de un metal con un medio agresivo, la tendencia a realizarse se mide por la variación de la energía libre de Gibbs, ΔG . Cuanto más negativo es su valor, mayor es la tendencia a realizarse la reacción. Cabe comentar que la velocidad de la reacción (velocidad de corrosión) es independiente del valor de la variación.

El incremento de energía libre de Gibbs para casi todos los óxidos metálicos es negativo y, por lo tanto, son estables en atmósferas de oxígeno. Los metales no son estables en atmósfera de oxígeno, por lo tanto se oxidan. La formación de óxidos dificulta la posterior reacción del

oxígeno. Si sometemos un material oxidado a la abrasión, el óxido desaparece rompiéndose la película que se forma a la superficie del material, pero el material desnudo se vuelve a oxidar rápidamente. De no formarse esta capa, el metal se oxidaría talmente. De esto podemos deducir que un metal puede resistir a su oxidación según su oxidación superficial. De esto se puede deducir que hay óxidos metálicos que protegen a su metal base y otros que lo destruyen totalmente.

Existe una relación detallada por Pilling-Bedworth[6] para la formación de películas protectoras y considerar los volúmenes relativos de óxido y metal.

$$\frac{V_{\text{óxido}}}{V_{\text{metal}}} = \left(\frac{M_{\text{óxido}} \cdot \rho_{\text{metal}}}{n \cdot M_{\text{metal}} \cdot \rho_{\text{óxido}}} \right) > 1$$

Donde M es el peso molecular, n el número de átomos del metal en la fórmula del óxido y ρ , la densidad. Si la relación es menor que la unidad, el óxido ocupa un volumen menor que el metal del que se formó. La película de óxido es porosa y cubre parcialmente la superficie del metal y por tanto no protege. Esta película es típica de metales como el magnesio (0,79) o el calcio (0,64).

Si la relación superior a la unidad, los volúmenes de óxido son los adecuados para la formación de una película no porosa y adherente que cubre en su totalidad la superficie del metal, protegiéndolo. Materiales como el aluminio (1,3) o el titanio (1,73) forman espontáneamente y en contacto con el aire, una fina capa de óxido que protege al metal de la oxidación. Este fenómeno se conoce como pasivación.

Pasivación:

Un metal pasivo es aquel que es activo en la serie de potenciales electroquímicos, pero que no obstante, sólo se corroe a velocidad muy pequeña. La pasividad es la propiedad fundamental de la resistencia útil y natural a la corrosión de muchos metales estructurales. Algunos metales y aleaciones se pueden pasivar por exposición a medios pasivadores o por polarización anódica a densidades de corriente lo suficiente elevadas.

Como ejemplo de metales pasivos están el cromo, el níquel, el molibdeno y los aceros inoxidables. Cabe destacar que el titanio también forma parte de este tipo de metales los

cuales se pasivan naturalmente al aire. Los metales y aleaciones de esta clase manifiestan una marcada tendencia a polarizarse anódicamente. La polarización anódica pronunciada reduce las velocidades de reacción observadas.

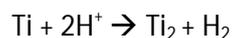
La pasivación no debe ser confundida con la inmunidad, en la cual el metal base es por sí mismo resistente a la acción de los medios corrosivos, por ejemplo el oro y el platino, que no se oxidan fácilmente y por eso se les llama metal noble.

4.5 Potenciales electroquímicos:

En vista del mecanismo electroquímico de la corrosión, la tendencia de un metal a corroerse también se puede expresar como el valor de la fuerza electromotriz (fem) de la pila de corrosión que son parte integral del proceso de degradación. La relación entre la fem "E" y la energía libre de Gibbs, ΔG se puede expresar mediante la siguiente forma: $\Delta G = -n \cdot F \cdot E$ siendo ΔG , nombrado anteriormente como el cambio de energía libre, n el número de electrones, F la constante de Faraday (96.500 C/mol e⁻) y E el potencial al que tiene lugar el proceso.

Por lo expuesto anteriormente, cuanto mayor sea el valor de E de cualquier pila, mayor será la tendencia a realizarse la reacción total de la pila. Todos los valores de potenciales de electrodos están referidos a un electrodo de referencia con potencial 0, siendo éste el hidrógeno, que se fijó como base de comparación al cual comienza a descomponerse el agua desprendiendo oxígeno.

Los demás electrodos con potenciales superiores o inferiores, están dados por la pila que forman con el electrodo de hidrógeno. Por lo tanto, si queremos determinar, por ejemplo, el potencial normal de oxidación del titanio, determinaremos la fem de una pila cuyo otro electrodo es el normal de hidrógeno.



Al establecer la fem de una pila, la convención de signos dicta la dirección en cuanto al flujo espontáneo de la electricidad. Si al poner en corto circuito una pila, fluye de izquierda a derecha la corriente positiva a través del electrolito, la fem es positiva y en consecuencia el electrodo izquierdo es el ánodo y el derecho el cátodo. Si la corriente fluye de derecha a izquierda, la fem es negativa. Al disponer de dos metales, conocidos sus potenciales

electroquímicos, es trivial conocer cuál es el ánodo y cual el cátodo, pudiendo saberse con facilidad que metal sufrirá la corrosión.

Serie de potenciales estándar de reducción

Los metales, unos más que otros, tienen una tendencia natural a la corrosión. Esta diferencia hace que existan metales "nobles" que no se corroen naturalmente y metales muy reactivos, que incluso no pueden existir en estado metálico porque se corroen con mucha facilidad en el aire o en agua. Para determinar con mayor facilidad su tendencia corrosiva, se suelen ordenar según su potencial normal de oxidación o reducción, esta clasificación se conoce como series de potenciales electroquímicas o potenciales de oxidación-reducción (redox). (Tabla 4.1)

*Tabla 4.1 Potenciales estándar de electrodo, a 25°C en solución acuosa.

Reacción	E ⁰ (V)
$F_2 + 2 e^- \rightarrow 2F^-$	2.86
$Au^{3+} + 3 e^- \rightarrow Au$	1.42
$Cl_2 + 2 e^- \rightarrow 2Cl^-$	1.362
$Pt^{2+} + 2 e^- \rightarrow Pt$	1.2
$Pd^{2+} + 2 e^- \rightarrow Pd$	0.98
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0.799
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0.771
$Cu^{2+} + 2 e^- \rightarrow Cu$	0.337
$Sn^{4+} + 2 e^- \rightarrow Sn^{2+}$	0.15
$2H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$	0
$Pb^{2+} + 2 e^- \rightarrow Pb$	-0.126
$Sn^{2+} + 2 e^- \rightarrow Sn$	-0.136
$Ni^{2+} + 2 e^- \rightarrow Ni$	-0.25
$Co^{2+} + 2 e^- \rightarrow Co$	-0.277
$Cd^{2+} + 2 e^- \rightarrow Cd$	-0.403
$Fe^{2+} + 2 e^- \rightarrow Fe$	-0.44
$Cr^{3+} + 3 e^- \rightarrow Cr$	-0.744
$Zn^{2+} + 2 e^- \rightarrow Zn$	-0.763

$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1.662
$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.363
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2.71
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2.295

La tabla es variable dependiendo de las condiciones del medio al que son expuestos, pero por convenio [7] se estipuló una tabla de potenciales estándar, en condiciones de 25°C y en una solución acuosa.

Los elementos de la tabla tienen un potencial estándar positivo o negativo. Eso significa que los elementos con un potencial negativo serán más fáciles de oxidar que el hidrógeno y los elementos con un potencial positivo serán más difíciles de oxidar que el hidrógeno. Generalmente los metales positivos con alto potencial son metales nobles, suelen estar en un estado de metal puro mientras que los metales no nobles se encuentran normalmente como compuesto. De esta forma los fuertes oxidantes (que serán reducidos) tienen un potencial estándar negativo y los fuertes agentes reductores tienen un alto potencial estándar positivo.

5- PROTECCION CONTRA LA CORROSIÓN

Los diferentes métodos de protección frente a la corrosión pueden clasificarse en base a sus mecanismos de actuación. Así, la protección puede lograrse tanto cambiando el estado del metal (especialmente su superficie) como variando el medio atmosférico en contacto con el metal, o estableciendo una barrera entre el metal y el medio (recubrimientos).

Los principales recursos contra la corrosión que se suelen utilizar para proteger del óxido son:

- 1- *Interrupción del circuito*
- 2- *Pasivación*
- 3- *Recubrimientos de la superficie metálica*

5.1 Interrupción del circuito:

Uno de los métodos más usados para proteger las superficies de los metales frente a la corrosión es eliminar la transferencia de electrones; mediante la eliminación del contacto entre los dos metales que forman el par se consigue una interrupción del circuito y se anula la cesión de electrones que forman la corrosión.

Otros métodos de interrumpir el contacto entre metales son:

- Eliminando el oxígeno disuelto en el electrolito.
- Usar metales cuyo potencial electroquímico sea muy semejante.
- Mediante catodización, es decir, cambiar las condiciones de polaridad del circuito.

5.2 Pasivación

La pasivación explicada anteriormente consiste principalmente en la estabilización de las sustancias adsorbidas por el metal y el mantenimiento de una película protectora durante un tiempo determinado, lo que permite que el metal quede protegido contra la corrosión

5.3 Recubrimientos de la superficie metálica

La protección de superficies por revestimientos tiene una doble misión: primeramente establecer una barrera entre el material que ha de proteger y el agente agresivo, pero también es muy importante tener en cuenta que la corrosión es un fenómeno electroquímico; por tanto un aumento de la resistencia química del medio servirá como protección.

Se pueden utilizar como recubrimiento materiales metálicos o no metálicos, siendo estos últimos los más utilizados.

5.3.1 Recubrimientos metálicos

Existen varios procesos utilizados para proteger con capas de elementos metálicos una superficie que se pueda corroer, están basadas en técnicas electroquímicas y su función es principalmente servir de capa sacrificada o de capa resistente para decelerar el tiempo de corrosión en la superficie que interesa proteger.

Galvanizado: la pieza del metal base que actúa como cátodo se suspende en un baño electrolítico de solución acuosa de la sal del metal a precipitar. Las propiedades protectoras de éste procedimiento son muy eficientes y su tecnología muy simple.

Difusión: Para atribuir a la capa superficial del metal gran resistencia a la formación de óxidos, dureza y resistencia al desgaste se aplica la saturación de la capa superficial con distintos

metales (aluminio, cromo, silicio). El tratamiento termoquímico se denomina también recubrimiento por cementación.

Pulverización: Consiste en que la superficie del metal, previamente limpiada, se pulveriza con metal fundido con ayuda de aire comprimido (pulverizador). Este recubrimiento resulta poroso y por ésta razón disminuye la calidad con respecto al galvanizado. Los materiales de recubrimiento son de zinc, cadmio y sus aleaciones.

Plaqueado: consiste en la formación, sobre el metal a proteger de una capa de metal que crea una película fuerte. El hierro se plaquea con cobre y acero inoxidable.

5.3.2 Recubrimientos no metálicos

Los recubrimientos no metálicos pueden ser orgánicos e inorgánicos. La función primaria de un recubrimiento orgánico en la protección contra la corrosión es aislar el metal del ambiente corrosivo. Existen muchas formulaciones de recubrimientos orgánicos, así como también una amplia variedad de procesos de aplicación para seleccionar de un producto dado o una condición de servicio.

Los recubrimientos no metálicos inorgánicos incluyen porcelanas, tintas de cemento y silicatos, vítreos y otros cerámicos resistentes a la corrosión. Al igual que los revestimientos orgánicos, los inorgánicos se utilizan para aplicaciones en corrosión como recubrimientos de barrera [8].

6- CORROSIÓN EN IMPLANTES METÁLICOS

La corrosión es uno de los principales procesos que causa problemas cuando los metales son utilizados como implantes en el cuerpo humano. Los fluidos corporales contienen agua, oxígeno disuelto, proteínas y diferentes iones, como el cloro y el hidróxido. Como resultado el cuerpo humano representa un entorno altamente agresivo para el material implantado. La corrosión que se produce en el metal en condiciones fisiológicas es de tipo electroquímico y la resistencia a la corrosión del implante es consecuencia de su biocompatibilidad.

Los tipos de corrosión más habituales en los implantes metálicos son las denominadas corrosión bajo tensión, y corrosión por fatiga, que se producen cuando el material en ambiente corrosivo está sometido a tensiones mecánicas externas de tipo estático o cíclico,

respectivamente. La tensión mecánica provoca la aparición de zonas anódicas en los lugares donde haya una mayor intensidad de tensión, respecto a las zonas no tensionadas, que se comportarían como zonas catódicas.

Otro tipo de corrosión de importancia en los metales implantados es la producida por el desgaste. Cuando los materiales tienen rozamiento, se producen fácilmente zonas anódicas y catódicas, la fricción promueve la destrucción de las capas de óxido por el efecto de la fricción generándose otras nuevas capas donde los residuos sobrantes van a parar a los tejidos vivos.

Por tanto, en los materiales implantables lo que interesa es una buena resistencia al desgaste. Las aleaciones metálicas más utilizadas son normalmente de titanio (incluyendo nuestros ensayos) y suelen tener una buena resistencia al desgaste, por lo tanto se endurecen artificialmente, mediante el proceso de anodización y tratamientos térmicos.

CAPITULO I

-PARTE TEÓRICA-

FUNDAMENTOS SOBRE LOS BIOMATERIALES Y LA BIOCOMPATIBILIDAD



Fundamentos sobre los Biomateriales y la Biocompatibilidad

1- INTRODUCCIÓN

1.1 Conceptos preliminares biomateriales:

1.2 Breve historia de los materiales biocompatibles

2- CARACTERÍSTICAS GENERALES

2.1 Comportamiento y condiciones:

2.2 Clasificación de los biomateriales:

3- MATERIALES IMPLANTABLES

3.1 Implantes metálicos:

3.1.1 Acero inoxidable:

3.1.2 Aleaciones base Cobalto:

3.1.3 Otros metales:

3.1.4 Inconvenientes de los implantes metálicos:

3.2 Implantes cerámicos:

3.3 Implantes poliméricos y compuestos:

4- IMPLANTES DENTALES

5- EFECTOS EN EL CUERPO HUMANO (Implantes metálicos)

5.1 Osteointegración:

5.2 Esfuerzos y Cargas:

5.3 Efectos Nocivos:

CAPÍTULO. I- FUNDAMENTOS SOBRE LOS BIOMATERIALES Y LA BIOCOMPATIBILIDAD

1- INTRODUCCIÓN

1.1 Conceptos preliminares biomateriales:

Los biomateriales se distinguen de los demás materiales en que tienen una serie de propiedades químicas, físicas y biológicas, que les permiten mantenerse en un medio extremadamente hostil hacia ellos, como cuerpos extraños al medio en el que son colocados.

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. Con el fin de encontrar consenso, se buscaron una serie de definiciones comunes, aprobándose, finalmente la de de Biomaterial como: "Un material no vivo utilizado en un aparato médico y concebido para interactuar con sistemas biológicos". Esta definición se quedó algo imprecisa en los años posteriores y en la segunda conferencia sobre definiciones en el campo de Biomateriales, celebrada también en Chester (Reino Unido) en 1991, se 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".

Hay que hacer una notable diferencia entre un biomaterial y un material biológico, el cual es producido por un sistema biológico, como puede ser el hueso.

1.2 Breve historia de los materiales biocompatibles:

La utilización de biomateriales se inició hace ya muchos siglos, puesto que se han encontrado trazas de prótesis implantadas en momias egipcias. También durante las civilizaciones clásicas de Grecia y Roma (siglo VII a.C. a siglo IV d.c.) se usaron materiales no biológicos, en particular, metales y otros materiales naturales para el tratamiento de heridas y de algunas enfermedades.

No fue hasta el siglo XIX cuando empezaron las primeras aplicaciones de biomateriales en medicina con la introducción de las técnicas quirúrgicas asépticas. A principios de 1900 se empiezan aplicar las primeras placas óseas hechas de metal con la finalidad de separar roturas o fracturas. Durante los siguientes años las aleaciones metálicas constituyen la única forma de

biomateriales en uso. Sus aplicaciones se extienden desde reparaciones óseas hasta sistemas de liberación de medicamentos. No es hasta la Segunda Guerra Mundial cuando se produce un rápido avance en la ciencia de los polímeros, principalmente enfocado a las aplicaciones médicas debido al enorme aumento de su demanda producida por la necesidad de rehabilitar a millones de inválidos de guerra.

Este aumento corrió en paralelo con avances en otros terrenos que crearon condiciones favorables para obtener soluciones eficaces. Entre ellas cabe mencionar a la investigación y desarrollo en general de nuevos materiales, es especial de los poliméricos, la disminución del riesgo de infecciones causada por la aparición de los antibióticos eficaces y los adelantos en el conocimiento de los procesos biológicos desencadenados como consecuencia del contacto de la materia viva con el biomaterial.

La observación clínica de que la inclusión de partículas metálicas en los cuerpos de los soldados heridos era bien tolerada, otorgó a los médicos un criterio empírico que justificó el uso de implantes metálicos para corregir daños en el cráneo o para la fijación interna de fracturas. La comprobación de que los pilotos de guerra no sufrieron alteraciones en la funcionalidad del ojo frente a inclusiones oculares de astillas de poli (metilmetacrilato), polímero vítreo empleado en las ventanillas de los aviones, condujo al desarrollo de las lentes intraoculares fabricadas con este material. Estas son consideradas aún hoy en día como uno de los implantes más exitosos. El poli (metilmetacrilato) también se usa con éxito en cirugía ortopédica como cemento para la fijación de prótesis.

Los polímeros no únicamente reemplazaron a otros materiales en aplicaciones médicas, como la sustitución de los catéteres metálicos por polietileno, sino que abrieron el campo a otras nuevas aplicaciones antes difícilmente asequibles. Así, en 1950 se fabrica el primer corazón artificial, llevado a la práctica a finales de 1960[9]. En la actualidad los polímeros continúan en amplio crecimiento y sus aplicaciones son cada vez mayores dentro del campo de la medicina, mejorando las propiedades de los materiales ya existentes y desarrollando nuevos polímeros para aplicaciones específicas.

2- CARACTERÍSTICAS GENERALES

2.1 Comportamiento y condiciones:

Un biomaterial ha de tener la capacidad de llevar a cabo sus prestaciones con una respuesta adecuada del huésped en una situación específica. No todo material es susceptible de ser usado en la curación de enfermedades y deficiencias de los pacientes. El implante artificial ha de ser aceptado por parte de los tejidos que lo rodean y del cuerpo en general. Por lo tanto el material usado ha de ser biocompatible, no debe producir irritación de las estructuras cercanas, infecciones, alergias...

Si no seleccionamos el material adecuadamente al problema presentado por el enfermo se puede producir lo comúnmente llamado rechazo. El sistema inmunológico puede atacar el "agente extraño", es decir el material implantado, y producir una respuesta adversa. Existen dos tipos de respuestas ocasionadas por el rechazo del material implantado. La primera es llamada respuesta local, ya que se produce en las inmediaciones del implante, ocasionando una inflamación de los tejidos adyacentes que se manifiesta con hematomas y fuertes dolores. La otra respuesta es la llamada remota, ya que repercute en otro órgano del cuerpo, ocasionando infecciones.

Entre el organismo receptor y el biomaterial hay una doble acción, uno actúa sobre el otro y viceversa. Al trabajar con biomateriales es necesario conocer los dos aspectos de respuestas entre el implante y el organismo y los efectos que se puedan producir entre los dos. El material da lugar a una respuesta biológica del organismo receptor, como ya hemos visto, puede haber un rechazo del mismo. Pero el cuerpo también puede actuar adversamente al material implantado. Un claro ejemplo es la posible degradación del material a causa de la corrosión, el material pierde sus propiedades mecánicas y su funcionamiento no es óptimo.

El medio fisiológico es altamente agresivo, tiene una elevada actividad química. Hay que tener en cuenta las condiciones físicas y químicas del contorno del material. La reacción contraria del cuerpo humano se produce a distintos niveles: físico-químico, molecular y celular. Es muy importante saber o intentar predecir el comportamiento del material dentro del cuerpo, conociendo si es biocompatible y si sufrirá corrosión [10].

Para que el comportamiento entre el implante y el organismo será lo menos vulnerable posible, deben cumplirse una serie de condiciones prioritarias:

- El material no debe incluir componentes solubles en el sistema vivo excepto si es de forma intencionada para conseguir un fin específico (por ejemplo en sistemas de liberación de medicamentos).
- El sistema vivo no debe degradar del implante excepto si la degradación es intencionada y diseñada junto con el implante (por ejemplo en suturas absorbibles).
- Las propiedades físicas y mecánicas del polímero, deben ser las más apropiadas para ejercer la función para la que han sido elegidas (por ejemplo un tendón sustituido debe tener un módulo de tensión adecuado, una membrana de diálisis la permeabilidad apropiada, una junta de cadera debe tener un bajo coeficiente de rozamiento). Las propiedades mecánicas deseadas deben mantenerse durante el tiempo de vida esperado para el implante (por ejemplo no tiene que producirse una relajación significativa en un implante elastomérico).
- El material debe ser biocompatible, siendo este concepto extensible al potencial cancerígeno que pueda poseer y a la interacción con el sistema inmunológico del que va a formar parte.
- El implante debe ser esterilizable y libre de bacterias y endotoxinas adheridas a las paredes de las células de las bacterias.

En general la mayor parte de los materiales metálicos, poliméricos... no satisfacen todas estas condiciones, de manera que los materiales utilizados en medicina deben de ser diseñados específicamente para cumplir unas determinadas funciones. Así se puede afirmar que la creación de biomateriales es una labor que hay que realizar entre el médico, científico y el ingeniero.

2.2 Clasificación de los biomateriales:

No existe una única clasificación de los biomateriales debido a la gran variedad de aplicaciones dentro de la medicina actualmente. Existe una clasificación propuesta por el organismo A.S.T.M (American Society for Testing Materials) que englobaría los usos, tipos y aplicaciones de cada biomaterial [11]. Esta sociedad es una corporación sin ánimo de lucro fundada en 1898, para el desarrollo y estandarización de las características de los materiales, productos, sistemas y servicios, así como su conocimiento. La estandarización incluye métodos de ensayo, definiciones, prácticas recomendadas.

La clasificación propuesta es la siguiente:

- Aparatos externos: están en contacto con las superficies del cuerpo, por ejemplo electrodos, prótesis externas.
- Aparatos con comunicación exterior: en comunicación con canales naturales internos (catéteres urinarios, aparatos intrauterinos), en comunicación con tejidos y fluidos (contacto corto tiempo, contacto tiempo medio...), en contacto con la sangre.
- Aparatos implantados largo tiempo: en contacto con el hueso, con tejidos y fluidos tisulares, y en contacto con la sangre.

Una clasificación más cercana al ingeniero consiste en ordenar los materiales en los tres grupos principales según su naturaleza: metales, cerámicos, poliméricos y compuestos (*Tabla 3.1*).

*3.1 Materiales para implantación.

Material	Ventajas	Inconvenientes	Ejemplos
Metales: Titanio, A. Inoxidable, oro, plata...	Resistencia a esfuerzos de alto impacto, alta resistencia al desgaste.	Baja biocompatibilidad, corrosión en medios fisiológicos, alta densidad, pérdida de propiedades mecánicas con tejidos conectivos suaves.	Fijación ortopédica: Tornillos, clavos, alambres, placas, barras intermedulares, implantes dentales.
Cerámicos: Óxidos de aluminio, aluminatos de calcio, óxidos de Titanio, carbonos.	Baja biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, inerte, resistencia a la alta corrosión	Fractura ante esfuerzos de alto impacto, difícil fabricación, baja resistencia, inelásticos, alta densidad	Prótesis de cadera, dientes, dispositivos transcutáneos
Polímeros: Nylon, Teflón, Silicón, Dacrón	Elásticos, fáciles de fabricar, baja densidad	Baja resistencia mecánica, degradación con el tiempo	Suturas, arterias, venas, nariz, orejas, mandíbulas, dientes, tendones.
Compuestos: Cerámica-metal, carbón-otro material	Buena compatibilidad, inerte, resistencia a la corrosión, alta resistencia a los esfuerzos.	Carecen de consistencia en la fabricación del material	Válvulas cardiacas, uniones óseas, marcapasos.

3- MATERIALES IMPLANTABLES

3.1 Implantes metálicos:

Los materiales metálicos utilizados en implantes quirúrgicos eran fundamentalmente el oro y la plata hasta el siglo XVIII. Posteriormente empezaron a utilizarse los aceros y ya en este siglo aparecieron los aceros inoxidable y las aleaciones de cromo-cobalto-molibdeno, siendo la década de los años 40 cuando se introdujeron el titanio y sus aleaciones.

Los materiales metálicos implantables tienen una gran importancia dentro del campo de los biomateriales, tanto económica como clínicamente hablando. El mercado americano de implantes y artilugios ortopédicos en el 1991 fue de unos 2.098 millones de dólares, de los cuales 1.379 millones corresponden a prótesis metálicas de articulaciones (más del 50%).

Clínicamente hablando, los implantes metálicos están presentes en el 40% de intervenciones realizadas [12].

Muchos metales pueden ser tolerados por el cuerpo humano en pequeñas cantidad de (Fe, Cr, Ni, Ti, Co...). Sin embargo no todos los materiales metálicos son aceptados biológicamente por parte de los tejidos que están en contacto con ellos. Por tanto, los estudios de biocompatibilidad son fundamentales para la implantación de un nuevo material.

Los materiales metálicos implantables deben presentar una buena resistencia a la corrosión. Si se produce la oxidación del metal por el ambiente hostil del cuerpo humano, además de que el implante se debilita, se produce una liberación de productos de corrosión a los tejidos circundantes que producen efectos no deseables. Los metales que cumplen estas condiciones son los aceros inoxidable, las aleaciones base cobalto, el titanio y, entre otros de menor uso el tantalio y metales nobles como platino y oro.

En este capítulo se tratarán brevemente los aceros inoxidable, las aleaciones base cobalto y otros metales con menor uso ya que son parte importante en el campo de los biomateriales. El titanio se describirá con más detalle en un capítulo posterior ya que es el material principal de estudio de este proyecto.

3.1.1 Acero inoxidable:

Con el nombre genérico de aceros inoxidable se conoce una serie de aceros resistentes a una gran variedad de agentes corrosivos. En este tipo de aceros, el contenido de cromo es de al menos un 12%. Este elemento es muy reactivo, produciendo un recubrimiento de una película

superficial tan adherente y autorrenovable que resiste a la oxidación aún a temperaturas elevadas.

Existen cuatro tipos de aceros inoxidable dependiendo de su microestructura; los martensíticos, los ferríticos, los austeníticos y los endurecibles por precipitación. Los primeros aceros inoxidable para implantes utilizados fueron los austeníticos y son los que ofrecen mejores resultados para implantes.

Los aceros inoxidable martensíticos se utilizan para la fabricación de material quirúrgico. Por su parte los aceros inoxidable 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 en el sector de la biomedicina.

Incluso los aceros inoxidable austeníticos con menor desgaste, 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.

3.1.2 Aleaciones base Cobalto:

Estas aleaciones se denominan usualmente aleaciones cromo-cobalto y se empezaron a principalmente en odontología. Existen fundamentalmente dos tipos: la aleación colable y las forjadas.

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. 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 de destacar que el módulo elástico de dichas aleaciones está entre 220 y 235 GPa, es decir entre un 10% y un 15% 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.

3.1.3 Otros metales:

Otros metales se han utilizado también en la fabricación de implantes. Se ha demostrado que el tantalio (Ta) es altamente biocompatible, sin embargo, debido a sus pobres propiedades mecánicas y a su alta densidad (16.6 g/cm^3), su utilización está muy limitada a suturas en cirugía plástica y neurocirugía.

El platino y otros metales nobles de su grupo son extremadamente resistentes a la corrosión, aunque tienen muy pobres propiedades mecánicas. Es por ello que sólo se utilizan solos o aleados para producir electrodos tales como las puntas de un marcapasos, debido a sí mismo a sus propiedades eléctricas. El oro y la plata aunque también muy resistentes a la corrosión tienen así mismo muy pobres propiedades mecánicas, lo que les hace de poco interés como materiales implantables.

3.1.4 Inconvenientes de los implantes metálicos:

En la actualidad, para todas aquellas aplicaciones clínicas que requieran soportar cargas altas, se están utilizando implantes, en su mayoría metálicos, lo que origina problemas importantes debido a la gran diferencia de propiedades mecánicas entre el implante artificial y el hueso natural, lo que da lugar a rupturas.

La imposibilidad de regenerar el hueso natural y la presencia de iones que, procediendo del implante artificial, son uno de los principales problemas por el dolor que causan en la zona implantada, además de la posibilidad de que los componentes metálicos puedan ser tóxicos o perjudiciales para el ser humano.

Una alternativa, para paliar en parte estos problemas mientras no se logre un material similar al hueso es recubrir el implante metálico con cerámicas. Esto se está realizando tanto en implantes dentales como en prótesis de cadera, aunque el camino que hay que recorrer es todavía muy largo para mejorar estos productos. El proceso de recubrimiento de un metal por una cerámica es complejo y existen muchos métodos para realizarlo. De él depende, en gran parte, el éxito clínico, ya que la calidad y la duración de la fijación en la interfaz dependen en gran medida de la pureza, tamaño de partícula, composición química del recubrimiento, espesor de la capa y características superficiales del sustrato.

3.2 Implantes cerámicos:

El uso de materiales cerámicos es bien conocido en odontología, pero su uso en otro tipo de implantes médicos es relativamente nuevo. La principal ventaja de las cerámicas en comparación con otros materiales es que tienen una muy baja reactividad química lo cual les hace inertes y por lo tanto biocompatibles en el cuerpo humano. Los implantes de carbono se han demostrado especialmente convenientes como intercara con la sangre, como en el caso de válvulas cardíacas. Asimismo, son utilizados cementos óseos basados en fosfatos de calcio como la hidroxiapatita que tiene el contenido mineral del hueso para relleno de cavidades.

Aunque no se van a explicar detalladamente, es conveniente tener un concepto sobre los biomateriales más usados en la rama de las cerámicas. En nuestro proyecto solo se llevan a estudio los implantes metálicos, principalmente aleaciones de titanio.

Como resumen cabe destacar los cuatro tipos principales de cerámicas más utilizadas para implantes y tratamientos de adhesión al cuerpo humano, son: el carbono, el óxido de aluminio, hidroxiapatita y algunas cerámicas policristalinas.

3.3 Implantes poliméricos y compuestos:

Las posibilidades que ofrecen los polímeros para ser implantados en el cuerpo humano son muy grandes debido al hecho que pueden fabricarse fácilmente en formas muy distintas tales como fibras, tejidos, películas y bloques de diferentes tamaños y formas. Cabe destacar que en realidad los constituyentes de los tejidos naturales no son más que estructuras poliméricas, y por consiguiente los polímeros sintéticos poseen un buen número de similitudes con aquellas.

Sus usos van desde cementos óseos acrílicos, sustitutos de venas o arterias, fibras de sujeción de órganos, hilos de suturas, etc. Cabe destacar los materiales compuestos, que son combinaciones de los otros tres tipos de materiales que han sido citados (metálicos, cerámicos y/o polímeros). Estos materiales pueden combinar las propiedades más adecuadas de los diferentes materiales, caben destacar de esta familia, las fibras de carbono, compuestos cerámica-polímero para sistema de obturación en odontología o materiales compuestos de fibra de vidrio para su aplicación en placas de osteosíntesis.

4- IMPLANTES DENTALES

Aunque todo el mundo esté familiarizado con alguna forma de implante dental, en especial los implantes de amalgama para tapar las caries, no es tan común encontrarse con la sustitución total de un diente o alveolo. La sustitución total de dientes ha sido un reto debido a la naturaleza percutánea en un ambiente hostil que está constantemente cambiando su composición química, su pH y su temperatura. Los dientes sufren además las mayores tensiones compresivas de todo el organismo [13]. Todavía no ha sido posible encontrar un material con una técnica satisfactoria que permita sostener al masticar, no sólo tensión compresiva, sino además, un par más de torsión y tensión de cizalladura. Los implantes dentales pueden clasificarse en dos grandes categorías: los superiostales/grapas/transostales y los implantes endóseos. Los primeros sirven para dar soporte a la dentadura mientras que los segundos restauran la función de los dientes.

El implante endóseo se inserta en el lugar del diente que falta o que se extrajo, en orden a restaurar la función original. Existen muchos tipos distintos de implantes endóseos. La principal idea detrás de todos ellos consiste en alcanzar la fijación al hueso a largo plazo de un poste metálico. Dicho poste será posteriormente cubierto por una corona adecuada después de que el implante se haya fijado firmemente al cabo de entre uno y cuatro meses. Estos postes pueden ser tanto de acero inoxidable, de Co-Cr como de aleación de Ti. En su gran mayoría son de titanio comercialmente puro debido a su capacidad de osteointegración aunque en la actualidad se han conseguido buenos recubrimientos de hidroxioapatita que permite una excelente fijación al hueso vivo en relativamente poco tiempo.

Los implantes superiostales y grapa/transostales se han utilizado con éxito para proporcionar un sistema para la fijación de una dentadura postiza en pacientes desdentados. Los materiales aquí son muy similares al caso anterior.

En definitiva un implante dental es una raíz artificial, un tipo de tornillo normalmente de titanio que se coloca dentro del hueso alveolar para sustituir uno o varios dientes. (Figura 4.1) El cirujano adapta la longitud, el diámetro y la forma del implante al caso gracias a un examen radiológico que permite mirar la estructura anatómica y evitar dañar a las raíces de los dientes vecinos.



*Figura 4.1 Representación de la estructura de un implante dental

5- EFFECTOS EN EL CUERPO HUMANO (IMPLANTES METÁLICOS)

5.1 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 [14]. 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 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 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.

5.2 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. De allí que para las prótesis sea necesario usar metales de alta resistencia, pero también deben cumplir otra condición y es que sean compatibles, se habla de biocompatibilidad, con los tejidos del organismo.

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. Es por este motivo que personas que superen un cierto peso no pueden colocarse prótesis de cadera de ningún tipo ya que durarían poco tiempo.

5.3 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 de 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 , y puede atraer y rodear biomoléculas. 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. Hay bastantes estudios que indican que la biocompatibilidad general de la aleación Ti-6Al-4V es equivalente a la del metal comercialmente puro.

En vista de posibles diferencias entre esta aleación y el metal puro, y la atribución de estas diferencias al aluminio y al vanadio, muchos grupos de investigación han desarrollado aleaciones alternativas, como Ti-5Al-2.5Fe y Ti-6Al-7Nb, siendo ésta una de las razones por las que se ha incluido la última aleación en el proyecto.

CAPITULO I

-PARTE TEÓRICA-

MATERIALES: EL TITANIO



Materiales: El Titanio

1- INTRODUCCIÓN

Generalidades sobre el titanio:

2- CARACTERÍSTICAS GENERALES

2.1 Propiedades físicas:

2.2 Propiedades químicas:

2.3 Propiedades mecánicas:

3- ALEACIONES DE TITANIO

3.1 Introducción:

3.2 Elementos estabilizadores:

3.3 Aleaciones α :

Titanio Comercialmente Puro:

3.3 Aleaciones casi- α :

3.4 Aleaciones $\alpha + \beta$:

3.5 Aleaciones β :

4- APLICACIONES DEL TITANIO

4.1 Introducción:

4.2 Aplicaciones biomédicas:

Tipos y especificaciones:

5- ALEACIONES TRATADAS

5.1 La aleación Ti-6Al-4V:

5.2 La aleación Ti-6Al-7Nb:

CAPÍTULO. I- MATERIALES: EL TITANIO

1- INTRODUCCIÓN

Generalidades sobre el titanio:

El titanio es un elemento que se puede encontrar en cualquier punto del universo. Ha sido detectado en las estrellas, en el polvo interestelar, en meteoritos y en la corteza terrestre. Es el noveno elemento más abundante de la Tierra, con un 0.8% en peso, estando presente en numerosas rocas ígneas. Los minerales que muestran una mayor concentración de este metal son el rutilo (TiO_2) y la ilmenita (FeTiO_3).

El titanio fue descubierto por el sacerdote y mineralogista inglés William Gregor en 1791. De la ilmenita procedente de unas arenas negras halló el óxido del nuevo metal. En 1795 un científico alemán descubrió el mismo elemento del rutilo, dándole el nombre de titanio.

En 1937 el doctor Wilhem Kroll, en asociación con Siemens y Helske, desarrolló un proceso para la obtención de titanio consistente en la reducción del compuesto tetracloruro de titanio con magnesio molido, en una atmósfera de argón para evitar la oxidación. Este fue el primer proceso que permitió la obtención de cantidades apreciables de titanio puro, y se sigue utilizando mayoritariamente en la actualidad.

Los pasos a seguir para su obtención son:

Cloración del mineral para conseguir tetracloruro de titanio (TiCl_4).

Reducción de TiCl_4 para conseguir Ti metálico (proceso Kroll), en forma de piedritas esponjosas.

Purificación de estas piedras para quitar los productos de reducción

Separación granulométrica

Las impurezas resultantes en la obtención del titanio básicamente son: 0.13% de magnesio, 0.11% de oxígeno, 0.2% de hierro, 0.087% de carbono y 0.04% de nitrógeno.

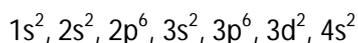
Las posibilidades que ofrece el titanio no fueron conocidas hasta el 1943. Durante la II Guerra Mundial, la Oficina alemana de minas comenzó a entrever las potencialidades del titanio. Una vez acabada la guerra, y con el doctor Kroll como miembro de dicho organismo, publicó

el primer gran informe sobre el metal, titulado "Metallic Titanium and its Alloys" [15], en el que se indicaban las interesantes propiedades del metal.

2- PROPIEDADES DEL TITANIO

2.1 Propiedades físicas:

El titanio natural es un elemento común en la corteza terrestre. Es un elemento de transición, como el hierro, con una estructura electrónica:



La cual es característica de este grupo de elementos, con su capa "d" incompleta. Dicha estructura electrónica permite que el titanio forme soluciones sólidas con muchos elementos sustitucionales. Esto propicia los tratamientos térmicos con transformación parcial.

Desde un primer momento se ha considerado como un metal liviano ($4,5 \text{ g/cm}^3$), que pesa un 45% menos que el acero ($7,8 \text{ g/cm}^3$) y solo el 60% más que el aluminio ($2,7 \text{ g/cm}^3$).

Su relación resistencia-peso hace que las aleaciones a base de titanio sean superiores a todos los metales y aleaciones de ingeniería en un rango de temperaturas de -253^0 C a 594^0 C . Esta ventaja va acompañada por una excelente tenacidad, resistencia a la fatiga y resistencia a la corrosión.

Entre sus propiedades físicas cabe destacar su alto punto de fusión (capaz de trabajar a altas temperaturas), baja conductividad térmica y bajos coeficientes de conductividad térmica y eléctrica. Las propiedades físico-químicas del titanio se resumen en la *tabla 2.1*. La tecnología moderna se ve atraída por sus propiedades, por ello no es de extrañar que sea una de las más cotizadas materias primas [16].

*Tabla 2.1 Propiedades fisicoquímicas del Titanio

Nombre	Titanio
Número atómico	22
Valencia	2,3,4
Estado de oxidación	+4
Electronegatividad	1,5
Radio covalente (Å)	1,36
Radio iónico (Å)	0,68

Radio atómico (Å)	1,47
Configuración electrónica	[Ar]3d ² 4s ²
Primer potencial de ionización (eV)	6,89
Masa atómica (g/mol)	47,90
Densidad (g/ml)	4,51
Punto de ebullición (°C)	3260
Punto de fusión (°C)	1668
Conductividad eléctrica	2,6 10 ⁶ W ⁻¹ m ⁻¹
Conductividad térmica	21,9 Wm ⁻¹ K ⁻¹ (a 300 K)
Calor específico	0,523 Jg ⁻¹ K ⁻¹ (a 300 K)

El titanio sufre una transformación alotrópica a temperatura ambiente y presenta una estructura hexagonal compacta (llamada fase α), mientras que por encima de los 882 °C dicha estructura se convierte en una cúbica centrada en el cuerpo (llamada fase β). Esto permite que se puedan realizar tratamientos térmicos con transformación total [17].

El titanio es un mal conductor de la electricidad. Es treinta veces peor conductor que el cobre y diez veces peor conductor que el aluminio. Por eso no es usado en el transporte de electricidad. Respecto a sus propiedades magnéticas, el titanio puede ser clasificado como paramagnético, implicando una ligera atracción por un campo magnético.

2.2 Propiedades químicas:

El titanio tiene cinco isótopos, con pesos atómicos comprendidos entre 46 y 50, todos ellos estables. El más abundante es el Ti-48. Como es característico en los elementos de transición, el titanio presenta una valencia variable entre el estado bivalente, trivalente y tetravalente. El mayor número de compuestos se da con la valencia tetravalente. Puede formar soluciones sólidas y compuestos, bien con enlace metálico, covalente o bien iónico.

El titanio metálico es un metal blanco y lustroso, con una baja densidad. Presenta una excelente resistencia a la corrosión, ya que soporta el ataque de los ácidos inorgánicos, de la mayoría de los orgánicos y del cloro húmedo. Sin embargo reacciona rápidamente con el oxígeno, nitrógeno, el hidrógeno y el carbono.

La gran reactividad del titanio con el oxígeno origina la rápida formación de una capa superficial de óxido. Los óxidos formados van desde el TiO hasta Ti₇O₁₂, cada uno de los cuales muestran una gradación diferente, y para capas delgadas, muestran una superficie

multicoloreada. De esta forma el metal queda protegido por una capa inerte que lo protege de la corrosión. El titanio comparte esta característica con el aluminio, si bien la protección que proporciona la capa de óxido de titanio es muy superior a la de óxido de aluminio, tanto frente a la corrosión como frente a la oxidación. Esta notable propiedad hace del titanio un excelente material para su uso en ambientes corrosivos, biomedicina y en la industria en general.

La biocompatibilidad del titanio es excelente. Su no toxicidad, su excelente resistencia a la corrosión, su compatibilidad con tejidos y huesos lo convierte en un metal excelente para el uso de prótesis óseas, dentales y en otras aplicaciones traumatológicas.

2.3 Propiedades mecánicas:

Las propiedades mecánicas del titanio dependen de su pureza. Pueden considerarse representativos los valores del titanio comercialmente puro **[18]** (grado 1) (Tabla 2.2*)

*Tabla 2.2 Valores representativos de las propiedades mecánicas del titanio

Propiedades	Valor
Resistencia	240 MPa
Límite elástico	170 MPa
Alargamiento	50 %
Dureza	70 HrB; 85 HV

La resistencia es baja, pero puede elevarse a expensas de disminuir su plasticidad (como en otros metales) disolviendo otros elementos en la red cristalina. También hay que tener en cuenta que es susceptible de recibir tratamientos térmicos con transformación total o parcial de su microestructura.

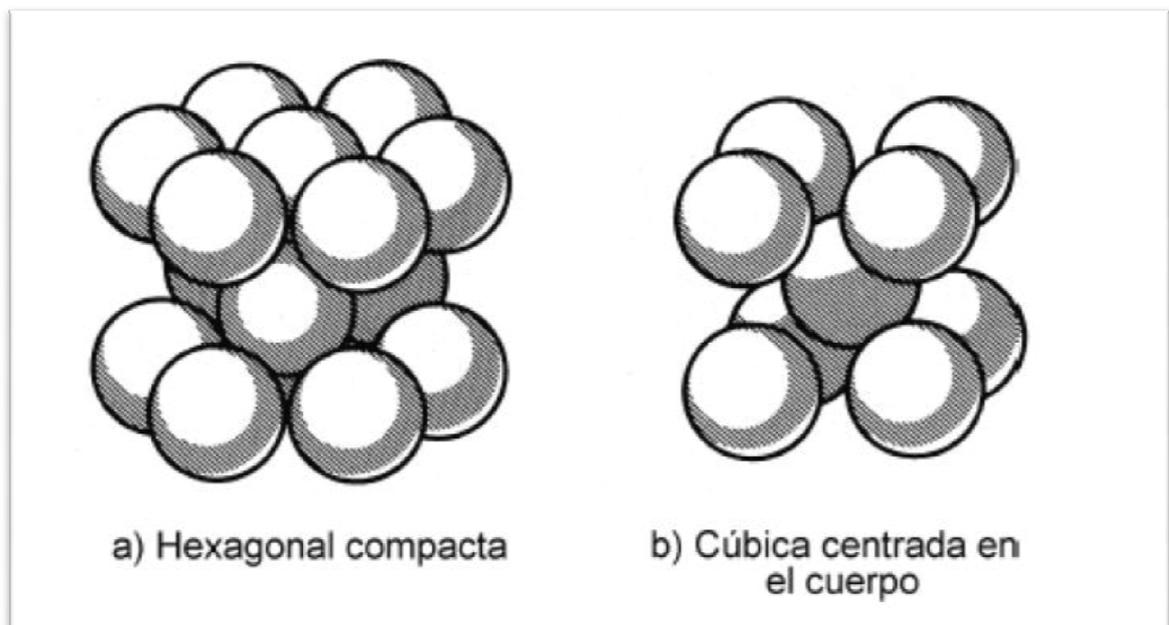
En el caso del titanio, su gran reactividad, su afinidad con el oxígeno, nitrógeno, carbono e hidrógeno, y el hecho de que la solubilidad intersticial de estos elementos en el titanio es varios órdenes de magnitud mayor que en otros metales (como el hierro y el aluminio), hace que estos elementos influyan notablemente en las propiedades mecánicas.

Por esto se definen varios grados del titanio comercialmente puro en función del contenido de estos elementos (que controlan su resistencia y fragilidad).

3 ALEACIONES DE TITANIO

3.1 Introducción:

La metalurgia del titanio se basa en la transformación alotrópica que ocurre a 882°C, temperatura a la cual pasa de una estructura cristalográfica cúbica centrada en cuerpo (BCC) llamada fase β , a una estructura hexagonal compacta (HCP), dicha fase α . (Figura 3.1) Esta transformación alotrópica da al titanio propiedades interesantes al poder tratarse termomecánicamente con transformación completa como en el caso de los aceros. Así se puede controlar las proporciones de fase, las propiedades conseguidas o la textura del material.



*Figura 3.1 Estructuras cristalinas del titanio. HCP y BCC.

Las aleaciones de titanio se pueden clasificar en diferentes familias en función de la fase predominante en la microestructura en estado recocido a temperatura ambiente, de esta manera existen las aleaciones α (y casi α), α/β , β (y casi β).

Los elementos de aleación añadidos en el titanio se suelen clasificar como estabilizadores de la fase α o de la fase β según su efecto, es decir si aumentan o bajan la temperatura de transformación alotrópica.

3.2 Elementos estabilizadores:

El titanio se puede alea con diferentes materiales, que estabilizan una de las dos fases que presenta este material.

Elementos alfa geneos:

El aluminio (también Ga, Ge, B), elemento de sustitución, y los intersticiales O, N, y C son todos fuertes estabilizadores de la fase α , ya que aumentan la temperatura del transus y la cinética de precipitación de la fase α con la fracción del elemento. El Al es el que se utiliza como elemento de sustitución ya que tiene una alta solubilidad en la fase α . Se añade hasta un 6% ya que luego conduce a la precipitación de la fase α (Ti_3Al) frágil. Los intersticiales también proporcionan un endurecimiento importante. Son en general impurezas de elaboración y tienen una influencia al bajar la tenacidad, la resistencia a fatiga y la ductilidad. En general los elementos con menos de 4 electrones de valencia por átomo estabilizan la fase α y se disuelven perfectamente en ella.

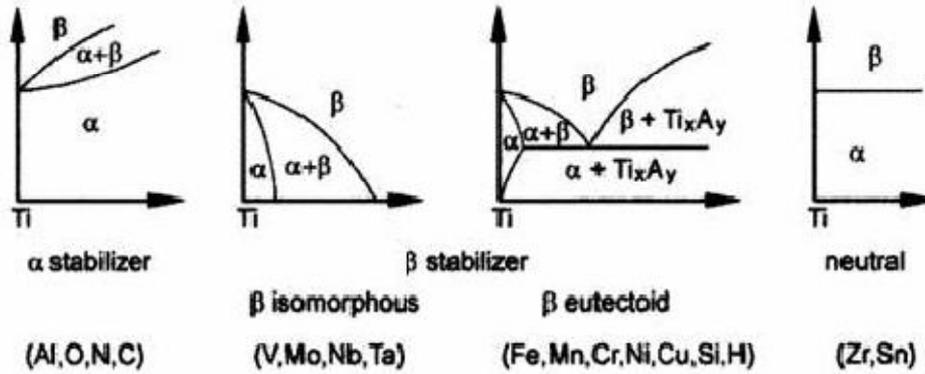
Elementos beta geneos:

Los estabilizadores de la fase β se clasifican en elementos β isomorfos y β eutectoides, en función del correspondiente diagrama de fases. Los más utilizados son el vanadio V, el molibdeno Mo, y el niobio Nb. Se puede estabilizar la fase hasta la temperatura ambiente si las concentraciones en estabilizadores β son suficientes.

Otro grupo de aleantes que estabilizan la fase β son los que forman sistemas eutectoides con el titanio. Estos sistemas poseen una temperatura de transformación eutectoide mucho menor que la temperatura β -trans. Entre estos elementos se destacan el hierro, el manganeso, el cromo, el níquel, el cobre y el silicio.

Elementos neutros:

El estaño y el zirconio son solubles en la fase α y permiten su endurecimiento, pero no tienen casi ninguna influencia en la temperatura de transus, por ello se llaman neutros. El zirconio se utiliza entre un 2% y un 8% para aumentar la resistencia a baja y media temperatura, pero parece que a partir de un 5% disminuye la ductilidad y la resistencia a la fluencia.



*Figura 2.1 Diagramas de fases del titanio. Fase α estabilizada; fases β estabilizadas y con elementos neutros. En orden Izq-Der.

A partir de los diagramas de equilibrio que presenta el titanio aleado con diferentes aleantes, la realización de una clasificación de las aleaciones de titanio es inmediata, según el tipo de fase que presenta la estructura de la aleación a temperatura ambiente.

Se denominan aleaciones α a aquellas aleaciones que presentan una estructura α a temperatura ambiente. El efecto de los aleantes usados en estas aleaciones es generalmente incrementar la temperatura β -transus.

Las aleaciones β son aquellas en las que su estructura a temperatura ambiente es fase β . El efecto del aleante es conseguir estabilizar la fase β de la aleación a temperatura ambiente.

Para lograr este propósito son muy usados los llamados aleantes β -isomorfos. Se denominan aleaciones $\alpha+\beta$ aquellas aleaciones de titanio en las que la estructura del material consiste en una mezcla de fase α y fase β , cuya composición depende del efecto y porcentaje de los aleantes añadidos al titanio.

3.3 Aleaciones α :

Las aleaciones α son las que se forman mediante la adición al titanio de elementos estabilizadores de la fase α , como el aluminio. Estos elementos estabilizadores y otros llamados neutros se disuelven por sustitución en el titanio y elevan su resistencia, pero aumentan su fragilidad. Existe una expresión empírica (Eq. 3.1), llamada de "aluminio equivalente", que indica si la cantidad de aleantes añadidos provocará fragilidad.

$$Al + 1/3 Sn + 1/6 Zr + 10(O + C + 2N) < 9\% \quad (3.1)$$

Si dicha expresión excede el valor de 9 % se forma una fase α_2 , ordenada y coherente con la fase α , con una fórmula general Ti_3X y una estructura hexagonal que provoca fragilidad debido a su pobre ductilidad.

Las aleaciones α generalmente contienen una gran cantidad de aluminio, ya que es un elemento α -estabilizador, y que contribuye a la resistencia a la oxidación a altas temperaturas.

Como se trata de aleaciones de una sola fase, no pueden ser tratadas térmicamente a fin de obtener mejoras en sus propiedades mecánicas.

Las únicas aleaciones de estructura totalmente α son los diferentes grados del titanio comercialmente puro (c.p) y la aleación Ti-5Al-2.5Sn.

Titanio Comercialmente Puro

El titanio comercialmente puro (Ti c.p) está disponible como producto metalúrgico desde los años 50 y se ha utilizado en aplicaciones donde se requiere resistencia mecánica moderada combinada con alta resistencia a la corrosión, buena conformabilidad y soldabilidad.

El Ti c.p está disponible en varias calidades, los cuales tienen diferentes grados de impurezas, tales como el carbón, hidrógeno, hierro, nitrógeno y oxígeno.

Generalmente, el Ti c.p contiene más de 1000 ppm de oxígeno y hierro, nitrógeno, carbón y silicio como principales impurezas. Debido a que cantidades mínimas de impurezas intersticiales afectan mucho a las propiedades mecánicas, no es conveniente diferenciar entre los distintos grados del titanio no aleado en función de su análisis químico. Es mejor y más fácil distinguirlos por sus propiedades mecánicas. Así, los cuatro grados de Ti c.p, según la norma ASTM, se agrupan de la siguiente forma:

- **Titanio c.p grado 1:**

Éste tiene la mayor pureza, la menor resistencia mecánica y la mejor ductilidad y conformabilidad a temperatura ambiente de los cuatro grados.

El grado 1 suele ser utilizado en los casos en que se requiere la máxima conformabilidad, así como cuando sea preciso rebajar los contenidos de hierro y elementos intersticiales para aumentar la resistencia a la corrosión. En este sentido tiene un comportamiento excelente,

desde ambientes altamente oxidantes hasta los que son medianamente reductores, incluyendo los clorados.

- **Titanio c.p grado 2:**

Es el más utilizado para las aplicaciones industriales, teniendo un límite elástico mínimo garantizado de 275 MPa, buena ductilidad y conformabilidad. También posee unas buenas propiedades al impacto a bajas temperaturas, así como una excelente resistencia al desgaste y a la corrosión por el agua del mar y atmósferas marinas. Los incrementos de concentración de hierro y oxígeno en el grado 2, comparados con el grado 1, provocan un aumento de la resistencia a la rotura (345 MPa vs 240Mpa) y límite elástico (275 MPa vs 170 MPa) en el grado 2, pero es a expensas de una disminución en la ductilidad (20 % vs 24 %). Los mayores contenidos de hierro y oxígeno también degradan la resistencia a la corrosión en comparación con el grado 1.

- **Titanio c.p grado 3:**

Posee una excelente resistencia a la corrosión en ambientes, desde altamente oxidantes hasta medianamente reductores, así como una excelente resistencia específica. Por esto es por lo que este grado, como otras aleaciones de titanio, constituye un puente entre el vacío de diseño que dejan el acero y el aluminio, ya que posee la mayoría de las propiedades más deseables de ambos. Este grado del titanio tiene límites máximos en peso de hierro del 0.3% y un 0.35% de oxígeno

- **Titanio c.p grado 4:**

Posee los valores más altos de resistencia mecánica de los cuatro y además de tener una buena ductilidad y aceptable conformabilidad. Su resistencia a la corrosión fatiga en agua salada es excelente. Posee los contenidos en peso permitidos más elevados de los cuatro grados de oxígeno (0.405 %) y hierro (0.5 %). Aumentar los valores de contenido en hierro o elementos intersticiales se traduce en una reducción en su resistencia a la corrosión.

En la *tabla 3.1* se resume la composición química (en %) y en la *tabla 3.2* se observan las propiedades mecánicas de los cuatro grados del titanio comercialmente puro:

*Tabla 3.1 Clasificación del titanio c.p según la norma ASTM F67

Elemento	Grado 1	Grado 2	Grado 3	Grado 4
Nitrógeno	0,03	0,03	0,05	0,05
Carbono	0,1	0,1	0,1	0,1
Hidrógeno	0,015	0,015	0,015	0,015
Hierro	0,2	0,3	0,3	0,5
Oxígeno	0,18	0,25	0,35	0,4

*Tabla 3.3 Propiedades mecánicas de los grados ASTM del Ti c.p

Propiedad	Grado 1	Grado 2	Grado 3	Grado 4
Resistencia a Tracción (MPa)	240	345	450	550
Límite elástico (MPa)	170	275	380	485
Elongación (%)	24	20	18	15
Reducción de área (%)	30	30	30	25

Cabe destacar que cuanto más alto es el valor de la tensión a rotura y del límite elástico, menor es el alargamiento y la ductilidad, por ejemplo, el grado 4 tendrá una ductilidad inferior que la del grado 1, pero no quiere decir que la ductilidad del grado 4 sea mala. Contenidos de hidrógeno de 30-40 ppm pueden fragilizar altamente al titanio comercialmente puro.

El titanio comercialmente puro ASTM está disponible en todas las formas posibles de producción y se puede moldear, soldar y trabajar en frío satisfactoriamente. Tienen una estructura α de recocido.

3.4 Aleaciones casi- α :

Estas aleaciones fueron desarrolladas para permitir trabajar a mayores temperaturas en la sección de compresión de las turbinas de gas de los aviones. Presentan una mayor resistencia a temperatura ambiente que las aleaciones totalmente α y tienen la mayor resistencia a la fluencia de todas las aleaciones de titanio a temperaturas superiores a los 400 °C.

Las aleaciones α se caracterizan por incluir en su composición hasta un 2% de elementos β -estabilizantes. Esto introduce pequeñas cantidades de fase β en la estructura, sin embargo,

la cantidad añadida de estos aleantes es normalmente demasiado pequeña para producir un incremento de la dureza mediante la descomposición de la β retenida. La mejora de las propiedades mecánicas se debe a la formación de una fase α' martensítica.

El estaño da mayor resistencia a altas temperaturas, el circonio endurece la fase α , con el molibdeno se obtiene algo de fase α y el silicio mejora la resistencia a la fluencia. Un ejemplo, es la aleación Ti-8Al-1Mo-1V, de menor densidad, más forjable y más soldable.

3.5 Aleaciones $\alpha+\beta$:

Las limitaciones que presentan las aleaciones α como su baja resistencia, baja forjabilidad y la fragilidad que presentan si se intenta aumentar su resistencia, dieron lugar al estudio y desarrollo de las aleaciones $\alpha+\beta$. Actualmente, estas son las que presentan una mayor demanda comercial, especialmente la aleación Ti-6Al-4V, que representa más del 50% de las ventas de aleaciones de titanio.

Las aleaciones de sistema $\alpha+\beta$ contienen uno o más α -estabilizadores o elementos solubles en α y uno o más β -estabilizadores, hasta una proporción del 4-6%. Los β -estabilizadores permiten que estas aleaciones retengan fase β tras un enfriamiento rápido desde la zona β o $\alpha+\beta$ dependiendo de la cantidad de fase retenida, de la proporción de elementos β -estabilizantes presentes y del tratamiento térmico empleado.

La aleación de titanio más usada comercialmente es, precisamente, una aleación $\alpha+\beta$ la Ti-6Al-4V, en ella se dedica la mitad de la producción mundial de titanio. Esto se debe al excelente balance entre sus propiedades mecánicas, su resistencia a la corrosión y su buen comportamiento a temperaturas elevadas, debiendo destacarse también su capacidad para ser trabajada mecánicamente y modificar sus propiedades mediante tratamientos térmicos.

En aplicaciones más especializadas, como puntales de soporte de aviones, o piezas de trenes de aterrizaje, se han desarrollado otras aleaciones $\alpha+\beta$ con mayor resistencia (un 30- 40% mayor). Entre estas aleaciones destacan la Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo. Podemos citar otros ejemplos de aleaciones de este tipo, como la aleación Ti-7Al-4Mo que se usa principalmente como material para hornos. La Ti-6Al-1.7Fe-0.1Si al contener hierro en lugar de otros aleantes más caros hace que esta aleación sea más barata que las demás.

3.6 Aleaciones β :

Si se añaden suficientes aleantes β -estabilizantes al titanio, se puede obtener una estructura totalmente β a temperatura ambiente. Con altas concentraciones de estabilizantes β se puede obtener esta estructura incluso enfriando al aire. Dentro de un cierto rango de contenido de estabilizante β la matriz de fase β retenida a temperatura ambiente es metaestable, y si se calienta por un tiempo a una temperatura por debajo de β -transus, se descompone en la fase α .

Estas características permiten que estas aleaciones tengan una mayor tenacidad a la fractura y permitan la estampación en frío, debido a la estructura más blanda que presentan respecto a las aleaciones con estructura α . También cabe la posibilidad de aumentar la resistencia mediante maduración. La presencia de un alto contenido en aleantes proporciona un alto aumento de la dureza durante la maduración. Los inconvenientes que presentan son la posibilidad de segregación debida a la alta concentración de β -estabilizantes y la elevada densidad de algunas aleaciones.

La primera aleación β con aplicación industrial fue la Ti-13V-11Cr-3Al, empleada en el fuselaje del avión espía SR-71. Esta aleación permite ser tratada con un revenido, enfriada rápidamente y madurada a 480 °C para obtener resistencias a tensión de 1300 MPa. Entre otras aleaciones cabe destacar la Ti-8Mo-8V-2Fe-3Al al tener una gran resistencia.

4 APLICACIONES DEL TITANIO

4.1 Introducción:

Como el noveno elemento más abundante en la corteza terrestre y el cuarto metal estructural más abundante, la oferta mundial actual de materia prima mineral para producir el titanio es virtualmente ilimitada. La capacidad de fundición y procesamiento del titanio puede acomodar el crecimiento continuo en nuevas aplicaciones de gran volumen.

Además de sus atractivas características de la relación de gran resistencia con densidad para uso aeroespacial, la excepcional resistencia a la corrosión del titanio derivada de su película protectora del óxido, ha motivado una amplia aplicación en biomedicina para implantes biocompatibles, en agua de mar, marina, soluciones salinas y servicios químicos industriales agresivos durante los últimos cincuenta años.

Las aplicaciones aeroespaciales (incluyendo su uso tanto en componentes estructurales como en los motores a reacción) todavía constituyen la mayor aportación en el uso de las aleaciones de titanio. Su alta resistencia específica, resistencia a la fatiga y a la fluencia, así como su alta tenacidad a la fractura son características que hacen del titanio un material idóneo para la industria aeroespacial. Se ha venido utilizando como componentes estructurales de aviones, desde el Boeing 707 hasta satélites espaciales. En lo que se refiere a componentes de los motores a reacción, se fabrican palas de turbinas, discos de ventilación, entre otros componentes.

Otras aplicaciones se han comenzado a explorar recientemente (últimos veinte años), estando alguna en fase de desarrollo, mientras que otras se están usando, consumiendo grandes cantidades de metal.

Entre estas aplicaciones se encuentran:

- Aplicaciones donde se requiere una alta resistencia a la corrosión, tales como procesado químico, la industria del papel, aplicaciones marinas, entre otras.

- Aplicaciones biomédicas

- Industria de la automoción

- Aplicaciones de consumo, por ejemplo equipamiento deportivo, musicales...

De todas las aplicaciones citadas, la que es motivo de estudio por parte del presente proyecto es en el de la biomedicina. La utilidad del titanio como material biomédico radica en la falta de reacciones de rechazo por parte de los tejidos del cuerpo humano, debido principalmente a su alta resistencia a la corrosión en el medio fisiológico.

Por lo tanto es importante profundizar en el estudio de este metal, conocer sus propiedades químicas, mecánicas, que estructuras puede tener, conocer sus aleaciones, es decir, caracterizar profundamente el titanio.

4.2 Aplicaciones biomédicas:

El titanio y sus aleaciones presentan una destacada resistencia a la corrosión a los fluidos del cuerpo, superior a los aceros inoxidable. Además también posee una alta

resistencia a la corrosión bajo tensión, altas propiedades mecánicas y una aceptable tolerancia de los tejidos que lo hace un material idóneo para ser implantado.

Una característica particular del titanio es que es uno de los pocos materiales que no provoca la formación de un tejido fibroso que actúa de barrera cuando el material se coloca en contacto con el hueso sano. Esto permite al hueso crecer y llenar los poros superficiales del implante y obtener una sujeción más firme de la prótesis, por ejemplo en los implantes dentales, y mejorar la regeneración del hueso afectado.

El titanio y sus aleaciones están siendo utilizadas en la construcción de prótesis articulares, prótesis orales y componentes para la fabricación de válvulas cardíacas y componentes de marcapasos. En el campo de la traumatología también se está utilizando en la elaboración de clavos y placas de osteosíntesis para la recuperación de fracturas óseas.

Tipos y especificaciones:

La aleación de titanio más empleada en este campo durante los últimos años contiene aluminio y vanadio según la composición: Ti_6Al_4V . El aluminio incrementa la temperatura de la transformación entre las fases alfa y beta. El vanadio disminuye esa temperatura. La aleación puede ser bien soldada y tiene alta tenacidad.

Aparte de esta aleación, existen otras de titanio quirúrgico, empleadas con asiduidad en biomedicina. Estas están clasificadas según las especificaciones de ASTM^[19]:

- ASTM B265: placa y lámina: ASTM F1108 Ti_6Al_4V : pieza moldeada para implantes quirúrgicos
- ASTM B299: esponja: ASTM F1295 Ti_6Al_7 : aleaciones de niobio para aplicaciones de implantes quirúrgicos
- ASTM B861/B862: tubo: ASTM F1341: alambre de titanio sin aleaciones para aplicaciones de implante quirúrgico
- ASTM B338: ASTM F136 Ti_6Al_4V : para aplicaciones de implante quirúrgico
- ASTM B348: barra: ASTM F1472 Ti_6Al_4V : para aplicaciones de implante quirúrgico
- ASTM B363: conexiones: ASTM F620 Ti_6Al_4V : eli forjados para implantes quirúrgicos
- ASTM B367: piezas moldeadas: ASTM F67: titanio sin aleaciones para aplicaciones de implante

5- ALEACIONES TRATADAS

5.1 La aleación Ti-6Al-4V:

El Ti-6Al-4V es una aleación de Titanio de uso más común, tal y como se ha indicado anteriormente. Su formulación varía ligeramente según el estándar o el fabricante escogido. En la *Tabla 5.1** se presenta una comparación de los márgenes para la composición del Ti-6Al-4V por diferentes normativas.

*Tabla 5.1 Composición del Ti-6Al-4V

COMPOSICIÓN DEL Ti-6Al-4V								
Ti-6Al-4V	COMPOSICIÓN (wt %)							
	Al	V	Fe	C	O	N	H	Ti
UNE-7301	5.5-6.5	3.5-4.5	0.25	0.08	0.13	0.05	0.012	Bal.
ISO 5832-3	5.5-6.75	3.5-4.5	0.30	0.08	0.20	0.05	0.012	Bal.
ASTM F136	5.5-6.5	3.5-4.5	0.25	0.08	0.13	0.05	0.012	Bal.

Cuanto mayor, y a la inversa, cuanto menor es su contenido, mayor es la tenacidad a la fractura, la ductilidad, la resistencia a la corrosión inducida por la tensión y la velocidad de propagación de la grieta.

El Ti-6Al-4V se usa frecuentemente con una microestructura que presenta una buena combinación de resistencia, tenacidad, ductilidad y resistencia a la fatiga. El límite elástico varía desde 760 a 895 MPa, dependiendo del proceso, tratamiento térmico y composición química (principalmente oxígeno) del material.

5.2 La aleación Ti-6Al-7Nb:

El Ti-6Al-7Nb es una aleación de Titanio que fue desarrollada basándose en un concepto de diseño para implantes a largo término en el cual se prevé el uso exclusivo de materiales que exhiben una alta resistencia a la corrosión y liberación de sustancias tóxicas o aquellas que podrían conducir a una corrosión o uso nocivo.

*Tabla 5.2 Composición del Ti-6Al-4V

COMPOSICIÓN DEL Ti-6Al-7Nb									
Aleación	COMPOSICIÓN (wt %)								
	Al	Nb	Fe	C	O	N	H	Si	Ti
Ti-6Al-7Nb	6.21	7.06	0.13	0.082	0.10	0.031	0.012	0.012	Bal.

De este material se puede destacar las siguientes características: resistencia a la corrosión, biocompatibilidad, excelente propiedades mecánicas y resistencia a la fatiga, bajo módulo elástico, buena resistencia a la forma y precio aceptable.

CAPITULO II

-PARTE EXPERIMENTAL-

ÚTILES DE LABORATORIO



Útiles de laboratorio

1) APARATOS Y EQUIPOS.

- 1.1- Sierra lineal de precisión:**
- 1.2- Prensa Metalográfica (Empastilladora):**
- 1.3- Pulidora-esmeriladora Metalográfica:**
- 1.4- Microscopio Metalográfico:**
- 1.5- Taladro de taller:**
- 1.6- Balanza de precisión:**
- 1.7- Multímetro:**
- 1.8- Potenciostato-Galvanostato:**
- 1.9- Microdurómetro:**
- 1.10- Microscopio electrónico de barrido:**
- 1.11- Difractómetro de rayos X:**

2) SOPORTE INFORMÁTICO

Software Utilizado:

3) ACCESORIOS

- 3.1- Electrodos:**
- 3.2- Reactivos:**
 - 3.2.1 Reactivo Kroll:**
 - 3.2.2 Líquidos de simulación de fluidos corporales:**
- 3.3- Resina para empastillado:**
- 3.4- Alúmina:**
- 3.5- Líquido refrigerante:**

CAPÍTULO. II- ÚTILES DE LABORATORIO

1- APARATOS Y EQUIPOS.

Para la realización de este proyecto se han utilizado una serie de equipos y aparatos ubicados en su mayor parte en el laboratorio y taller de materiales del Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

Para la realización de algunos ensayos como la microscopía electrónica de barrido, la difracción de rayos X y la absorción atómica se han utilizado máquinas externas a este departamento (Centro de Ingeniería Avanzada de Superficies, Asociación de la Industria Navarra; AIN. Pamplona). Para la realización del ensayo de ultramicrodureza también se ha precisado de la utilización de algunas máquinas del Laboratorio de Caracterización de Partículas y Microsuperficies de la Universidad de la Laguna (Tenerife).

1.1 Sierra lineal de precisión:

La sierra lineal de precisión (*Figura 1.1*) de la firma BUEHLER, modelo ISOMET®4000 es una sierra lineal automática de uso fácil que incluye el sistema SMART CUT de ajuste automático de la velocidad de avance, que permite realizar cortes consistentes, de calidad y evitar daños a la máquina y a la muestra. Un sistema de posicionamiento de muestras de 2 μm permite realizar aplicaciones de precisión y posibilita el corte de muestras delicadas sin peligro de deformación.



*Figura 1.1 Sierra lineal de precisión utilizada en el laboratorio. Buehler.

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; tanto los discos de corte, el refrigerante y el goniómetro de precisión son accesorios externos al montaje principal de la máquina.

1.2 Prensa metalográfica (Empastilladora):

Empastilladora de la firma Metalograf, modelo Metalopres-I. Es un aparato del tipo de moldeo cerrado en caliente, con las siguientes características (*Figura 1.2*):

- Posee amplia base con puentes de trabajo deslizante sobre robustas columnas y mandado por bomba hidráulica de empuje manual, cuya presión máxima es 400 kg/cm^2 .



*Figura 1.2 Máquina Empastilladora

- Posee amplia base con puentes de trabajo deslizante sobre robustas columnas y mandado por bomba hidráulica de empuje manual, cuya presión máxima es 400 kg/cm^2 .

- La cabeza del aparato, de robusto diseño, lleva incorporada, el eyector de molde, el husillo desplazable de ajuste de altura de moldeo, los cáncamos de sujeción de horno y el equipo de medición de temperatura.
- El equipo de calefacción es de calentamiento extrarápido, llevando incorporado una resistencia intercambiable monobloc de 400W a 220V, alcanzando una temperatura máxima de 200°C.
- El equipo de moldeo está compuesto por un molde completo para obtener pastilla de 30 y 25 mm de diámetro. Construido de acero indeformable con posterior rectificado y lapeado de las superficies de contacto con unas tolerancias muy estrechas y consta del cilindro, cámara y pistón.
- El equipo de refrigeración es de aleación ligera con aletas y gran superficie refrigeradora para la evacuación del calor. (Figura 1. 3)



*Figura 1.3 Calefactor, Refrigerador, Cilindros de montaje y termómetro utilizado en la prensa del laboratorio.

1.3 Pulidora-Esmerilladora Metalográfica:

Pulidora Micropol II de la firma Metalograf, con las siguientes características (*Figura 1.4*):

- Dos velocidades de esmerilado/pulido a 200 y 400 r.p.m.
- Motor trifásico de 0,65 HP a 380 tropicalizado.
- Trasmisión de velocidad por unidades autónomas 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.



*Figura 1.4 Esmeriladora metalográfica

1.4 Microscopio metalográfico:

De la marca Olympus Japan, modelo PME3-ADL 3.3x/10x. Con esta entrada de 220/240 V en corriente alterna, 50/60 Hz, 0,32/0,29 A; y con salida de 12 V a 50W. Lleva incorporada una cámara de la marca ELMO color CCD TV Cámara, modelo TPC5502EX (*Figura 1.5*).



*Figura 1.5 Microscopio metalográfico utilizado y la cámara incorporada.

Este microscopio y la cámara que lleva acoplada, tienen como principales características las siguientes:

- Microscopio dotado de lentes capaces de proporcionar una visión óptica de 150, 300, 600, 1200, 3000 aumentos
- Bandeja de trabajo situada en la parte superior del equipo con capacidad para desplazarse longitudinal, vertical y horizontalmente.
- Se encuentra conectado a un ordenador con algo de antigüedad. Pentium IV a 2,6 Ghz y 256 Mb de Ram.
- La cámara esta alimentada a 230 V, 10%, 0.03 A, en corriente alterna.
- Tiene la siguiente resolución: 480 TV lines (H), 420 TV lines (V)
- Tiene la siguiente salida de video: VBS 1.0vp-p 75Ω, BNC conector.
- Las condiciones de temperatura ambiente de funcionamiento oscilan entre los -10 °C hasta los 50 °C.
- Las condiciones de humedad ambiente de funcionamiento suelen darse entre 30% y 90%.
- Dimensiones y peso:
 - Longitud: 60mm
 - Ancho: 60mm

Alto: 120mm

Peso: 80g.

1.5 Taladro:

Taladro industrial de columna de la marca ASIDEM, Modelo B de la serie 10, montados sobre mesa de taller. (Figura 1.6)

El taladro presenta las siguientes características:

- Seis velocidades de giro a 3500,2500, 1500, 1000, 700 y 500 r.p.m.
- Motor trifásico de 0,65 HP a 380 tropicalizado.
- Trasmisión de velocidad por unidades autónomas
- Ajuste de cabezales y regulación de altura manual pudiéndose automatizar.
- Soporte para taladrado intercambiable.
- Aparato pintado en esmalte verde acrílico y elementos mecánicos y móviles protegidos con tratamiento de níquel químico



*Figura 1.6 Taladro de taller utilizado.

1.6 Multímetro

Polímetro-Multímetro Fluke 73 series II (Figura 1.7).

Las especificaciones son las siguientes:

- DCV
 - Voltaje máximo: 600V.
 - Exactitud básica: 0,3%.
 - Resolución máxima: 0,1 mV.
- ACV
 - Voltaje máximo: 600V.
 - Exactitud básica: 2%.
 - Resolución máxima: 1mV.
- Corriente AC y DC
 - Amperaje máximo: 10 A en continuo.
 - Resolución máxima: 0,01 mA.
- Resistencia.
 - Resistencia máxima: 32 M Ω .
 - Exactitud básica: 0,5 %.
 - Resolución máxima: 0,1 Ω .



*Figura 1.7 Multímetro Fluke 73 Series II.

1.7 Balanza de precisión:

La balanza de precisión (*Figura 1.8*) utilizada para la realización de este proyecto fue una de la marca Sartorius modelo PT 2100-00V1

- Rango de medida:
0,1g – 310 g
- Precisión: ± 0.1 g
- Balanza alimentada con una tensión de 220 Voltios a 50 Hz.



*Figura 1.8 Balanza de precisión utilizada en el laboratorio.

1.8 Potenciostato-Galvanómetro:

Para la realización del proyecto se ha utilizado un potenciostato-galvanostato modelo SP-150 de la marca "BioLogic Science Instruments" para la aplicación de los ensayos electroquímicos (*Figura 1.9*). Dicho potenciostato está asociado a la utilización del software EC-LAB y EC-LAB Express.

Las características principales son las siguientes:

- Poder de amplificación:
 - Voltaje de conformidad: ± 10 V.
 - Máxima corriente: ± 800 mA continua
 - Potencial máximo de resolución: $300 \mu\text{V}$
 - Tiempo de elevación: $< 2 \mu\text{s}$.
 - Poder de amplificación

- Control Potencial/Corriente:
 - Convertidor Digital/Analógico (DACs)
 - Modulación DAC:
 - Resolución: 16 bits.
 - Rango Potenciostato: $\pm 2.5\text{ V}$, $\pm 5\text{ V}$, $\pm 10\text{ V}$.
 - Rango Galvanostato: 0.1% a 50%

- Rendimiento del sistema:
 - Mínimo tiempo de partida: 20 μs .
 - Mínimo salto de potencial: 300 μV .
 - Mínimo rango de corriente: 100 nA
 - Mínima resolución de corriente: 5 pA.
 - Tendencia: $< 50\text{ mV}/^\circ\text{C}$

- 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, $\pm 5\text{ nA}$.
 - Respuesta de frecuencia (pequeña señal):
 - Rango 1 mA: -3 dB a 100 kHz, 1 k fuente de impedancia.
 - Rango 10 mA: -3 dB a $> 4\text{ kHz}$, 100 k fuente de impedancia.

- Interfase de la computadora:
 - Cable Ethernet 100 Mbps
 - Conexión USB por cable USB

- Dimensiones y peso:
 - Longitud: 435 mm.
 - Altura: 335 mm.
 - Ancho: 95 mm.
 - Peso: 7.2 Kg

- Requerimientos en cuanto alimentación:
 - 200-260 V, 50-60 Hz

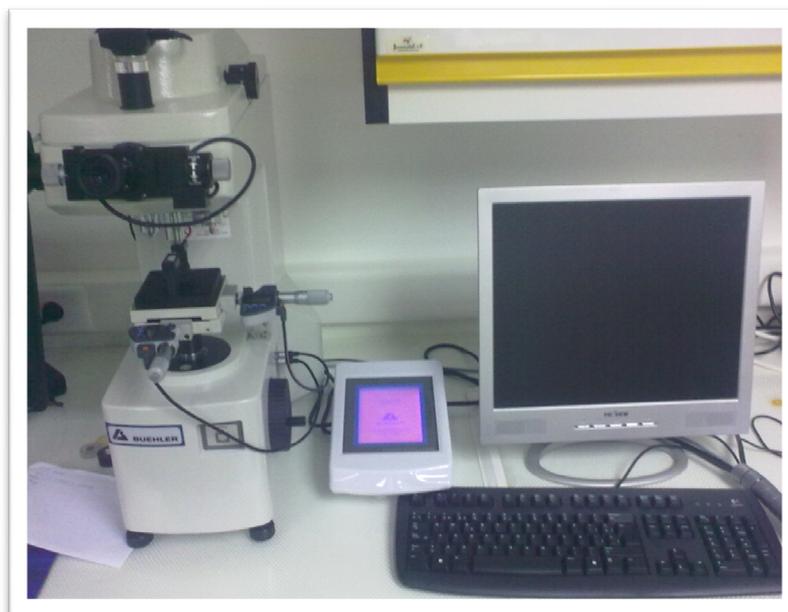
- 125 Wátios máximo.



*Figura 1.9 Potenciostato-Galvanostato.

1.9 Microdurómetro:

Microdurómetro (*Figura 1.10*) MICROMET - 5124VD de la firma Buehler, con cámara digital acoplada modelo UI-1545LE, posee las siguientes características:



*Figura 1.10 Microdurómetro instalado en el laboratorio.

- Cargas disponibles: 2000, 10000, 500, 300, 200, 100, 50, 25, 10... hasta 0,5 gramos
- Tiempo de aplicación de la carga variable hasta 60 segundos.
- Aumentos:
 - Objetivo: 10x, 50x, 100x
 - Lente: 10x
 - Total: 100x, 500x, 1000x,
- Divisiones de escala:
 - Lente: 0.001 mm
 - Tabla de trabajo: 0.01 mm.
- Lectura real de la lente. 0.025 micras
- Penetrador Vickers:
 - Ángulo entre las caras opuestas: 135°
 - Línea entre caras: menor de 1 micra.
- Penetrador Knoop:
 - Ángulo entre las caras opuestas: 130° , 172°
 - Línea entre caras: menor de 1 micra.
- Movimientos tanto horizontales como transversales en el área de trabajo controlados por micrómetros de precisión
- Fuente de alimentación: 220V, 50 Hz.
- Dimensiones:
 - Longitud: 590mm.
 - Ancho: 310 mm.
 - Alto: 600mm
- Peso: 42Kg

Se encuentra conectado a un ordenador de sobremesa.

1.10 Microscopio electrónico de barrido:

Se trata de un microscopio electrónico de barrido FE-SEM HITACHI S4800 de cátodo frío, con emisión de campo y con capacidad de resolver estructuras de hasta 3 nanómetros mediante un detector de electrones secundarios y un conversor de retrodispersadores in-lens. También está equipado con sistemas de análisis por microsonda (EDS) y de resolución de estructuras cristalinas superficiales (EBSD) (Figura 1.11).



*Figura 1.11 Equipo HITACHI S4800 en un laboratorio de EEUU.

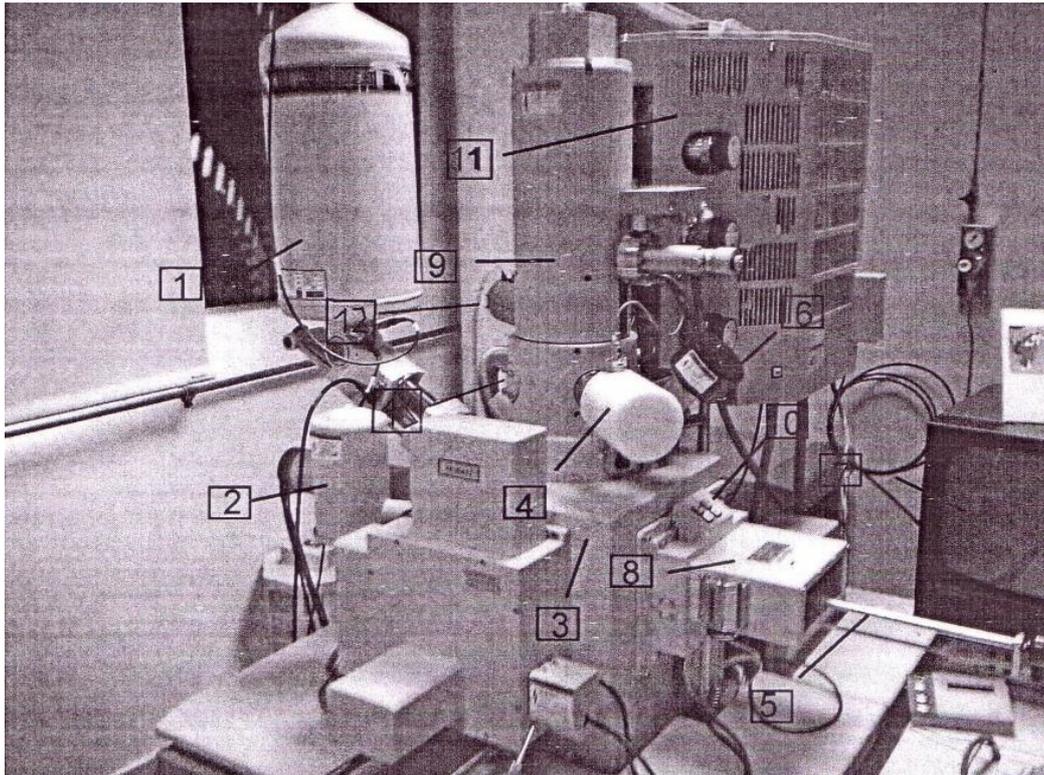
El microscopio electrónico de barrido, tiene altas prestaciones y permite trabajar en tres modos:

- Alto vacío
- Bajo vacío
- Presión ambiental (ESEM) hasta 2667 Pa

El tamaño de la cámara de muestra de este equipo permite introducir muestras de hasta 280mm de diámetro y dispone de monitorización de cinco ejes. Posee una resolución de 3,5nm en todos los modos de trabajo.

1.11 Máquina difracción de rayos X

Para la resolución de estructuras cristalinas se utiliza la máquina asociada al microscopio electrónico de barrido HITACHI S4800, equipada con un sistema de análisis por EBDS (Detector de electrones retrodispersados).



Esquema general del equipo:

1. Depósito de nitrógeno líquido.
2. Dedo frío.
3. Cámara.
4. Tapa de apertura de objetivo móvil.
5. Varilla de extracción de la muestra.
6. Detector de electrones secundarios (Upper).
7. Pantalla de televisión.
8. Dispositivo de intercambio de la muestra.
9. Cañon de electrones.
10. Botones de control para la extracción de la muestra.
11. Unidad principal.

12. Detector EBSD.
13. Detector de electrones secundarios (Lower).

2- SOPORTE INFORMÁTICO.

Software Utilizado:

- Omnimet MHT (Micromet 5124).
- EC-Lab® V.9.55
- EC-Lab® Express
- AVer Media TV
- Scan Soft OmiPage SE.
- CanonScan Toolbox.
- Google Picassa 3.
- Paint.NET
- Microsoft Office Word 2007.
- Microsoft Office Excel 2007.
- Microsoft Office PowerPoint 2007.
- Adobe Acrobat 9.0.
- Google Chrome.

3- ACCESORIOS

3.1 Electrodo:

Con el fin de realizar las medidas de potencial e intensidad necesarias para la obtención de resultados y conclusiones en este proyecto, se hizo preciso montar una celda electroquímica, la cual consta de un electrodo de referencia en la disolución correspondiente, el electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar en la disolución que se pretende estudiar.

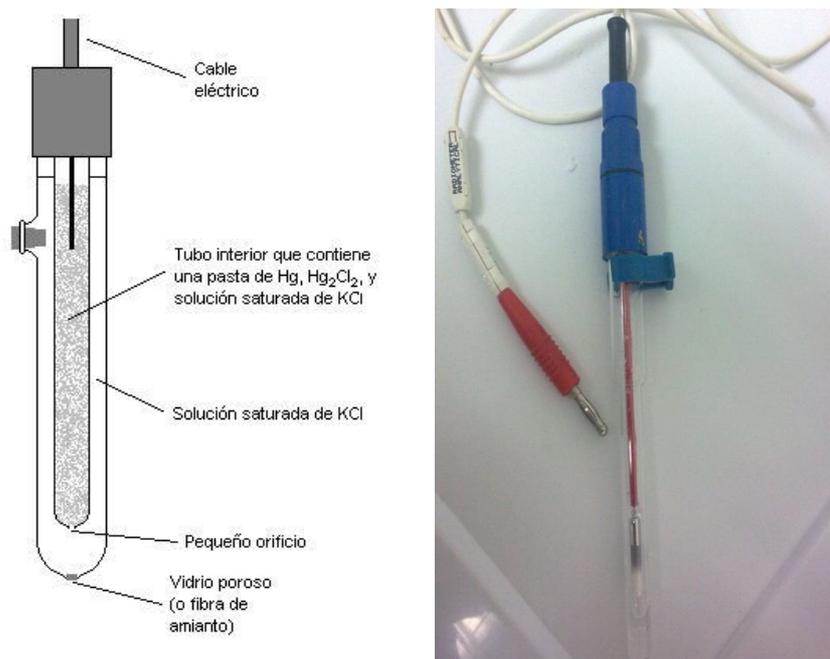
A continuación pasamos a describir los electrodos auxiliar y de referencia utilizados en nuestro caso.

3.1.1 Electrodo de referencia:

La diferencia de potencial que se establece en la interfase metal-solución de cualquier metal en contacto con un electrolito (medio agresivo), no se puede medir de una manera absoluta sino tan solo relativa. Para poder medir esta diferencia de potencial se adoptó un electrodo patrón, el electrodo normal de hidrógeno [20], que por convención y a cualquier temperatura, se le dio el valor cero (*Tabla 3.1*).

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 a al electrodo de hidrógeno. En estas condiciones, en cualquier momento, podremos referir un potencial al del electrodo de hidrógeno, o viceversa. Por tanto, el 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 utilizado un electrodo de calomelanos (*Figura 3.1*). Este electrodo está formado por mercurio cubierto por una capa de cloruro insoluble de calomelanos (Hg_2Cl_2) en equilibrio, con una disolución de cloruro potásico sobresaturada. En contacto eléctrico con el mercurio se realiza por medio de un hilo de platino [20].



*Figura 3.1 Esquema y fotografía del electrodo de calomelanos utilizado para el proyecto.

La reacción del electrodo de calomelanos es:



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

*Tabla 3.1 Especificaciones del electrodo de referencia.

Potencial de Referencia							
Temperatura (°C)	0°	10°	20°	25°	30°	40°	60°
mV	260	254	248	244	241	234	220

3.1.2 Electrodo auxiliar

El contra electrodo o electrodo auxiliar es un conductor químicamente inerte tal como el platino que permite la circulación de corriente entre él y el electrodo de trabajo.

Así la corriente se controla y se mide entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar. Por tanto, no hay paso de corriente a través del electrodo de referencia.

No se debe olvidar, que la reacción electroquímica transcurre únicamente en la superficie del electrodo de trabajo [21].

En nuestro proyecto, se ha optado por un electrodo auxiliar de platino (Figura 3.2), cuyas propiedades y características se detallan a continuación (Tabla 3.2).

*Tabla 3.2 Propiedades del Platino.

PROPIEDADES DEL PLATINO	
Símbolo químico	Pt
Número atómico	78
Peso Atómico	195,09
Estructura cristalina	Fase-centrada en el cubo
Densidad	21,45 g/cm ³
Punto de fusión	1.769 °C
Punto de ebullición	3.827 °C

Vickers hardness	41
Resistencia eléctrica	9,85 microhm·cm a 0°C
Conductividad térmica	73 watts/meter/°C
Fuerza de tensión	14 kg/mm ²
Configuración electrónica	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹
Isótopos	6

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 de aire, agua, ácidos aislados y reactivos ordinarios [21,22].

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, cápsulas de combustión y platos de evaporación. Normalmente se le añaden pequeñas cantidades de iridio para aumentar su dureza y durabilidad.



*Figura 3.2 Electrodo auxiliar de platino.

3.2 Reactivos:

3.2.1 Reactivo Kroll:

El reactivo utilizado para el ataque químico del titanio fue el agente Kroll. (Tabla 3.3)

COMPONENTES DEL AGENTE KROLL	
COMPONENTE	VOLUMEN
HNO ₃	10 ml
HF	6 ml
H ₂ O	80 ml

3.2.2 Líquidos de simulación de fluidos corporales:

La compatibilidad biológica es un conjunto de características que confieren a un material la propiedad de no corroerse ni inducir un influencia suficientemente negativa en los tejidos vivos que lo rodean, como para que, por estas causas, sea necesaria su eliminación o pueda provocar el fracaso del implante. [23]

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 hallan 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 analizar la corrosión húmeda ya estudiada.

Los fluidos biológicos son siempre electrolitos, 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 ejercicio y se producen agujetas (ácido láctico), el medio se volverá ácido.

Estos tipos de disoluciones son de cierta agresividad y en la práctica la mayor parte de los metales y aleaciones son susceptibles de ser atacados con mayor o menor grado por las mismas.

El electrolito es pues el medio en el cual vamos a realizar las medidas en voltametría; para ello utilizamos un método de gran utilidad y simplicidad basado en las mediciones de las probetas metálicas, introducidas en disoluciones simuladoras de las condiciones biológicas. En nuestro estudio empleamos una disolución Ringer y una Hank [24] (Tabla 3.4)

*Tabla 3.4 Composición de las disoluciones Hank y Ringer.

COMPOSICION DE LAS DISOLUCIONES HANK Y RINGER			
DISOLUCIÓN HANK		DISOLUCIÓN RINGER	
COMPONENTES	COMPOSICIÓN (g/l)	COMPONENTES	COMPOSICIÓN (g/l)
<i>NaCl</i>	8	<i>NaCl</i>	6,8
<i>CaCl₂</i>	0,14	<i>CaCl₂</i>	0,2
<i>NaHCO₃</i>	0,35	<i>NaHCO₃</i>	1
<i>KCl</i>	0,4	<i>KCl</i>	0,4
<i>Glucosa</i>	1	<i>Glucosa</i>	1
<i>MgSO₄ * 7H₂O</i>	0,06	<i>MgSO₄ * 7H₂O</i>	0,25
<i>Na₂HPO₄ * 2H₂O</i>	0,06	<i>Na₂HPO₄ * 2H₂O</i>	0,14
<i>KH₂PO₄</i>	0,06		
<i>MgCl₂ * 6H₂O</i>	0,10		

Ambas, nos permiten simular el flujo biológico del cuerpo humano. En otras palabras nos permite simular el entorno en el que el implante o más explícitamente, el material del implante, debe trabajar.

Existen, en las bibliografías otras disoluciones que también nos permiten simular el entorno biológico, tales como la saliva artificial, específica para los implantes dentales. En cualquier caso, las disoluciones electrolíticas, se preparan siguiendo las recetas ya establecidas. (Figura 3.3)



*Figura 3.3 Disolución de Ringer.

3.4 Resina para empastillado:

La resina utilizada para el empastillado corresponde a una resina acrílica de montaje en caliente por compresión de la marca Struers, de la serie SpeciFast (Figura 3.4) y el aspecto que ofrecen las probetas es transparente en vidrio con una contracción media.



*Figura 3.4 Resina de montaje utilizada.

3.5 Alúmina:

Se ha utilizado como abrasivo para el pulido una pasta en suspensión de alúmina (Al_2O_3) de la marca STRUERS modelo AP-A. (Figura 3.5)



*Figura 3.5 Abrasivo utilizado para el pulido.

3.6 Líquido refrigerante:

El líquido que se utiliza para el uso de la máquina de corte es una disolución de un fluido refrigerante ISOCUT PLUS de la marca BUEHLER, diluida en agua. Las cantidades son del 30% del líquido de corte. (Figura 3.6)



*Figura 3.6 Líquido refrigerante para máquina de corte.

CAPITULO II.

-PARTE EXPERIMENTAL-

TÉCNICAS APLICADAS



Técnicas Aplicadas

1) CONDICIONES DE TRABAJO

1.1- Generalidades:

1.2- Preselección de las muestras:

Tamaño y forma de las muestras:

1.3- Finalidad de la preparación de las muestras:

2) ENSAYO MICROSCÓPICO

2.1- Técnica y preparación:

2.2- Observación y toma de imágenes:

2.3- Medida y clasificación de grano:

3) ENSAYO MICRODUREZA - ULTRAMICRODUREZA:

3.1- Ensayo Vickers:

3.2- Ensayo Knoop:

3.3- Factores que afectan a la exactitud, precisión y desviación:

3.4- Automatización:

3.5- Dureza Universal:

4) MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS:

4.1- Introducción:

4.2- Potencial de corrosión:

4.3- Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS):

5) MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

5.1- Introducción:

5.2- Diferenciación y diversidad en la técnica:

5.2.1- Producción de fonones:

5.2.2- Emisión de electrones secundarios:

5.2.3- Producción de electrones Auger:

5.2.4- Cátodo-luminiscencia:

5.3- Instrumentación:

5.4- Preparación y requerimientos de la muestra:

6) DIFRACCIÓN DE RAYOS X

6.1- Introducción:

6.2- Métodos de análisis:

6.2.1- Método del polvo:

6.2.2- Difractometría de rayos X:

7) ABSORCIÓN ATÓMICA

7.1- Introducción:

7.2- Técnicas de análisis:

7.2.1- Absorción atómica por llama (FAAS):

7.2.2- Absorción atómica por horno de grafito (GFAAS)

7.2.3- Espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP):

7.2.4- Espectroscopia de emisión óptica de masa de plasma:

8) DESARROLLO DEL MÉTODO DE TRABAJO

8.1- Introducción:

8.2- Corte de las muestras:

8.3- Montaje de las muestras en resina:

- 8.4- *Desbaste y Lijado de las probetas:***
- 8.5- *Pulido de las probetas:***
- 8.6- *Taladrado de las probetas:***
- 8.7- *Defectos de preparación:***
- 8.8- *Preparación de los electrodos:***
 - 8.8.1- *Elección de los cables:***
 - 8.8.2- *Ajuste del electrodo en la probeta***
 - 8.8.3- *Medida de tensión con el polímetro.***
- 8.9- *Ataque Químico:***
 - 8.9.1- *Procedimiento:***
 - 8.9.2- *Ataque de las muestras:***
 - 8.9.3- *Elaboración de los reactivos:***
- 8.10- *Ensayo metalográfico:***
- 8.11- *Ensayo microdureza:***
- 8.12- *Ensayo ultra-microdureza:***
- 8.13- *Ensayos de corrosión:***

CAPÍTULO. II- TÉCNICAS APLICADAS

1- CONDICIONES DE TRABAJO

Para la realización de este estudio, las distintas muestras y probetas serán sometidas a ensayos mecánicos, microscópicos y electroquímicos. Con ello se pretende determinar las características de las diferentes muestras presentadas, el comportamiento adoptado en los diferentes ensayos y realizar una comparación entre diferentes aleaciones de titanio que servirán como base material para implantes y prótesis.

Por ello y con el fin de posibilitar un mejor entendimiento de los resultados que se obtendrán posteriormente, a continuación se explicará brevemente en qué consiste cada una de estas técnicas.

1.1 Generalidades:

A la hora de realizar un estudio, es preciso llevar a cabo un determinado proceso de preparación antes de cada prueba. Este proceso, del que forman parte la preselección, la identificación, preparación y limpieza, entre otras de cada una de las muestras a estudiar, debe realizarse con sumo cuidado y dedicación, ya que de él dependerá en gran medida, que los resultados puedan considerarse válidos o no y en el caso de ser válidos que puedan compararse para así obtener conclusiones.

1.2 Preselección de las muestras:

La elección de las aleaciones de titanio para estos ensayos tienen como finalidad la futura adaptación en implantes para el cuerpo humano, han sido determinadas por sus buenas características biomédicas, de las cuales una de las más importante a tener en cuenta es la biocompatibilidad, pero aparte de esta condición, es importante presentar las muestras con unas dimensiones aptas para el tratamiento en los ensayos correspondientes.

Tamaño y forma de las muestras:

Las características físicas de las muestras, dependen de varios factores. Por ello este apartado lo desarrollaremos clasificando las muestras según la prueba a la que vayan a ser sometidas.

- Ensayos microscópicos

Para este tipo de ensayos, el corte de la probeta puede realizarse con sierra o con disco abrasivo y en ambos casos, pero sobre todo en el último, debe cuidarse que la refrigeración sea intensa, para evitar que el calentamiento modifique la constitución original de la pieza.

- Ensayos de dureza

El tamaño y forma de la probeta o muestra, es independiente de los resultados obtenidos en este tipo de ensayos. Aún así es preferible que dicha probeta disponga de dos caras planas paralelas (una para realizar la prueba y otra para apoyarla en la máquina).

En este ensayo se toma como regla general que el espesor de la probeta sea de 1,5 veces superior a la diagonal de la huella.

- Ensayos de corrosión

Para las pruebas de corrosión hay que darle una importancia primordial a la superficie de la muestra a tratar.

Cuando se trate de pruebas de corrosión por tensiones, es más práctico exponer una superficie suficiente para evitar que el área real tenga una influencia importante sobre los resultados. El área de trabajo de la probeta expuesta suele ser una muestra empastillada en resina, para la toma de resultados se tiene únicamente en cuenta la superficie metálica expuesta.

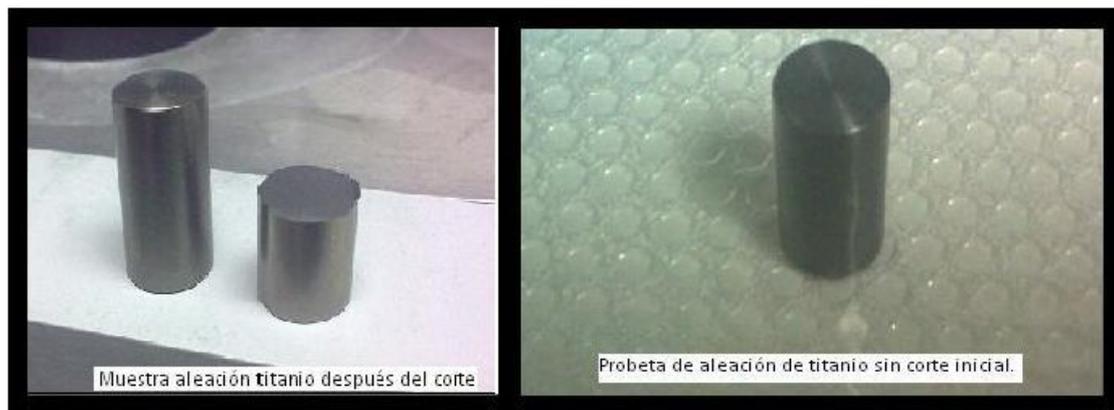
Las muestras en su mayoría son secciones cilíndricas no normalizadas que fueron encargadas por el departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de las Palmas de Gran Canaria (ULPGC) al fabricante ZIROM S.A. Las aleaciones priman por su condición de biocompatibilidad, siendo el material base el Titanio componiendo el resto de la aleación por diferentes aleantes como el Niobio, Aluminio y Vanadio.

1.3 Finalidad de la preparación de las muestras:

Las muestras seleccionadas (*Figura 1.1*) y explicadas anteriormente deben ser representativas del material que se va a examinar. Por lo general debe cortarse la muestra de una pieza más grande y luego prepararla para someterla a los ensayos adecuados. En nuestro caso las piezas vienen preparadas en la superficie y solo es necesario en determinadas

muestras realizar un corte transversal para minimizar el volumen que ocupara la muestra en la probeta.

Generalmente no suele ser aconsejable utilizar la cara original cortada en el taller como punto de arranque para la preparación del ensayo, debido a la profundidad de los daños en la zona de corte suelen ser mayores.



*Figura 1.1 Presentación de las muestras que se han sometido a los ensayos.

Aún así, cada ensayo necesita de una preparación diferente adecuada al propósito que se necesite. Los requisitos que deben cumplir las probetas para ser sometidas a ensayos son diferentes para cada caso.

- Ensayos microscópicos:

Una probeta que vaya ser sometida a ensayos microscópicos debe tener una superficie plana, porque en caso contrario los grandes aumentos de los sistemas ópticos no permitirían enfocar la imagen simultáneamente de planos situados a distintos niveles.

Debe estar pulida, con el fin de asegurarnos que lo que observamos son únicamente los detalles de su estructura.

Estos dos requisitos (planicie y alisado) se consiguen mediante un procedimiento descrito a continuación:

- *Desbaste:* Se desbasta pasando la probeta sucesivamente por papeles abrasivos de granos cada vez más finos; se comienza con un papel de esmeril del número 180 y se acaba con el 600. Cada vez que se cambie el papel, debe lijarse en sentido perpendicular al de lijado anterior hasta que las rayas desaparezcan por completo, insistiendo un poco en cada

dirección para eliminar cualquier deformación plástica bajo la superficie; por otro lado, la presión de la probeta sobre el esmeril debe ser suave, para evitar la distorsión y rayado excesivo del metal.

Esta operación puede realizarse a mano o con una pulidora de disco. Una vez terminada esta fase, la probeta debe lavarse y limpiarse perfectamente para pasar a la siguiente.

- *Pulido*: Se realiza con pulidoras de discos que se cubren con unos paños impregnados en diferentes abrasivos. El tipo de paño y de abrasivo depende del material de la probeta, aunque el abrasivo más utilizado es polvo de alúmina. El pulido se realiza presionando la probeta suavemente sobre el disco y moviéndola constantemente del borde al centro para evitar la formación de rayas y arrastres entre fase de distinta dureza, o inclusiones.

- *Ataque*: La probeta debe ser atacada por un reactivo que actúa de forma selectiva sobre los diversos constituyentes estructurales (fases, límites de grano, impurezas, zonas deformadas, etc.) Para ello existen reactivos adecuados, no solo para cada metal, sino para hacer resaltar en un mismo metal constituyentes distintos.

Este proceso se desarrolla de la siguiente forma: se lava primero la probeta con agua, al ser posible caliente, se seca y se vuelve a lavar con alcohol etílico, y se vuelve a secar. A continuación se sumerge en el reactivo con superficie pulida hacia abajo, sujetando la probeta con unas pinzas, sin que en ningún momento llegue a tocar el fondo del recipiente, para que no se raye, y agitándola para eliminar las burbujas de aire. El tiempo de ataque varía dependiendo del reactivo y los aumentos con que se ha de observar la probeta. Después del ataque se lavará de nuevo la probeta con abundante agua.

En general son necesarios tres ciclos de ataque y pulido para eliminar el metal inevitablemente distorsionado por el desbaste.

- *Ensayos de dureza*:

El único requerimiento para este ensayo, en lo que a la preparación de las muestras se refiere, es que la superficie sobre la que vaya a aplicarse el ensayo debe estar completamente limpia, pulida y exenta de defectos para que los resultados sean válidos.

Para obtener estas condiciones en la superficie de la probeta se desbastará y pulirá la misma según se describe en el contenido del apartado anteriormente expuesto (ensayos metalográficos).

- Ensayos de corrosión:

La película que se forma sobre la superficie del metal, por exposición al aire, durante o después de la preparación de dicha superficie, tiene con frecuencia un importante efecto sobre la corrosión subsiguiente, por ello el método de preparación de la superficie tiene gran importancia, sobre todo cuando se trata de pruebas en soluciones corrosivas, por ello es aconsejable normalizar dicho método.

La preparación mecánica de las muestras puede lograrse fresando, torneando, con abrasivos o por medio de otros procedimientos. Pero siempre ha de tenerse gran cuidado de que estas muestras que se van a utilizar para las pruebas de corrosión, no se contaminen durante la preparación para las mismas.

En el caso de que dicha preparación se realice con abrasivos debe tenerse gran cuidado en la selección del mismo, ya que se corre el peligro de introducir dentro de la superficie de la muestra, partículas de abrasivos que puedan transformarse en pequeños cátodos que sirvan para estimular la corrosión.

Cuando en esta etapa del proceso se utilicen máquinas ha de tenerse en cuenta que las altas velocidades desarrolladas por las mismas puedan ser perjudiciales en dicha preparación, puesto que puedan elevar la temperatura de la superficie.

La preparación química de la superficie evita, o puede eliminar, la contaminación de la capa de superficie por una preparación mecánica, pero lleva consigo las siguientes posibles desventajas:

- Pueden quedar algunos residuos de los agentes químicos empleados.
- El ataque sufrido por el metal durante la preparación puede ser de tal carácter que influya a su vez en la corrosión subsiguiente.
- El carácter dado a la superficie por medio de la preparación química puede crear dificultades en la detección del comienzo del ataque en la prueba de corrosión siguiente.

Como el proceso de corrosión pueden a veces interferir películas de grasa muy finas, casi invisible, es necesario (excepto cuando se requiera que las muestras lleven un revestimiento

protector especial a base de grasa) desengrasar éstas antes de someterlas a la prueba y evitar después todo el contacto con la piel humana a fin de asegurarse que todas ellas están en igualdad de condiciones a este respecto.

2- ENSAYO MICROSCÓPICO (METALOGRAFÍA)

2.1 Historia del microscopio óptico:

Cuando Henry Crifton Sorby realizó su primer examen de la microestructura del hierro el 28 de julio de 1863, utilizó un microscopio petrográfico de luz transmitida construido por Smith, Beck, que había adquirido en 1861. Aunque era capaz de amplificaciones de hasta 400x, la mayoría de los exámenes fueron realizados con 30x, 60x o 100x y sus primeras micrografías fueron obtenidas con solo 9x. Los objetivos de este microscopio estaban equipados con reflectores cóncavos plateados Lieberkühns que enfocaban la luz sobre muestras opacas.

Sorby se dio cuenta rápidamente de que la luz reflejada producida con los reflectores Lieberkühns era inadecuada y, por ese motivo, desarrolló dos métodos. Posteriormente, otros desarrollaron dispositivos de iluminación verticales utilizando prismas o reflectores de cristal plano y los sistemas de Sorby dejaron de desarrollarse. En 1886, Sorby presentó un informe sobre el uso de una "potencia muy alta" (650x) para el estudio de la perlita. Este se llevó a cabo utilizando un dispositivo de iluminación vertical con cubreobjetos de 45°, construido para él por Beck.

Durante muchos años, la fotomicroscopia se realizó utilizando microscopios de luz reflejada contruidos especialmente y conocidos como microscopios metalográficos. Estos aparatos representaban lo mejor de la gama de microscopios metalúrgicos y se convirtieron en esenciales para los trabajos de calidad. A finales de los sesenta y principios de los setenta, los fabricantes desarrollaron microscopios metalográficos más fáciles de usar desde el punto de vista ocular. Las lámparas de arco con electrodos de carbón fueron sustituidas por lámparas de arco de xenón. Los sistemas de fuelles tan difíciles de manejar para cambiar la amplificación fueron sustituidos por el zoom.

Los dispositivos de iluminación vertical, que anteriormente utilizaban objetivos de una sola posición, fueron equipados con cabezales portaobjetivos giratorios de seis posiciones, para reducir al mínimo la manipulación de los objetivos. El trayecto luminoso fue desviado para

que el plano de la película estuviese convenientemente al alcance de la mano. Luego se lanzaron los objetivos e iluminadores de tipo universal para que el modo de iluminación se pudiera cambiar con facilidad de campo brillante a campo oscuro, luz polarizada o contraste de interferencia diferencial. Estos sistemas eran muy atractivos, pues ya no se necesitaban objetivos e iluminadores verticales independientes para cada modo de iluminación y además se eliminaba la necesidad de su manejo. En esta época también se incorporaron los fotómetros, principalmente como resultado de la creciente popularidad de las fotos instantáneas, donde estos aparatos eran necesarios para minimizar el desperdicio de la película. Pero a finales de los setenta, estos grandes aparatos metalográficos se encarecieron mucho, demasiado para la mayoría de los laboratorios.

En 1979, los fabricantes de microscopios empezaron a lanzar microscopios metalográficos compactos, de alta calidad y un precio muy razonables. Estos microscopios se podían conseguir con una amplia variedad de tipos de objetivos y accesorios auxiliares para satisfacer las necesidades de los metalógrafos. Se suministraban con dispositivos de iluminación vertical universales que permitían cambiar fácilmente de un modo de iluminación a otro utilizando el mismo juego de objetivos. Además los fabricantes han lanzado nuevas composiciones de cristales y fórmulas de lentes, generalmente mediante diseño asistido por ordenador, con la consiguiente mejora del brillo y contraste de las imágenes. Las lámparas halógenas con filamento de tungsteno han sustituido en gran parte a las lámparas de arco de xenón como fuente luminosa preferida.

2.1 Técnica y preparación:

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.

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

- 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 microscopio 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 el 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. Según el aumento del instrumento óptico que se utilice para la observación, se distinguen dos tipos de análisis.

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

Los ensayos más adecuados para conocer la constitución de los metales son los ensayos metalográficos. La identificación de los constituyentes se realiza en estos ensayos observando la superficie de la probeta, debidamente preparada para ese objeto, con la ayuda de un microscopio [25].

Con el examen microscópico se estudian zonas muy pequeñas del material. Por tanto, si es homogéneo, se admite que el resto de la estructura es la misma que la de la zona examinada, pero si es heterogéneo (capas cementadas, plaqueadas, etc.) sólo corresponde a la zona examinada. Estos exámenes suministran información sobre alguna de las cuestiones siguientes:

- Constituyentes estructurales de las aleaciones (control de tratamientos térmicos).
- Tamaño de grano, forma y proceso de formación.
- Naturaleza de las micro inclusiones no metálicas.
- Defectos microscópicos (porosidades, grietas, microrechupados, etc.)
- Corrosión intergranular (acero quemado, zonas descarburadas, etc.)
- Capas superficiales (cementadas o electroplaqueadas).

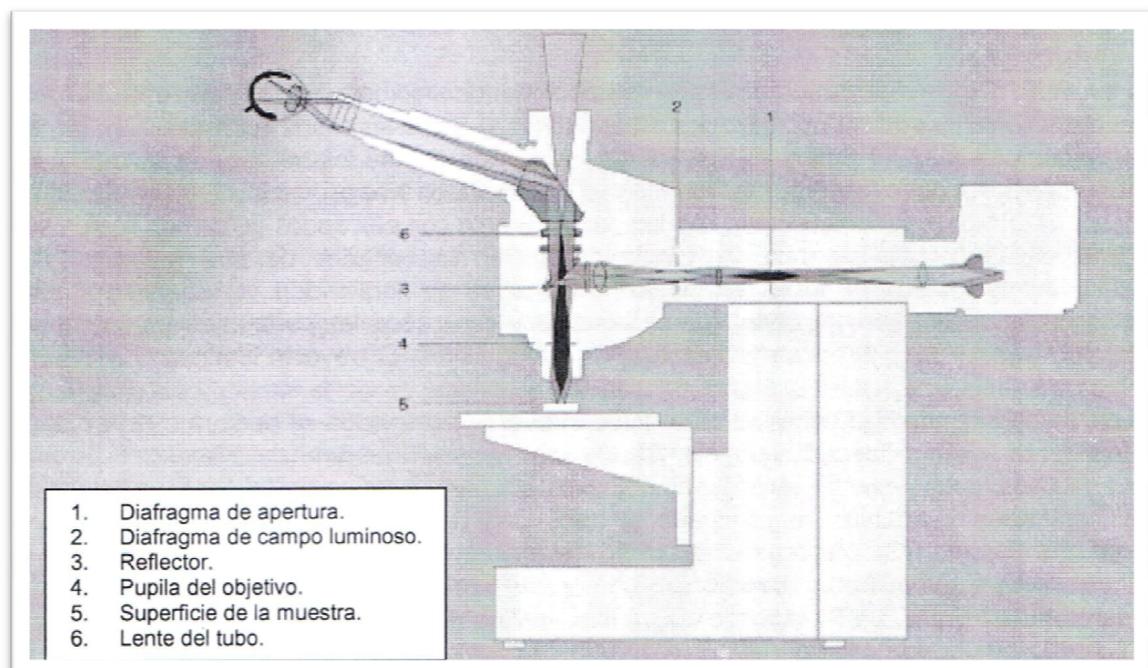
El tamaño del grano ejerce gran influencia en las propiedades mecánicas de los metales. Por esto los ensayos para la determinación de la estructura micrográfica, y más concretamente para valorar el tamaño del grano de los metales, ocupan un lugar importante entre los ensayos metalográficos.

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

- Dar a las probetas la preparación adecuada para poner de manifiesto el grano y poder observarlo fácilmente.
- La observación y clasificación del tamaño de grano.

2.2 Observación y toma de imágenes:

Las probetas, una vez preparadas, se observan por medio de microscopios. Los microscopios ópticos metalográficos (*Figura 2.1*), como veremos más adelante, difieren de los empleados en medicina por la forma de iluminar las probetas, que tienen que ser por reflexión de los haces en la probeta y nunca por transparencia como suele hacerse con las preparaciones biológicas.



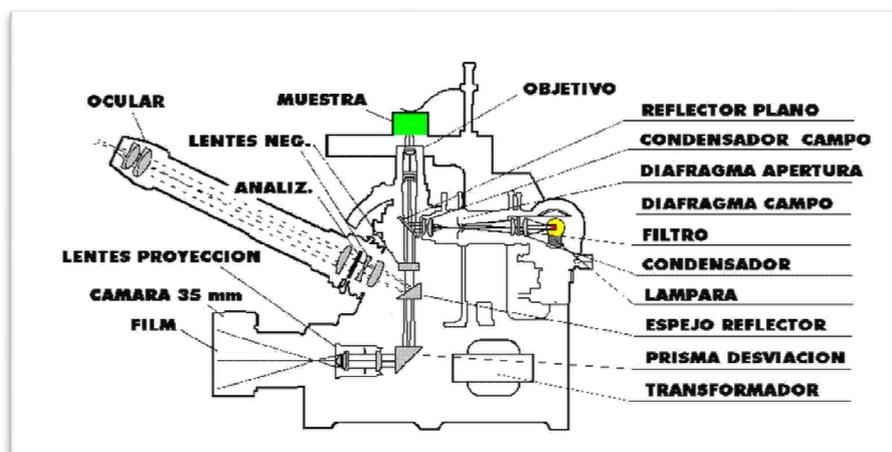
*Figura 2.1 Esquema gráfico de un microscopio óptico metalográfico

La máxima ampliación que se consigue con los microscopios metalográficos es, aproximadamente, de 1500 aumentos. Con el empleo de lentes bañadas en aceite puede mejorarse este límite, hasta unos 2000 aumentos. No obstante, este es la mayor magnificación que se puede conseguir con microscopía óptica, debido al tamaño de la longitud de onda de la luz visible (aprox. 4000 Å). Para aumentar la magnificación, tendremos que emplear electrones ($\lambda > 0.5 \text{ Å}$) en vez de fotones para "iluminar" la muestra, lo que nos lleva a emplear microscopios electrónicos.

Los equipos o bancos metalográficos están proyectados para la observación visual y para el registro fotográfico de las probetas observadas. Están compuestos (*Figura 2.2**) de un microscopio, una unidad de iluminación de gran intensidad y una cámara fotográfica adecuada.

A grandes rasgos, las partes esenciales de un microscopio metalográfico y sus funciones son: Una lente convergente (objetivo) produce una imagen real del objeto, a una distancia determinada de su plano focal imagen, la cual actúa como objeto de una segunda lente, también convergente (ocular), que forma la imagen final, ampliada, para observarla directamente o ser recogida en una placa fotográfica. La distancia entre el plano focal imagen de la primera lente y la imagen formada por ésta se llama longitud óptica del tubo objetivo [25].

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



*Figura 2.2 Partes esenciales de un microscopio metalográfico

2.3 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 su 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 e 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 aún mejor, comparando las imágenes con las muestras estándar publicadas por la A.S.T.M.

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.

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

3- ENSAYO MICRODUREZA - ULTRAMICRODUREZA

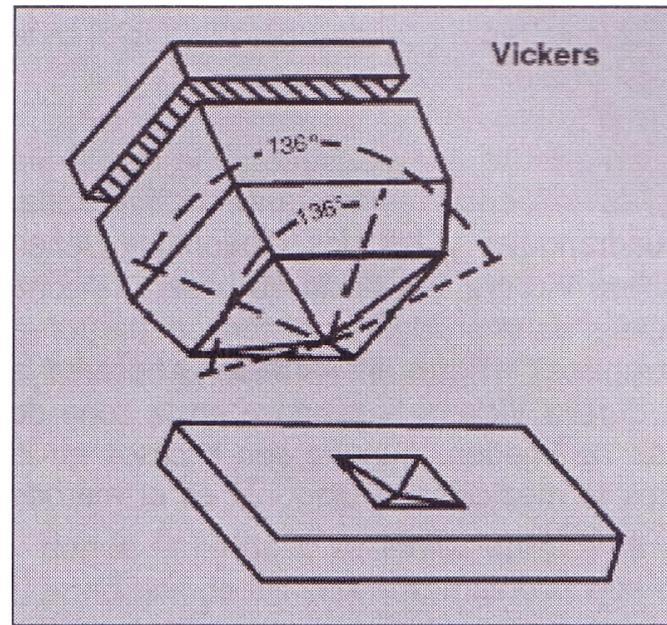
El ensayo de dureza por microindentación, más conocido (aunque incorrectamente) como ensayo de microdureza, se utiliza ampliamente para estudiar cambios suaves en la escala de dureza, sean intencionados o accidentales. Los tratadores térmicos han utilizado esta técnica durante muchos años para evaluar el éxito de los tratamientos de endurecimiento superficial o para detectar y valorar la descarburación. Los metalógrafos y analistas de roturas utilizan este método para un sinfín de propósitos, entre los que se incluyen la evaluación de homogeneidad, la caracterización de estructuras soldadas, como ayuda para la identificación de fases, o simplemente para determinar la dureza de muestras demasiado pequeñas para los ensayos tradicionales de indentación volumétrica.

Metalúrgicos y metalógrafos tienden a desarrollar su propia jerga, a menudo más como una simplicidad lingüística que no siempre es todo lo rigurosamente correcta que debiera ser. Aunque por regla general el término "microdureza" es entendido por los usuarios, la palabra implica que la dureza es extremadamente baja, lo que no es el caso. La carga aplicada y el tamaño de penetración resultante son pequeños en relación con los ensayos volumétricos, pero se obtiene el mismo número de dureza. Por lo tanto, el Comité ASTM E-4 sobre Metalografía recomienda el uso del término "ensayo de dureza por microindentación, al que se le podría dar el acrónimo MHT. La norma ASTM E384 describe los dos ensayos- completos de microindentación más comunes: el Vickers y el Knoop.

3.1 Ensayo Vickers:

En 1925, Smith y Sandland, del Reino Unido, desarrollaron un nuevo ensayo de indentación en metales que eran demasiado duros de evaluar utilizando el ensayo Brinell. La bola de acero templado del método Brinell limitaba el ensayo a aceros con durezas por debajo de ~450 HBS (~48 HRC). En 1925 aún no se disponía de la bola de carburo de tungsteno, más dura. El penetrador de WC amplía el ensayo Brinell a metales de hasta 615 HBW (~58 HRC). Actualmente, la bola de WC ha sustituido a la bola de acero en el ensayo Brinell). Para el diseño del nuevo penetrador, una pirámide de diamante de base cuadrada (*Figura 3.1*), eligieron una geometría que proporcionase números de dureza casi idénticos a los números del método Brinell con un margen dentro del cual se pudiesen utilizar ambos ensayos. Esta fue una decisión muy acertada, pues hizo que el ensayo Vickers fuese muy fácil de adoptar. La relación d/D ideal (d = diámetro de impresión, D = diámetro de la bola) para un penetrador esférico es 0,375. Si se trazan tangentes a la bola en los bordes de impresión

para $d/D = 0,375$, éstas se encuentran por debajo del centro de impresión en un ángulo de 136° , el ángulo elegido para el penetrador Vickers.



*Figura 3.1 Penetrador vickers y huella de impresión

El uso de diamante permitió utilizar el ensayo Vickers para evaluar cualquier material (excepto el diamante) y, además, tuvo la importantísima ventaja de permitir situar la dureza de todos los materiales en una escala continua. Esta es la principal desventaja de ensayos como el Rockwell, en el que se desarrollaron diferentes escalas (15 estándar y 15 superficiales) de evaluación de materiales. Ninguna de estas escalas puede cubrir el margen completo de dureza. La escala HRA cubre el margen de dureza más amplio, pero no se utiliza a frecuencia.

En el ensayo Vickers, la carga se aplica con suavidad, sin impactar, forzando la entrada del penetrador en la pieza sometida al ensayo. El penetrador es mantenido en su lugar durante 10 o 15 segundos. La calidad física del penetrador y la precisión de la carga aplicada (definida en E384) deben estar controladas, con el fin de obtener unos resultados correctos. Después de retirar la carga, se miden las dos diagonales de impresión con un micrómetro filar, normalmente lo más cerca de $0,1\mu\text{m}$, y se obtiene el valor medio. La dureza de Vickers (HV) se calcula con la ecuación:

$$HV = \frac{0,1891 \cdot F}{d^2}$$

donde la carga L se indica en gf y la diagonal media d en μm (esto nos da el número de dureza en unidades de $\text{gf}/\mu\text{m}^2$, aunque son preferibles las unidades equivalentes en $\text{kgf}/\mu\text{m}^2$; en la práctica, las cifras se indican sin hacer referencia a las unidades). Las máquinas originales de ensayos Vickers se desarrollaron para probar cargas de 1 hasta 120 kgf, que producen indentaciones bastante grandes.

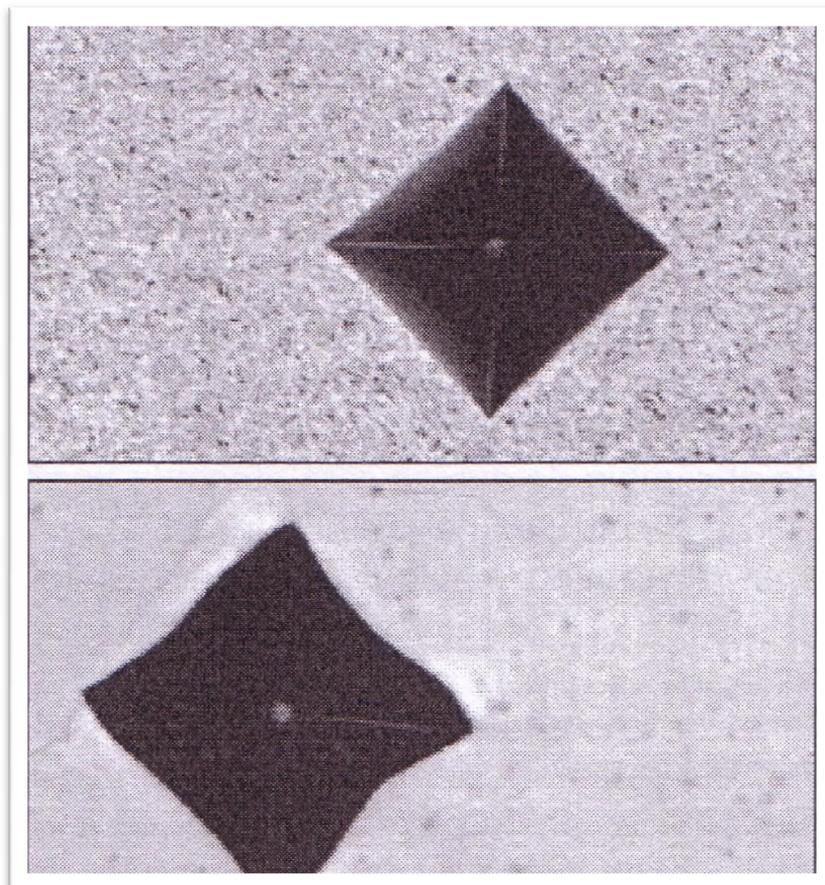
Admitiendo la necesidad de emplear cargas de prueba más pequeñas, el Laboratorio Nacional de Física (Reino Unido) informó del uso de estas cargas en 1932. Lips y Sack desarrollaron la primera máquina de ensayos Vickers para cargas pequeñas en 1936 [26].

Puesto que la forma de la penetración Vickers es geoméricamente similar en todas las cargas de prueba, el valor HV es constante, con una precisión estadística, dentro de un margen de cargas de prueba muy amplio, mientras que la muestra sometida al ensayo sea razonablemente homogénea. Numerosos estudios de resultados de ensayos de dureza por microindentación llevados a cabo con una amplia serie de cargas de prueba, han demostrado que los resultados de los ensayos no son constantes con cargas muy pequeñas. Este problema, conocido como "efecto del tamaño de indentación" o ISE, ha sido atribuido a características fundamentales de los materiales. Sin embargo, se observó el mismo efecto en el margen de ensayo con cargas pequeñas (1 a 10 kgf) de máquinas de ensayos volumétricos Vickers, y un "circuito cíclico" de indentaciones entre laboratorios ASTM hecho por un laboratorio pero medido por doce personas diferentes presentó las tres respuestas posibles ISE para las mismas indentaciones.

Desde los años sesenta, el símbolo normalizado de la dureza Vickers, según ASTM E92 y E384, ha sido HV. Este símbolo debe ser utilizado con preferencia a los símbolos más antiguos, ya obsoletos, DPN o VPN. La dureza se expresa en formato normalizado. Por ejemplo, si se utiliza una carga de 300 gf y el ensayo revela una dureza de 375 HV, la dureza se expresará como 375 HV₃₀₀. Si se aplica rigurosamente el sistema métrico internacional (SI), el resultado será la expresión de las unidades de dureza no en los valores, normalizados, comprensibles, de kgf/mm^2 , sino en unidades GPa, que carecen de sentido para la mayoría de ingenieros y técnicos. ASTM recomienda aplicar en estos casos un sistema métrico "blando".

En el ensayo Vickers, se supone que no se produce una recuperación elástica una vez retirada la carga. Sin embargo, dicha recuperación elástica sucede y, algunas veces, su influencia es bastante pronunciada. Generalmente, la impresión presenta un aspecto cuadrangular y las dos diagonales tienen longitudes parecidas. Como en el ensayo Brinell, el número de dureza Vickers se calcula en base a la zona superficial de penetración, en lugar de la zona proyectada.

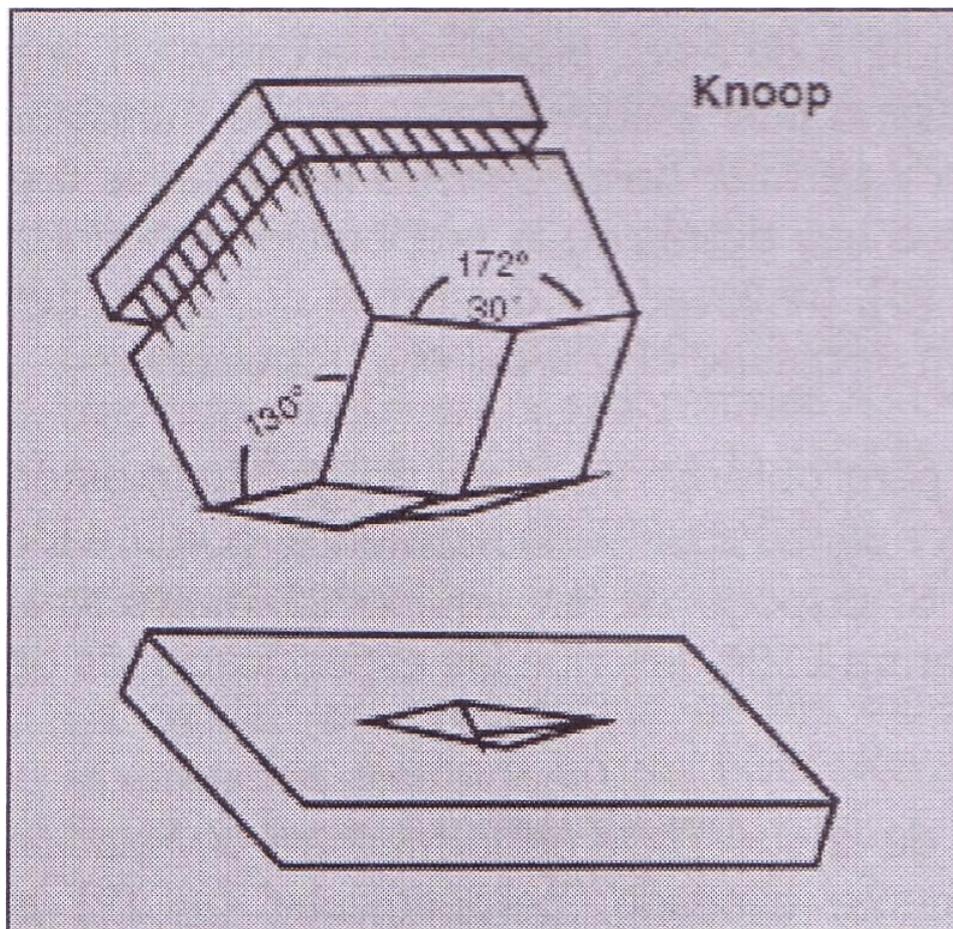
Si la huella de impresión es distorsionada por la recuperación elástica (muy común en el caso de materiales anisotrópicos). Es posible calcular la dureza Vickers basándose en la zona de impresión proyectada, la cual se puede medir mediante un análisis de imagen. Aunque son escasos en la literatura estudios rigurosos de este problema, en estos momentos la medición en diagonal es el método preferido, incluso en el caso de indentaciones distorsionadas. (Figura 3.2*)



*Figura 3.2 Ejemplo de indentaciones. En la figura superior se observa la indentación Vickers bien formada (400x) y en la inferior la indentación distorsionada.

3.2 Ensayo Knoop:

Como alternativa al ensayo Vickers, especialmente para el ensayo de capas muy finas, Frederick Knoop y sus socios desarrollaron en la antigua Oficina Nacional de Normalización un ensayo con cargas pequeñas utilizando un penetrador de diamante de forma romboédrica (*Figura 3.3*). La diagonal larga es siete veces (7,114 realmente) más larga que la diagonal corta. Con esta forma de penetrador, la recuperación elástica se puede reducir al mínimo. Algunos investigadores afirman que no hay recuperación elástica con la indentación de Knoop, pero esto no puede ser cierto, pues las mediciones de la relación entre las diagonales larga y corta suele revelar resultados considerablemente diferentes del valor ideal de 7,114.



*Figura 3.3 Penetrador Knoop y huella de una impresión.

El ensayo Knoop se lleva a cabo de la misma manera y con la misma máquina de ensayos que el Vickers. Sin embargo, sólo se mide la diagonal larga. Esto, naturalmente, ahorra algo de tiempo. La dureza Knoop se calcula con la ecuación siguiente:

$$HK = \frac{L}{d^2}$$

donde la carga L se indica en gf y la diagonal larga d en p.m. También aquí se adoptó el símbolo HK a principios de los sesenta, mientras que otros términos, por ejemplo HKN o KHN, están obsoletos y no deben utilizarse.

La dureza Knoop se expresa de la misma manera que la dureza Vickers, es decir, $375 HK_{300}$ significa que una carga de 300 gf produjo una dureza Knoop de 375. (La información kgf/mm^2 ya no se utiliza).

Aparte de un mínimo ahorro de tiempo, el principal mérito del ensayo Knoop es la posibilidad de ensaya-capas finas con más facilidad. En el caso de superficies con dureza variable, como es el caso de partes templadas o endurecidas, las indentaciones Knoop se pueden acercar más entre ellas que las indentaciones Vickers. De este modo, una sola pasada Knoop transversal puede definir un gradiente de dureza más simplemente que una serie de dos o tres pasadas Vickers paralelas en las que cada indentación se hace a distinta profundidad.

Además, si la dureza varía claramente con la profundidad, la indentación Vickers resultará distorsionada por este cambio; o sea, la diagonal paralela al cambio de dureza será afectada por el gradiente de dureza (es decir, existe una diferencia sustancial en las longitudes de las dos mitades de la diagonal), mientras que la diagonal perpendicular al gradiente de dureza no resultará afectada (ambas mitades de esta diagonal tendrán la misma longitud aproximada).

La desventaja de la indentación Knoop es que la huella de impresión tridimensional cambia con la carga de prueba y, en consecuencia, HK varía con la carga. Con cargas grandes, esta variación no es importante. La conversión de valores HK a otras escalas de prueba sólo se puede hacer de forma fiable en el caso de valores HK obtenidos con una carga normalizada, generalmente 500 gf, utilizada para desarrollar las correlaciones. Todas las

conversiones de escalas de dureza se basan en datos empíricos. Las conversiones no son exactas, sino estimativas.

3.3 Factores que afectan a la exactitud, precisión y desviación:

Muchos factores (*Tabla 3.1*) pueden influir sobre la calidad de los resultados de ensayos de microindentación. En los primeros días de los ensayos de dureza con cargas pequeñas (< 100 gf), se comprobó rápidamente que una preparación incorrecta de la muestra podía influir sobre los resultados de los ensayos de dureza. La mayoría de los libros de texto establecen que una preparación incorrecta proporciona unos resultados de prueba más altos, porque la superficie contiene deformaciones provocadas por una preparación excesiva. Aunque sin duda alguna esto es cierto, hay otros casos en los que una preparación incorrecta puede generar un calor excesivo que reducirá la dureza y la resistencia de muchos materiales y aleaciones. Así que nos podemos encontrar con cualquiera de estos problemas a causa de una preparación defectuosa.

Durante muchos años, se consideró necesario pulir electrolíticamente las muestras para así poder eliminar los daños causados durante la preparación y permitir de este modo los ensayos con cargas pequeñas libres de desviaciones. Sin embargo, la ciencia que hay detrás de la preparación mecanizada las muestras, principalmente gracias al trabajo de Len Samuels, ha llevado al desarrollo de excelentes procedimientos de preparación mecánica de muestras, no siendo ya necesario el uso del electropulido.

Existen varios factores operacionales que deben ser controlados para obtener unos resultados óptimos los ensayos. En primer lugar, es una buena práctica inspeccionar el penetrador periódicamente, por si tiene daños, por ejemplo agrietamientos o melladuras del diamante. Si dispone de un equipo de metrología puede medir los ángulos de las caras y la forma de la punta. La Norma E384 describe las especificaciones de las geometrías para los penetradores Vickers y Knoop.

Una fuente importante de errores en los ensayos es la alineación de la superficie de la muestra en relación con el penetrador. El propio penetrador debe estar correctamente alineado, perpendicular (± 10) portaobjetos. Después, la superficie de la muestra debe estar perpendicular al penetrador. La mayoría de las máquinas de ensayos ofrecen soportes que alinean la cara pulida perpendicular al penetrador (paralelo a portaobjetos). Si una muestra se coloca simplemente sobre el portaobjetos, su cara posterior debe ser paralela a su cara pulida. La inclinación de la superficie más de 1° de la perpendicular tiene como

resultado impresiones asimétricas y puede provocar un desplazamiento lateral de la muestra respecto al penetrado-La aparición de impresiones asimétricas suele detectarse con facilidad durante la medición.

*Tabla 3.1 Factores que afectan a la precisión y desviación en los ensayos de dureza por microindentación.

Factores del instrumento	Factores de medida	Factores del material
Precisión de la carga aplicada	Calibración del sistema de medida.	Heterogeneidad de la muestra.
Efectos de inercia, velocidad de carga.	Apertura numérica del objetivo	Resistencia de la textura cristalográfica, si la hay
Desplazamiento lateral del penetrador o de la muestra.	Amplificación.	Calidad de preparación de la muestra.
Tiempo de indentación.	Calidad de imagen inadecuada.	Baja reflectividad o transparencia.
Variaciones de forma del penetrador	Uniformidad de iluminación.	Deformación durante la indentación.
Daños en el penetrador	Distorsión óptica	Fractura durante la indentación.
Separación inadecuada entre huellas de impresión o desde los bordes	Agudeza visual del operador	Aceite, grasa o suciedad en el penetrador o la muestra.
Ángulo de indentación	Enfoque de la imagen	

En la mayoría de los casos, los errores durante la indentación con las modernas máquinas de ensayos no son la principal fuente de error, aunque puede suceder. Es importante comprobar el funcionamiento de la máquina de ensayos con regularidad, utilizando un bloque de pruebas certificado. Es más seguro utilizar un bloque de pruebas fabricado para ensayos de microindentación y certificado para el ensayo (Vickers o Knoop) y la carga que vamos a utilizar. En el sentido estricto de la palabra, un bloque certificado para ensayos Vickers con 300 o 500 gf (cargas más utilizadas normalmente) debería proporcionar esencialmente la misma dureza con cargas desde 50 hasta 1000 gf aproximadamente. Es decir, si tenemos una ventaja de aproximadamente cinco indentaciones y comparamos la media obtenida con nuestra carga con la media utilizando la carga calibrada (conociendo la desviación estándar de los resultados del ensayo), los ensayos estadísticos pueden decirnos

(con el nivel de confianza que deseemos) si la diferencia entre los valores medios de los ensayos con dos cargas es estadísticamente importante o no.

Por el método de definición de HV y HK (ecuaciones anteriores), donde dividimos por d^2 , los errores de medida se hacen más críticos cuanto más pequeño es d ; es decir, mientras L disminuye y la dureza del material aumenta (a discutir más adelante). Por eso, partir de una dureza constante en los ensayos Vickers o Knoop en función de la carga será un problema más grande cuanto más aumente la dureza. Para el ensayo Knoop, HK aumenta al disminuir L , porque la geometría de indentación cambia con la profundidad y ancho de penetración. La magnitud de cambio de HK también varía al hacerse mayor la carga de prueba según disminuye L .

La fuente más importante de errores se halla en la medida de indentaciones, tal como se ha documentado tras una prueba entre laboratorios ASTM. Sitúe la indentación en el centro del campo de medida, si no se encuentra ya ahí, pues la calidad de imagen del objetivo es mejor en el centro. Se preverá una fuente luminosa adecuada, de modo que la iluminación proporcione el máximo contraste y resolución. La precisión del micrómetro filar, u otro dispositivo de medida, debe ser verificada con el micrómetro del portaobjetos.

La calidad de preparación de las muestras adquiere importancia al disminuir la carga, por lo que debe mantenerse siempre en un nivel aceptable. El espesor de las muestras debe ser al menos 2,5 veces la longitud de la diagonal Vickers.

Puesto que, con una misma carga, la indentación Knoop es menos profunda que la Vickers, se pueden probar muestras algo más delgadas. La separación de las indentaciones es importante, porque la penetración produce deformaciones plásticas y un campo deformado alrededor de la indentación. Si la separación es demasiado pequeña, la nueva indentación será afectada por el campo deformado alrededor de la última indentación. ASTM recomienda una separación mínima (desde el centro hasta el borde de la indentación adyacente) de 2,5 veces la diagonal Vickers. Para el ensayo Knoop, en el que las diagonales largas son paralelas, la separación es de 2,5 veces la diagonal corta. La separación mínima recomendada entre el borde de la muestra y el centro de la indentación deberá ser 2,5 veces. Además, las indentaciones Knoop se pueden situar más cerca de superficie que las indentaciones Vickers.

Varios estudios han establecido que la resolución del sistema óptico es el principal factor limitador de la precisión de la medida. Estos estudios afirman que esto hace que las

indentaciones sufran una reducción tamaño en una cantidad constante. Sin embargo, como la reducción de tamaño aumenta la dureza medida, los límites de resolución de por sí no pueden explicar este problema. En el caso de indentación Knoop, el principal problema es el contraste de la imagen en la punta de la indentación, tiene como resultado indentaciones reducidas de tamaño. Este problema, más la forma variable de penetración, da como resultado una HK que aumenta al disminuir la carga de prueba. Para el ensayo Vickers, se puede asumir que la reducción o el exceso de tamaño son probablemente iguales; pero la experiencia nos dice que el sobredimensionado se da con mucha más frecuencia en el caso de cargas indentaciones pequeñas.

3.4 Automatización:

El ensayo de dureza por microindentación es costoso, de modo que todo lo que se pueda hacer simplificar estos ensayos es bien recibido, especialmente en laboratorios que realizan esencialmente ensayos. Se han intentado muchos aditamentos a la medición de indentaciones y hay disponibles varios de estos sistemas. Hay un interés considerable en utilizar analizadores de imágenes en los trabajos de medida de indentaciones. Además, con la automatización del portaobjetos, es posible automatizar el propio proceso de indentación, y con el mismo equipo. La *figura 3.5* muestra el equipo automatizado de ensayo de dureza por microindentación MICROMET 5124VD de Buehler. Este equipo puede utilizarse de modo totalmente automático, semiautomático o manual, dependiendo de la naturaleza del ensayo.



Figura 3.5 Equipo microdurómetro del laboratorio.

Un sistema automatizado se puede programar para hacer un número cualquiera de indentaciones con patrón definido (x número de indentaciones separadas a la misma distancia, o x número entre dos puntos elegidos) o un patrón aleatorio (puntos seleccionados aleatoriamente con el ratón). Se pueden configurar patrones curvos, no en línea recta. Luego, el sistema realiza las indentaciones con la carga y en los puntos solicitados, mide cada indentación, calcula la dureza (y las conversiones deseadas a otras escalas) e imprime los resultados.

En general, las indentaciones Vickers son más fáciles de medir por análisis de imágenes que las indentaciones Knoop, debido al menor contraste en las puntas de las indentaciones Knoop (lo que lleva a una reducción del tamaño y a valores HK más altos). El flujo de metal (deformación plástica) alrededor de los bordes de la indentación puede interferir en la precisión de la medida. Las indentaciones Vickers, presentan una forma y contraste excelentes y son fáciles de medir.

Si la amplificación es demasiado alta (y esto puede ser influido por la apertura numérica del objetivo) para el tamaño de indentación dado, el contraste de la imagen se resiente y la correcta detección de la indentación volverá muy difícil. Por otra parte, si la indentación aparece muy pequeña en pantalla, será difícil para el sistema detectarla automáticamente. En este caso, utilice una amplificación mayor o, si esto no es posible utilice el modo de medida semiautomático. Para medir la indentación, el operador traza con el ratón un recuadro alrededor de la misma.

El ensayo de dureza por microindentación es una herramienta muy valiosa para los ingenieros de materiales, pero debe utilizarse con cuidado y con un conocimiento completo de los problemas potenciales que pueden surgir. Intente utilizar siempre la carga más grande posible, dependiendo de la separación entre indentaciones o de la proximidad a los bordes. Intente conseguir indentaciones con diámetros mayores de $20\mu\text{m}$, como recomienda la norma ASTM E384.

3.4 Dureza Universal (HU):

La denominada Dureza Universal (HU) o dureza bajo carga HVL ("Hardness Vickers Under Load") es un método relativamente nuevo, basado en la determinación de la dureza a partir de la relación entre la carga aplicada y el área superficial de la huella obtenida bajo una

fuerza activa, es decir, mientras se está aplicando la carga, con lo cual la huella incluye, conjuntamente con la deformación plástica, la deformación elástica. La dureza se determina en una situación en la que la carga aplicada y la resistencia opuesta por el material alcanzan el estado de equilibrio, cumpliéndose así correctamente con la definición de dureza mecánica.

En este ensayo se emplea como cuerpo penetrador una pirámide Vickers, determinándose el área de la huella a partir de la profundidad de penetración h , alcanzada bajo la carga activa F . Teniendo en cuenta la geometría de la pirámide se puede obtener una relación entre el área y la profundidad y así calcular la dureza según la expresión:

$$HU = \frac{F}{A} = \frac{F}{26,43 \cdot h^2} = N \cdot mm^{-2}$$

La Dureza Universal se expresa en MPa o N mm⁻² para distinguirla de la Dureza Vickers, ya que los valores numéricos de ambos métodos pueden diferir notablemente. La designación Dureza Universal se ha elegido debido a que este método puede ser aplicado sobre cualquier tipo de material (metales, plásticos o cerámicos).

En general, la diferencia entre la Dureza Vickers convencional (HV) y la Dureza Universal (HU) es función de la magnitud de la componente elástica de la deformación total, la cual depende del módulo de elasticidad y del límite elástico del material ensayado. Por otra parte, este segundo método trabaja con cargas aplicadas mucho más pequeñas (mN), con lo cual la dureza corresponde a un volumen de material más reducido, por lo que toman importancia los fenómenos de superficie: tensiones superficiales, rugosidad, homogeneidad de las fases presentes, etc.

Por tanto, es imposible establecer una fórmula general de conversión entre ambos métodos, y la única posibilidad es la comparación entre los resultados empíricos obtenidos, para un material determinado y para unas condiciones de ensayo específicas.

A partir de la medición constante del recorrido de penetración y de la carga efectiva aplicada durante el ensayo, desde cero hasta la carga nominal máxima seguido del proceso de descarga. Así se puede obtener una gráfica profundidad-carga aplicada, la cual proporciona información adicional sobre el comportamiento elástico-plástico del material (*Figura 3.6*). Los parámetros de esta gráfica son: h_{total} , profundidad total de penetración; h_r , profundidad de

huella; h_r profundidad de penetración media; W_e energía elástica o recuperación elástica; W_r energía plástica o deformación permanente; y W_{total} energía total de la carga.

El área existente entre las curvas correspondientes al proceso de carga (A-B) y de descarga (B-C-A) representa el trabajo mecánico consumido para la deformación plástica, y representa la energía remanente en el material después del ensayo (W_r); W_e es la energía liberada en el proceso de recuperación elástica que experimenta el material durante la de reducción de carga (curva de descarga). En general, la relación entre W_r / W_t es una constante característica de cada material.

La forma de la curva "profundidad de penetración-incremento de carga" viene determinada por las propiedades plásticas y elásticas del material. Sin embargo, la forma de la curva "profundidad de penetración-disminución de carga" está determinada principalmente por las propiedades elásticas del material, por lo que de estos datos se pueden obtener conclusiones sobre dichas propiedades, lo que permite realizar un cálculo aproximado del Módulo Elástico o Módulo de Young para el estado de tensión plana.

En el proceso de reducción de carga (descarga), la relación carga/profundidad no es lineal, es decir, el área de contacto del penetrador con la muestra no es constante durante la reducción de carga. La profundidad de la punta del penetrador en el proceso de retirada de la carga varía en mayor proporción que el tamaño del área proyectada por el penetrador (longitud de la diagonal).

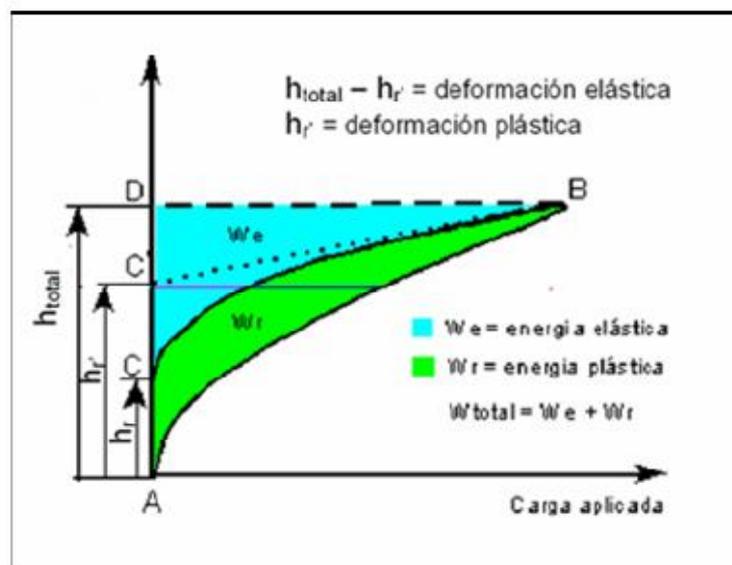


Figura 3.6 Curva profundidad de penetración-carga aplicada para un ensayo dinámico de indentación.

La forma de la curva "profundidad de penetración-incremento de carga" viene determinada por las propiedades plásticas y elásticas del material. Sin embargo, la forma de la curva "profundidad de penetración-disminución de carga" está determinada principalmente por las propiedades elásticas del material, por lo que de estos datos se pueden obtener conclusiones sobre dichas propiedades, lo que permite realizar un cálculo aproximado del Módulo Elástico o Módulo de Young para el estado de tensión plana.

En el proceso de reducción de carga (descarga), la relación carga/profundidad no es lineal, es decir, el área de contacto del penetrador con la muestra no es constante durante la reducción de carga. La profundidad de la punta del penetrador en el proceso de retirada de la carga varía en mayor proporción que el tamaño del área proyectada por el penetrador (longitud de la diagonal).

Para la mayoría de materiales, la curva "profundidad-carga" en el proceso de descarga es esencialmente lineal para el valor máximo de carga del ensayo. En este caso el área de contacto penetrador/muestra es constante. En los estados iniciales de reducción de carga, la gráfica de "profundidad de penetración" puede ser explicada por la "teoría elástica del punzón plano" planteada por Sneddon. Según esta teoría, para el proceso de penetración de una forma axisimétrica y rígida en un cuerpo elástico y semi-infinito, Sneddon propone la siguiente expresión:

$$P = \frac{2E}{(1-\nu^2)} \cdot r \cdot f$$

donde P es la carga aplicada; r el radio del punzón; E el Módulo Elástico (Módulo de Young); ν el coeficiente de Poisson; y f una variable que depende de la forma de la huella. Para un punzón cilíndrico plano, puede aproximarse a la ecuación:

$$P = \frac{2E}{(1-\nu^2)} \cdot r \cdot h_e$$

donde h_e es la profundidad de penetración del punzón en el cuerpo semi-infinito.

Asumiendo que esta relación es también aplicable para materiales elastoplásticos y para penetradores de forma piramidal, como plantea el modelo de Loubet, el área circular del

punzón cilíndrico se puede igualar con el área proyectada por el penetrador piramidal, siendo el área de contacto en la carga máxima del ensayo la correspondiente a la deformación plástica.

El modelo de Loubet descompone la deformación elastoplástica en dos componentes separadas: la deformación plástica y la elástica. En la *Figura 3.7*, el dibujo (c) representa la deformación real del material penetrado por un indentador Vickers, mientras que los dibujos (a) y (b) representan el desdoblamiento de la deformación puramente plástica y puramente elástica. En el dibujo (c) el círculo que rodea la parte inferior de la punta del penetrador corresponde a la zona del material afectada por la deformación plástica, y el modelo de Loubet supone que esta zona no presenta ninguna alteración durante el proceso de descarga y por esto, en el dibujo (a), la zona plástica está representada con las mismas dimensiones.

Entonces, la deformación plástica permanente está caracterizada por la profundidad h_p (profundidad de penetración plástica). Por otra parte, la penetración elástica se ha representado en (c) considerando que toda la deformación elástica, caracterizada por h_e (profundidad de recuperación elástica), se produce en la zona de recuperación existente en la periferia del área de contacto del penetrador. Si se substituye el penetrador piramidal por un hipotético penetrador plano (b), con una área de la base de igual magnitud al área de contacto plástica proyectada sobre el plano horizontal, entonces el modelo considera que durante la descarga del penetrador piramidal tiene lugar exclusivamente la recuperación elástica ocasionada por la descarga del penetrador plano equivalente.

Por tanto, el área circular del punzón cilíndrico del modelo de Sneddon se puede igualar con el área de la huella de un penetrador piramidal, con lo cual, el área de contacto producida por la penetración elástica deberá ser,

$$\pi \cdot r^2 = \frac{D^2}{2} \rightarrow r = \frac{D}{(2 \cdot \pi)^{1/2}}$$

siendo D la diagonal de la huella Vickers. Por otra parte, aplicando la teoría del punzón plano, h_e puede calcularse como:

$$h_e = h_t - h_r'$$

donde h_r' se obtiene trazando una tangente a la curva profundidad/disminución de carga para el valor máximo de carga.

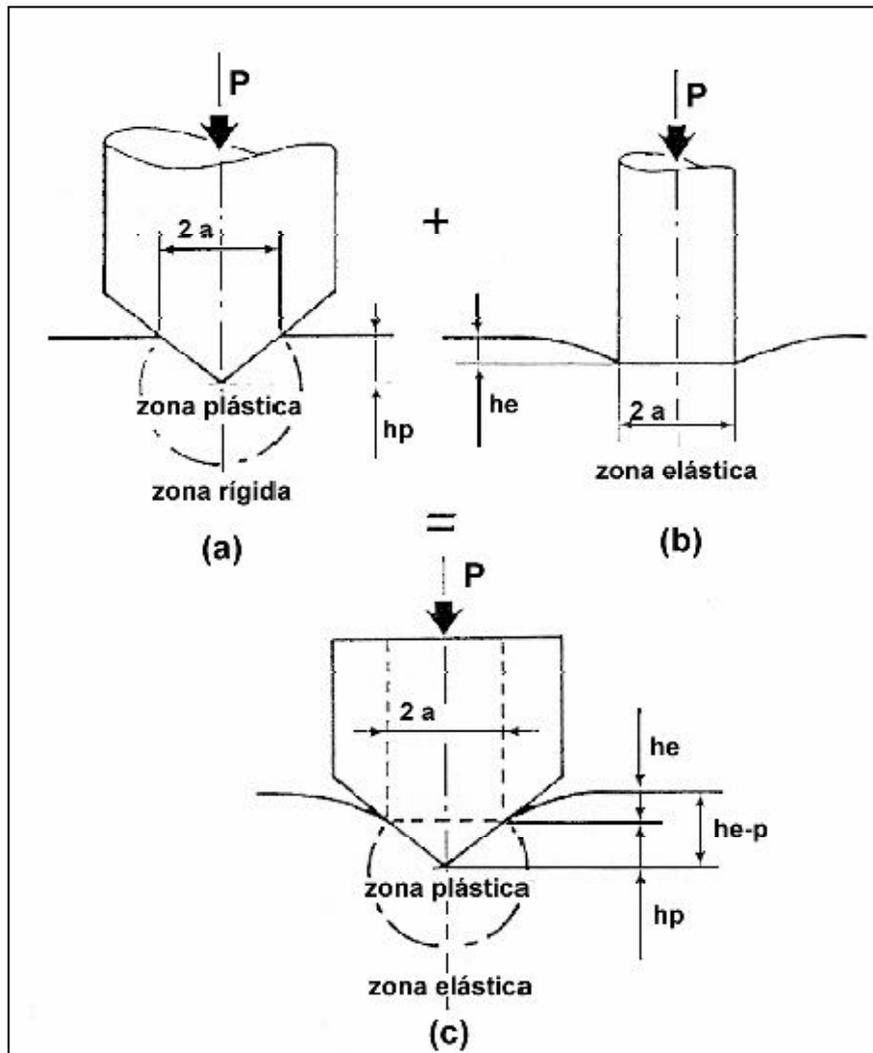


Figura 3.7 Correspondencia entre el área de un punzón cilíndrico y un penetrador piramidal.

Por tanto, el Módulo de Young podrá determinarse a partir de la expresión:

$$\frac{E}{1-\nu^2} = \frac{P_{\max} \cdot (2\pi)^{1/2}}{2D(h_t - h_r')}$$

Finalmente, asumiendo la validez de las teorías anteriormente utilizadas para el cálculo del Módulo de Elasticidad, el análisis de la curva "profundidad/carga aplicada" permite también determinar la denominada Dureza Plástica, la determinación de la cual se realiza considerando la profundidad \$hr'\$ conjuntamente con la máxima carga aplicada.

Los valores de Dureza Plástica (\$H_{plas}\$) se aproximarán mucho más a los de Dureza Vickers tradicional (\$HV\$), en comparación con los valores de Dureza Universal (\$HU\$), especialmente en aquellos materiales que presenten una gran componente elástica \$We\$.

4- MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

4.1 Introducción:

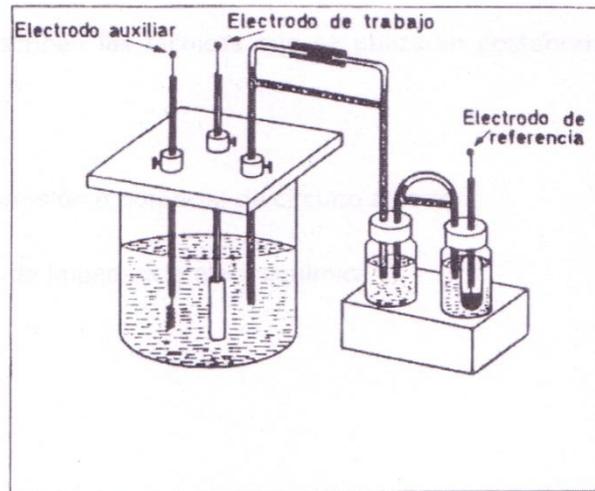
El proceso de corrosión, especialmente en los metales, es un proceso electroquímico, donde se suceden reacciones de oxidación, generalmente de la misma estructura metálica, y reducción; estableciéndose así un intercambio de electrones, y consecuentemente el paso de una corriente eléctrica entre un ánodo y un cátodo [20].

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 [27].

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 [27].

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 [28].

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 [28]. (Figura 2.7)



*Figura 2.7 Montaje 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:

- Espectroscopia de impedancia electroquímica.

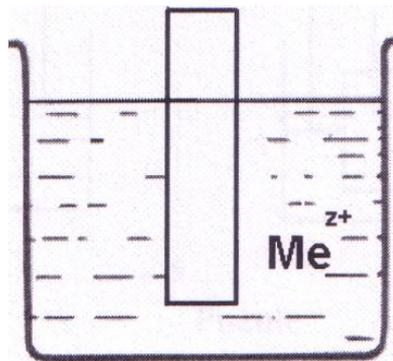
A continuación se describen las técnicas que se utilizarán posteriormente. Dichas técnicas serán las siguientes:

- Potencial de corrosión o potencial de circuito abierto

- Espectroscopia de impedancia electroquímica

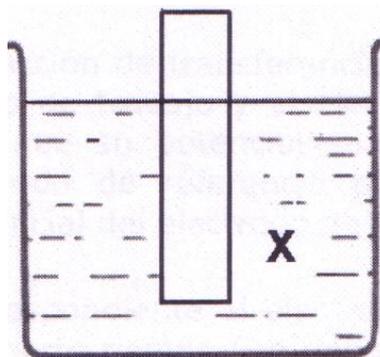
4.2 Potencial de corrosión:

Cuando introducimos un metal en una disolución de sus propios iones, (*Figura 4.1*) por ejemplo cobre en sulfato de cobre podemos obtener lo que se denomina potencial de electrodo.



*Figura 4.1 Metal introducido en una disolución de sus propios iones

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, (*Figura 4.2*). En este caso, cuando un metal se encuentra sumergido en cualquier disolución el potencial es denominado potencial de corrosión.



*Figura 4.2 Metal introducido en una disolución que no lleva sus iones.

4.3 Espectroscopia 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 mi 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.

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 [29], los electrodos se someten a un potencial de sinusoidal que produce la polarización de la muestra:

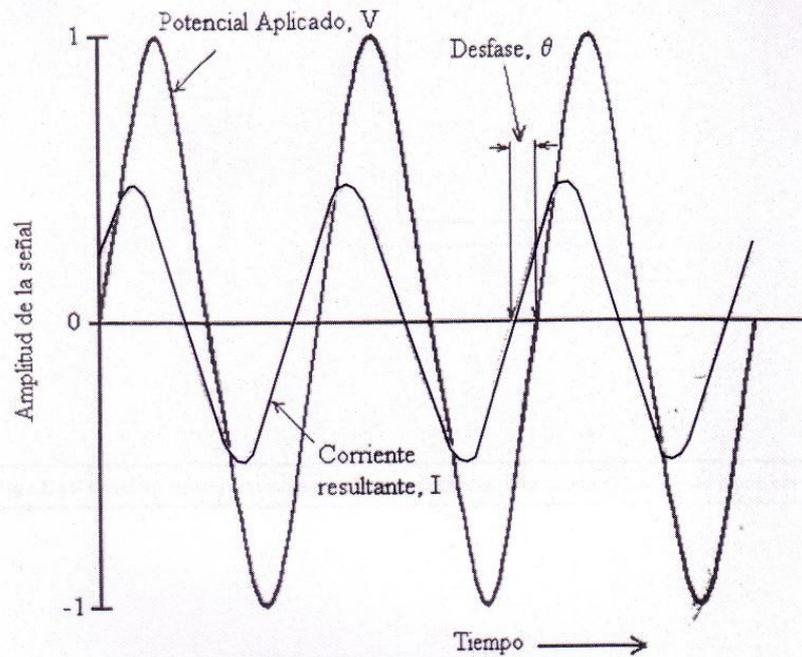
$$E(t) = \Delta E \sin(\omega t)$$

Donde $E(t)$ es el potencial instantáneo, ΔE es la amplitud máxima de la señal de potencial, ω es la frecuencia en radianes por Segundo ($= 2\pi f$, f es la frecuencia en hertzios), y t es el tiempo.

Como resultado de esta perturbación de potencial de tipo sinusoidal y de la misma frecuencia, aunque presentará una fase y una amplitud distintas;

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

donde $I(t)$ es la corriente instantánea, ΔI es la amplitud máxima de la señal de corriente resultante, y θ es el ángulo de fase. Este efecto entre potencial y la corriente alterna se presenta de forma esquemática. (Figura 4.3)



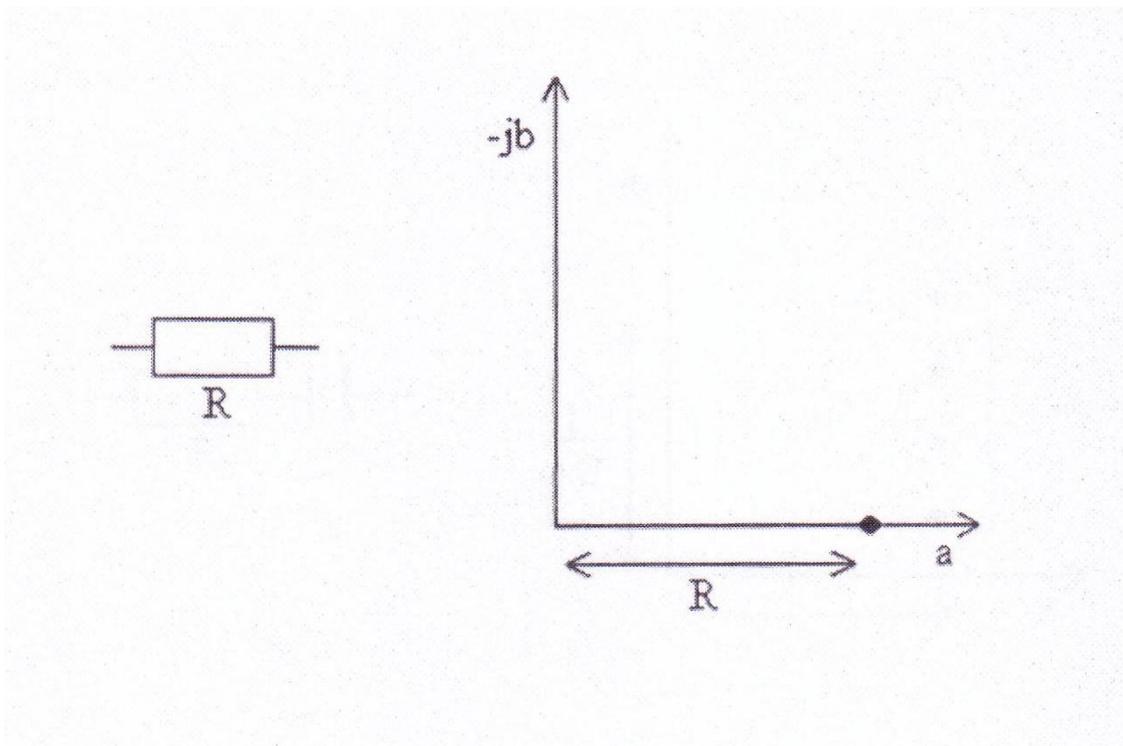
*Figura 4.3 Respuesta dieléctrica de un material en EIS.

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, $\Delta E/AI$ y una fase, θ .

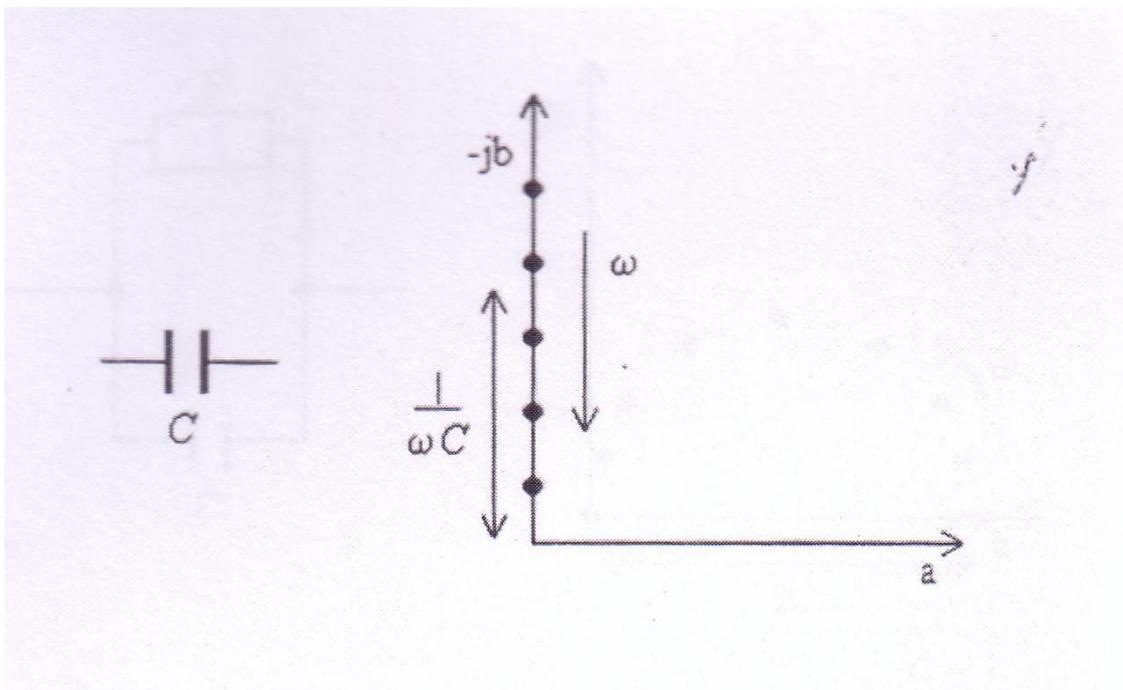
Si se aplica un potencial sinusoidal a través de una resistencia pura de magnitud R , entonces el módulo de la impedancia es $|Z|=R$ y la fase $\theta=0$ para todas las frecuencias. Esto se muestra seguidamente en una representación de las componentes real, a , e imaginaria, $-jb$, (representación en el plano complejo) como un punto sobre el eje real. (Figura 4.4)

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 fases de 90° . Cuando la frecuencia aumenta, el módulo de la impedancia disminuye. (Figura 4.5)

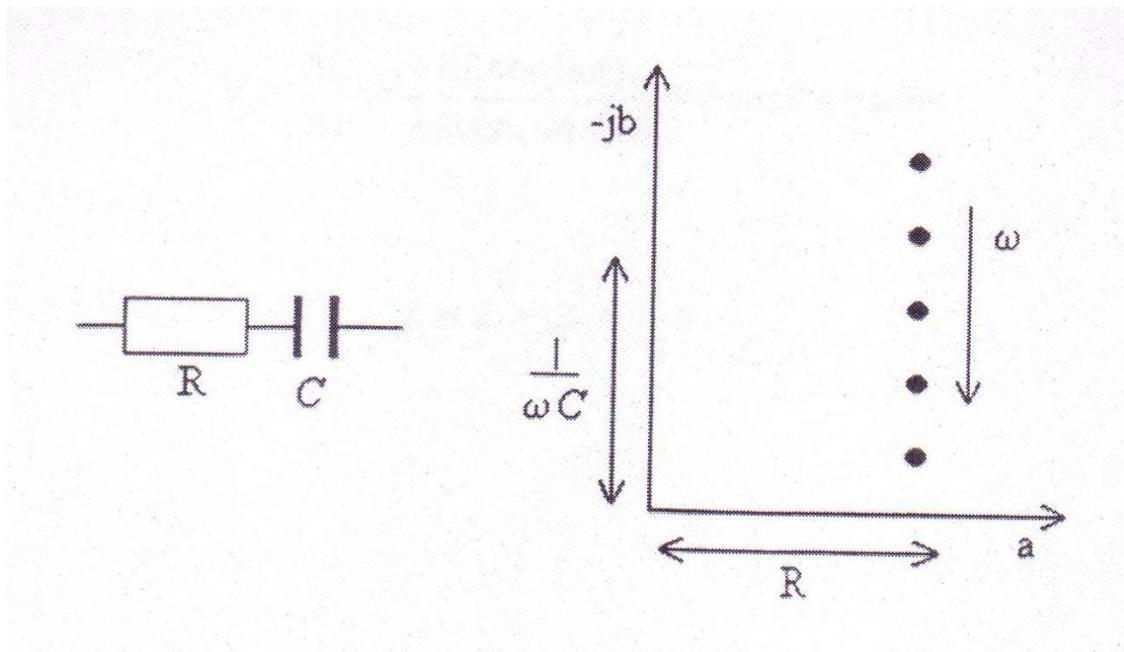
A su vez también se puede deducir de forma inmediata el resultado de combinar estos dos elementos de circuito básicos, bien en serie o en paralelo. (Figura 4.6 y 4.7)



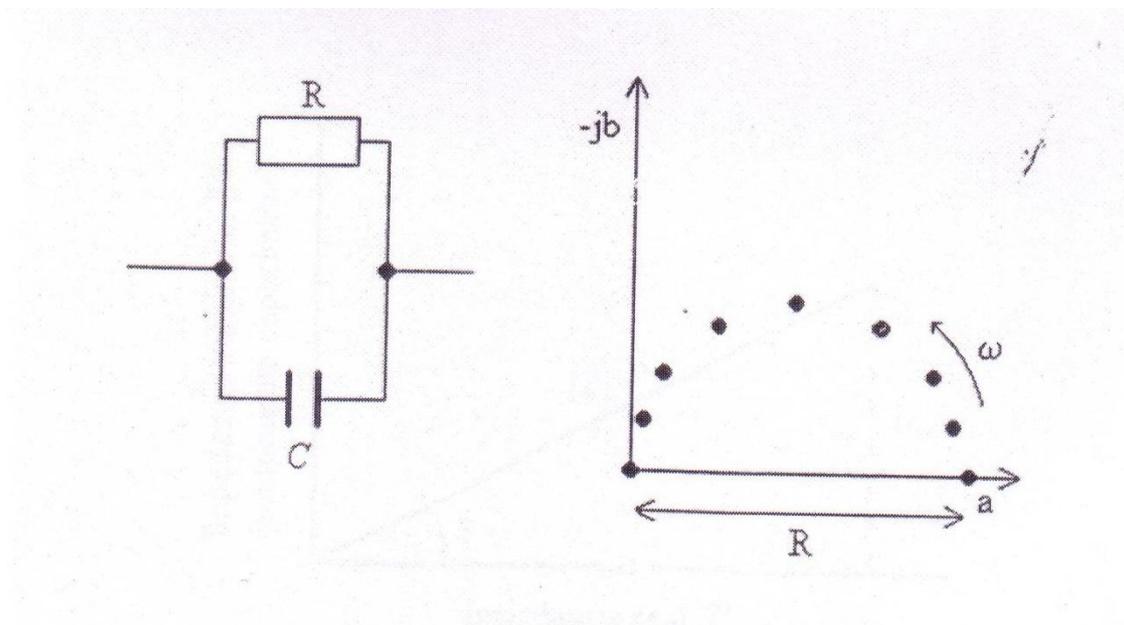
*Figura 4.4 Espectro de impedancias para una resistencia pura representado en el plano complejo.



*4.5 Espectro de impedancias para un condensador representado en el plano complejo.



*4.6 Espectros de impedancias para una resistencia y un condensador combinados en serie en el plano complejo.



*4.7 Espectros de impedancias para una resistencia y un condensador combinados en paralelo en el plano complejo

Por tanto, con la medida de la impedancia completa Z , y tras separar sus correspondientes componentes real Z' e imaginaria Z'' (Figura 4.8), es posible determinar los valores de la conductancia G y la capacitancia C :

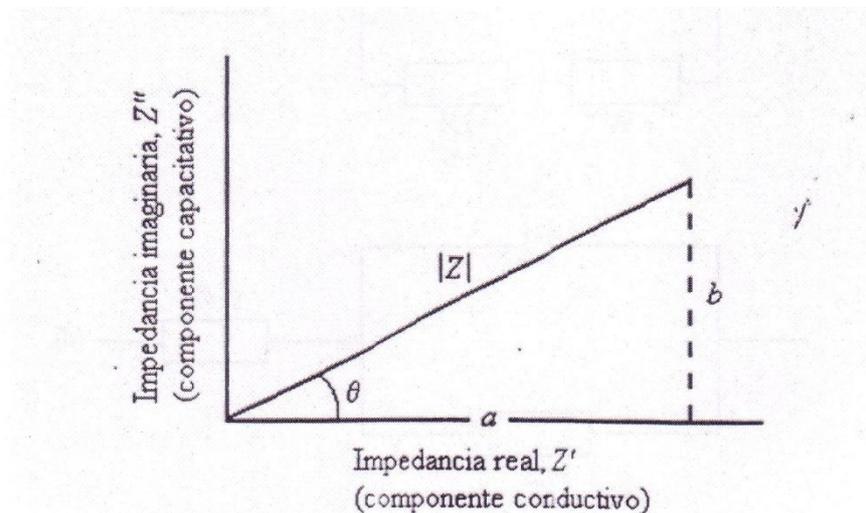
$$Z = Z' + jZ'' = - \quad -$$

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

$$\Theta = \arctg(b/a)$$

En tanto que el módulo de la impedancia absoluta es:

$$|Z| = (a^2 + b^2)^{1/2}$$



*Figura 4.8 La capacidad, C y la conductancia, G de un material se puede calcular a partir de la impedancia compleja Z y su posterior descomposición en sus componentes real e imaginaria.

5- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

5.1 Introducción:

El desarrollo del microscopio de barrido hace aproximadamente 30 años, revolucionó la microscopía electrónica, ampliando considerablemente sus posibilidades de utilización. La disponibilidad de todo un abanico de técnicas analíticas que tiene como denominador común el uso de un haz de electrones como sonda, han configurado una amplia gama de fuentes de información superficial, pudiéndose coger en cada caso la apropiada. La versatilidad y gran aplicabilidad de la microscopía electrónica en su conjunto se ha producido de una serie de factores: en primer lugar, a diferencia de la microscopía de rayos X, permite el estudio local de defectos o porciones aisladas de material, debido a que los electrones son fuertemente dispersados por los sólidos.

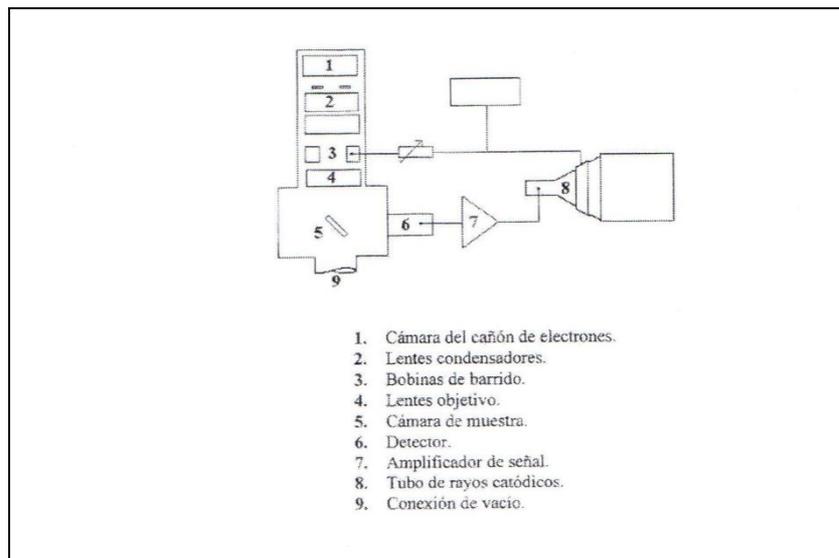
Otro de los factores importantes es el gran desarrollo de los detectores eficientes de electrones así como de fuentes de electrones más brillantes que las utilizan en otros campos de la física de partículas. Por último, la gran variedad de transiciones electrónicas que pueden ser estimuladas por una sonda electrónica, han abierto nuevas posibilidades al análisis químico.

No obstante, hay que tomar en consideración, dos grandes limitaciones:

- Como resultado de la fuerte interacción con la materia y consecuentemente, la interacción múltiple producida, la interpretación de los patrones de difracción de electrones requieren el uso de una sofisticada teoría matemática que normalmente no permite una relación simple entre la imagen registrada y la estructura de la muestra.
-
- Otra limitación surge de la naturaleza bidimensional de la difracción de electrones de alta energía, lo que supone que las imágenes electrónicas y los patrones de difracción sean insensibles al movimiento de los átomos de la muestra en la dirección del cañón de electrones.
-

Debido a estas características la microscopía electrónica resulta un medio ideal para la investigación de la estructura atómica y electrónica de defectos aislados, de estructura desconocida, los cuales controlan la mayoría de las propiedades mecánicas, eléctricas químicas y térmicas de sólidos.

Las partes más significativas del microscopio electrónico son (Figura 5.1):



*Figura 5.1 Esquema del microscopio electrónico de barrido.

- En la parte superior: la cámara del cañón de electrones conteniendo el ánodo, el wehnelt, el cable de alta tensión y la canalización del sistema de vacío.
- Las diferentes lentes condensadoras: el doble condensador y la lente objetivo. Las bobinas de alineamiento, el porta diafragmas, un sistema de medida de la corriente de sonda, una válvula de aislamiento de las partes baja y alta de la columna y las bobinas de barrido.
- La cámara de la muestra, consta de un portamuestra, situado sobre la platina portaobjeto que posee las traslaciones X, Y, Z y las rotaciones β y θ , un sas permite la introducción del objeto. La cámara de muestra tiene una conexión a vacío.
- Finalmente los diversos detectores: el de secundarios y el de retrodifundidos, amplificador de señal y tubos de rayos catódicos.

Los condensadores tienen como misión principal la de reducir el tamaño de la sonda, mientras el objetivo, además de su efecto reductor permite la focalización de la imagen final del cross-over sobre la superficie del objeto. La sonda electrónica producida, en su impacto

con el objeto, provoca un considerable número de acontecimientos. En el microscopio electrónico de barrido nos interesa, sobre todo; la emisión de electrones retrodifundidos, emisión de electrones secundarios, emisión de rayos X, emisión de cátodo luminiscencia y la creación de una corriente inducida en la muestra por el haz electrónico.

Una parte de los electrones que inciden sobre la muestra pueden no sufrir ninguna interacción, lo que ocurre cuando electrones tienen suficiente energía como atravesar la muestra sin sufrir ningún cambio en el proceso. Esta situación se produce con muestras extremadamente delgadas ($< 1\mu\text{m}$).

Cuando un haz de electrones pasa cerca de núcleos atómicos cargados positivamente puede ser atraído por el signo de la carga, y como resultado algunos electrones cambian su dirección sin apenas pérdida de energía ($< 1\text{eV}$). El ángulo de deflexión del haz depende mucho de la energía de este y de lo cerca que pase por los núcleos. Este ángulo varía entre 0° y 180° , ya que los electrones pueden verse afectados mínimamente o pueden retroceder en la misma dirección en la que venían. En muestras de algún espesor, esta interacción elástica es más probable para muestras de número atómico alto y, como se podría esperar, también es más probable cuando los electrones incidentes son de baja energía.

Los electrones que interaccionan elásticamente son los que normalmente se usan para formar la imagen SEM. La gran mayoría presentan ángulos de deflexión muy grandes ($> 90^\circ$) y vuelven a emerger de la superficie de la muestra con muy alta energía.

Cuando se recogen como señal para formar la imagen, se denominan electrones retro dispersados o electrones primarios reflejados. La intensidad de esta señal depende del ángulo que forma el haz incidente con la superficie de la muestra, es decir, si tenemos una muestra rugosa, la señal cambiara con los detalles superficiales (topografía). Asimismo depende del número atómico de la muestra, ya que para muestras bien pulidas en las cuales no se aprecian detalles topográficos, esta señal proporciona un buen contraste de número atómico, siendo discernibles en algunas condiciones de operación hasta elementos de número atómico adyacente.

En otras áreas de trabajo donde se presentan superficies idénticas, pero diferente composición química, se obtienen señales de diferente intensidad que aparecen diferenciadas en la pantalla SEM.

5.2 Diferenciación y diversidad de la técnica:

Algunos electrones del haz primario incidente pueden interactuar con los electrones orbitales o con núcleos atómicos, perdiendo una gran proporción de su energía cinética. Estos eventos se conocen como interacciones inelásticas, son muy complejos y pueden dar como resultado un gran número de productos, dependiendo de cuanta energía es transferida al átomo bombardeado. Estas posibilidades se presentan a continuación.

5.2.1 Producción de fonones:

Los fonones son oscilaciones del retículo de la muestra, como resultado del bombardeo de electrones. No tienen utilización en el SEM, pero producen un considerable calentamiento de la muestra, y por tanto pueden provocar una pérdida del detalle superficial en muestras especialmente sensibles y provocar su daño permanente.

5.2.2 Emisión de electrones secundarios:

Los electrones primarios a lo largo de su trayectoria en la muestra pueden expulsar electrones inicialmente ligados a los átomos del sólido. Pasa que estos electrones secundarios sean emitidos por una superficie es necesario que la alcancen después de sufrir colisiones elásticas y/o inelásticas, y si la alcanzan, que franqueen la barrera de potencial correspondiente. Por convenio, se llaman electrones secundarios los electrones emergentes del objeto con una energía inferior a 50 eV.

5.2.3 Producción de electrones Auger:

Si un electrón de una capa interna es arrancado de su órbita por el haz de electrones incidente, el átomo debe reacondicionar el resto de sus electrones. Si un electrón de otra capa cae en el hueco más interno el átomo tiene un exceso de energía que puede perder emitiendo un segundo electrón de la corteza al que se ha transferido el exceso de energía. Estos son los electrones Auger, que aunque no se utilizan para formar la imagen SEM. Al tener energías características de los elementos que los emiten han sido utilizados recientemente en instrumentación analítica especializada para obtener información composicional.

5.2.4 Producción de Rayos X:

Al rellenarse en un átomo los huecos de las capas internas producidos por las interacciones inelástica, mediante la caída de un electrón más externo al hueco interno, otra forma de eliminar el exceso de energía se produce directamente por la emisión de un fotón de radiación electromagnética, que cuando la energía puesta en juego es alta puede ser de la región de rayos X del espectro. Estos rayos X así generados pueden ser emisiones características, en cuyo caso se obtiene información composicional o por el contrario pertenecer a la llamada radiación del fondo o continua de rayos X de la que no se obtiene información alguna.

5.2.5 Cátodo-luminiscencia:

Algunas muestras cuando son expuestas a un haz de electrones, emiten fotones de longitud de onda larga, ya sea en la región visible o en la ultravioleta (UV) del espectro. Esta luz emitida, que podría ser usada para la imagen SEM, se utiliza habitualmente para obtener información suplementaria por lo que es recogida por otros medios. Pocos materiales presentan esta propiedad.

5.3 Instrumentación:

El microscopio electrónico de barrido utiliza un barrido de electrones sobre la superficie de las muestras a estudio, a diferencia del microscopio fotónico, que se observa el objeto por reflexión de fotones. Pero no siempre son las partículas de la misma naturaleza las utilizadas para formar la imagen o analizar su composición en el SEM. Se pueden distinguir tres grandes secciones: la columna de óptica electrónica, el sistema de vacío y el sistema de vacío de visualización.

La fuente de iluminación es un cañón de electrones que de forma ideal debería producir un haz coherente de electrones monocromáticos. La ausencia de una fuente de electrones equivalente a un láser, hace que la emisión de electrones se estimule desde una pequeña fuente y la no homogeneidad del haz de electrones se corrija a posteriori.

La fuente de iluminación más utilizada son los filamentos de wolframio, en horquilla o en punta, las fuentes de hexaboruro de lantano y las fuentes de emisión de campo. Los filamentos se calientan eléctricamente hasta unos 2700 K. Temperatura suficientemente

elevada para producir la emisión termoiónica de los electrones de filamento. Una parte importante de esta emisión sería recapturada por el filamento (ya que está cargado positivamente) si no fuera porque se aplica un alto voltaje negativo entre el filamento y un ánodo próximo en forma de disco, que acelera a los electrones alejándolos del filamento.

Esta velocidad depende del voltaje de aceleración. Encerrando al filamento se coloca un cilindro metálico que se llama cilindro de Wehnelt o cátodo, que forma el haz electrostáticamente y del cual emerge con un diámetro de 10 a 50 μm . Todo este sistema va conectado a una bomba de vacío, que se encarga de eliminar las moléculas de gas del recorrido del haz de electrones, para evitar las interacciones entre ellas.

En último extremo, la resolución del SEM está limitada principalmente por el diámetro del haz, los sistemas condensadores reducen el diámetro desde 50 μm hasta 5 μm . Las lentes condensadoras electrónicas son muy diferentes de sus homólogas ópticas. En esencia estas lentes constan de unas bobinas de alambre encerradas parcialmente en una funda cilíndrica de hierro, alineadas con el camino óptico, con una pequeña abertura taladrada en la parte interna de la funda.

Cuando una corriente atraviesa las bobinas se induce un campo electromagnético entre las dos partes de la funda de hierro, siendo las líneas de fuerza del campo magnético las que focalizan el haz. Si todos los electrones tuvieran la misma energía serían focalizados en un único punto, por ello resulta tan importante que el voltaje de aceleración sea muy estable ya que sus oscilaciones dan como resultado lo que se denomina aberración cromática o electrones con diferentes longitudes de onda. Análogamente, las lentes objetivo aseguran que el diámetro del haz incidente sobre la muestra sea la menor posible.

Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, se pueden producir todas las interacciones que se han comentado previamente. Los electrones retrodispersados, se recogen por un detector que los convierte en una señal eléctrica. Este detector contiene información sobre un solo punto de la muestra. Para formar la imagen se necesita bombardear un gran número de puntos de una superficie dada. El haz de electrones se desplaza sistemáticamente, punto a punto a lo largo de una línea e inmediatamente el haz se enfoca en la línea inferior, repitiéndose el barrido. Se barren unas mil líneas, cada una de las cuales contiene unos mil puntos para dar lugar a una imagen simple.

Para conseguir el movimiento del haz sobre la muestra se utilizan dos pares de bobinas de barrido (X e Y), colocadas en lados opuestos de la columna y perpendicularmente al haz, entre las lentes condensadoras y las lentes objetivo. Cada par de bobinas recibe del generador de ondas de corriente adecuadas para este propósito.

En el sistema electrónico de visualización se usa un tubo de rayos catódicos para presentar la señal de forma instantánea como una fotografía. Allí se genera un nuevo haz de electrones que tiene un sistema de focalización y control independiente, sincronizado con el sistema principal del SEM para conseguir una imagen análoga a la televisión (ya que se realizan barridos de imagen simple a una velocidad de 25 veces por segundo). Los detectores más utilizados para electrones de alta energía (> 10 keV) pueden ser del tipo fotomultiplicador de centelleo o de tipo detector de estado sólido.

5.4 Preparación y requerimientos de la muestra:

Los requerimientos específicos que deben presentar las muestras con respecto a su tamaño y espesor, vienen dadas por la pletina del microscopio. Además de su estabilidad y que pueden permanecer a potencial constante durante el tiempo de examen.

Por ello las muestras deben ser metálicas, estar metalizadas o simplemente recubiertas por una capa conductora, sin que la magnitud de la conductividad sea crítica incluso cuando esta es relativamente baja.

En el SEM se puede introducir tanto muestras masivas como muestras particuladas, e incluso muestras en disolución que deberían ir montadas sobre un portaobjetos de vidrio del propio microscopio. En todos los casos, las muestras deben ir fijadas a un brazo que se introduce en el microscopio de tal manera que puedan ser desplazadas según tres direcciones perpendiculares entre sí dentro del microscopio para obtener imágenes con distintas orientaciones.

6- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

6.1 Introducción:

El estudio de una reacción química precisa de la descripción de los reactivos y de los productos de reacción. En el caso de las reacciones que tiene lugar en los procesos de

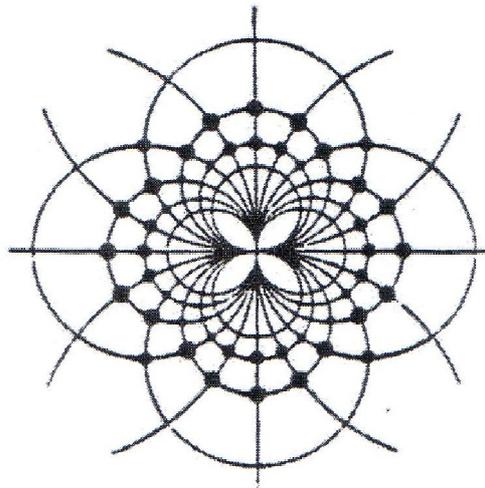
corrosión atmosférica, se suelen conocer: metal, aire, contaminantes, humedad; sin embargo, los productos de corrosión, tanto los finales como los intermediarios, son muchas veces difíciles de identificar. La dificultad es aún mayor a la hora de determinar sus concentraciones relativas.

Conviene dejar claro que el análisis de los productos de corrosión atmosférica no se diferencia sustancialmente de cualquier otro análisis cuyo objetivo sea la determinación de los compuestos y fases presentes en un material inorgánico. Por tanto, cualquier método analítico empleado con éxito en otras disciplinas, por ejemplo, mineralogía, podría ser considerado en este contexto. Nos centraremos en la técnica de difracción de rayos X de polvo cristalino.

La difracción de rayos X de polvo cristalino es un método tradicional muy eficaz para identificar fases cristalinas. Para ello la muestra irradia con rayos X monocromáticos que, al incidir sobre las sustancias cristalinas presentes en ella, dan lugar a fenómenos de interferencias produciendo una serie de rayos reflejados de intensidad máxima. La condición para una reflexión máxima (número entero de longitudes de onda) viene dada por la conocida ley de Bragg, que relaciona el ángulo θ (2θ = ángulo entre el haz incidente y el difractado) con los espaciados interplanares del cristal. Estos espaciados, junto con las intensidades relativas, característicos de cada especie cristalina, facilitan la identificación de los compuestos presentes en la muestra por comparación con los datos publicados para compuestos conocidos.

El equipo instrumental está constituido por una fuente de rayos X (tubo), un detector (normalmente, contador proporcional o de centelleo) y un goniómetro que mide los ángulos de difracción.

Cuando un haz de rayos X atraviesa una red tridimensional, ésta actúa como un prisma y separa los componentes de rayos X en sus diferentes longitudes de onda. Aunque aquí no se puede hablar de colores, si se usa una placa fotográfica, se recogen una serie de manchas en las que se ven una serie de curvas que presentan una simetría, disponiéndose en parábolas [30]. (Figura 6.1)



*Figura 6.1 Curvas dispuestas en parábolas registradas por la placa fotográfica de un difractor de Rayos X

Este procedimiento de rayos X es el que permite el cálculo de las distancias intercristalinas o parámetros cristalinos.

El registro del difractograma puede ser digital o analógico. En el primer caso, los datos de los ángulos e intensidades se registran en un ordenador y, dependiendo del software (inclusión de librerías, ajuste de datos, etc.) se puede llegar en pocas manipulaciones al análisis semicuantitativo de la muestra. En el segundo caso, el registro analógico sobre papel permite medir y determinar las posiciones de las bandas de difracción y su intensidad relativa, y luego compararlas con las tabuladas para las especies cristalinas que se pretenden asignar a la muestra en estudio.

Las principales ventajas de este método estriban en su sencillez, rapidez, escaso costo y seguridad en la identificación de compuestos. En cuanto a los inconvenientes hemos de tener en cuenta los siguientes:

- Se necesita demasiada muestra, del orden de mg (es habitual separar del metal los productos de corrosión), no siendo posible estudiar películas delgadas. Cuando el espesor de la película es apreciable (aunque no suficiente para poder separar la película del sustrato) se puede obtener un difractograma in situ, en que aparecerán, junto a los picos de la película, los correspondientes sustratos.

- El análisis cuantitativo es complicado y tedioso, y es imprescindible el uso de patrones que den cuenta de efectos de matriz, tamaño de partícula, orientaciones preferenciales, etc.
- Los productos amorfos no dan picos definidos, sino bandas anchas difíciles de asignar, y los cuasimorfos o mal cristalizados dan difractogramas “intermedios” entre el material amorfo y el cristalino. La identificación de especies es prácticamente imposible en el primer caso, y difícil en el segundo.

6.2 Método de análisis:

6.2.1 Método del polvo:

Con este método la muestra se pulveriza finalmente y se asocia con un material amorfo, tal como el escolodión flexible, en forma de eje acircular de 0.2 a 0.3 mm de diámetro. Esta aguja o muestra de polvo está formada idealmente por partículas cristalinas en cualquier orientación. Para asegurar la orientación totalmente al azar de estas partículas con respecto al haz incidente, la muestra generalmente se hace girar en el haz de rayos X durante la exposición.

Cuando el haz monocromático de rayos X incide en la muestra, se producen simultáneamente todas las difracciones posibles. Si la orientación de partículas cristalinas en la muestra es realmente al azar, para cada familia de familias de planos atómicos con su característico espacio d , existen muchas partículas cuya orientación es tal que hacen el ángulo apropiado θ con el rayo incidente de tal manera que se satisface la ley de Bragg. Los máximos de difracción de un conjunto dado de planos forman conos cuyo eje es el haz incidente y con un ángulo interno de 4θ . Todos los conjuntos planos atómicos dan una serie de conos que corresponden a reflexiones de primero, segundo, tercero y ordenes más elevados ($n= 1, 2, 3\dots$) Las diferentes familias de planos con distintos espaciados d satisfarán la Ley de Bragg para valores apropiados de θ y para valores enteros de n , dando lugar a conjuntos diferentes de conos de haces reflejados.

Un fino haz de rayos X monocromático se hace pasar por el sistema colimador e incide sobre la muestra, que esta cuidadosamente centrada en el eje corto de la cámara de tal manera que la muestra permanece en el haz mientras gira la exposición. Los rayos que no han sido

desviados pasan a través y alrededor de la muestra y entran en el obturador recubierto de plomo. En estas condiciones, la película, dispuesta a cada lado del orificio por el cual sale la cámara el haz de rayos X. La distancia angular entre estos arcos es de 4θ .

6.2.2 Difractometría de rayos X:

En los últimos años la utilidad del método del polvo ha crecido considerablemente y su campo se ha extendido con la introducción del difractómetro de polvo de rayos X. Este poderoso instrumento de investigación utiliza la radiación monocromática y una finamente pulverizada, como se hace en el método de polvo fotográfico, pero registra la información de forma digital.

La muestra para el análisis difractométrico se prepara reduciéndola a polvo fino, que se extiende uniformemente sobre la superficie de un portaobjetos de vidrio, usando una pequeña cantidad de aglomerante adhesivo. El instrumento está construido de tal forma que el portaobjetos cuando se sitúa en posición, gira según trayectoria de un haz colimado de rayos X, mientras que un detector estos rayos, montado sobre un brazo, gira a su alrededor para captar las señales difractadas de rayos X.

Si la muestra ha sido preparada de forma adecuada, habrá millares de partículas muy pequeñas en el portaobjetos en todas las direcciones. Como ocurre en el método del polvo, todas las reflexiones ocurren al mismo tiempo. Pero en vez de registrarlas todas al mismo tiempo en una película, el detector de rayos X mantiene la relación geométrica apropiada para recibir separadamente cada máximo de difracción [30].

7- ABSORCIÓN ATÓMICA

7.1 Introducción:

Es importante recordar que los biomateriales son una clase de materiales de uso médico, dental o de aplicación farmacéutica, que se encuentran en íntimo y sustancial contacto con los tejidos del cuerpo. Se distinguen de los demás materiales en que tienen una serie de propiedades químicas, físicas y biológicas, que les permiten mantenerse en un medio extremadamente hostil hacia ellos.

La aceptabilidad biológica, es decir la biocompatibilidad, podrá ser examinada en varios niveles de interacción:

- La interacción entre el material y el tejido.
- La reacción resultante de la degradación del material.
- Factores mecánicos.

Este proyecto tratará la degradación sufrida por el material en unas condiciones parecidas a las del cuerpo humano. La corrosión de un metal implantado provoca la liberación de iones, en nuestro caso iones de titanio, que pueden provocar inflamaciones dependiendo de la cantidad liberada siendo el material tóxico para su uso.

De lo expuesto anteriormente se deduce que determinar la cantidad de iones liberados al entorno por parte del material usado es importante para conocer su nivel de toxicidad y, por lo tanto definir si el material en cuestión puede implantarse en el cuerpo.

7.2 Técnicas de análisis:

Si tenemos que realizar un análisis elemental de soluciones, es decir, conocer concentraciones de ciertos elementos en solución, hay varias técnicas espectrométricas precisas que podemos usar. Son cuatro las que se pueden utilizar, siendo éstas: absorción atómica por llama, por horno de grafito, el ICP (espectrometría de plasma acoplado inductivamente) y el ICP de masa (ICP-MS).

Seleccionar la mejor técnica para caracterizar nuestra solución puede ser una tarea difícil ya que más de una podría usarse efectivamente para la misma muestra. Por lo tanto para determinar el método de análisis a utilizar es importante tener un leve conocimiento de los puntos fuertes y débiles de cada técnica y escoger la más adecuada. Por ello, a continuación se describirán, sin entrar mucho en detalle en cuestiones técnicas, para entender mejor el funcionamiento de cada una de ellas. **[31]**

7.2.1 Absorción atómica por llama (FAAS)

Esta técnica usa una llama de aire/acetileno o de óxido de nitrógeno/acetileno para evaporar el disolvente y disociar la muestra en sus componentes atómicos. Cuando la luz emitida por una lámpara (de longitud de onda determinada para el elemento a detectar) pasa a través de la nube de átomos, aquellos del elemento a determinar absorben la luz emitida. Esto es

medido por un detector y usado para el cálculo de la concentración del elemento en la muestra original. (Figura 7.1)

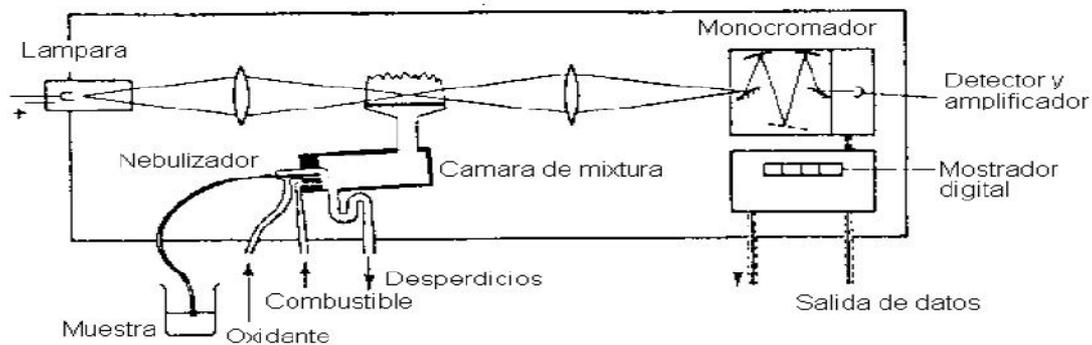


Figura 7.1: Esquema de funcionamiento del FAAS.

El uso de la flama limita el límite de la temperatura de excitación alcanzada por la muestra en un máximo aproximado de 2600 °C (con la flama de N₂O/acetileno). Por varios elementos no es un problema. Compuestos de metales alcalinos, por ejemplo, y algunos de los metales duros como el plomo o el cadmio y metales de transición como el níquel son completamente atomizados con los dos tipos de flama con buena eficiencia. El rango de detección típico del FAAS es de sub-ppm.

Sin embargo, hay una serie de elementos refractarios, como el circonio y el vanadio, que no puede utilizarse correctamente este método. El motivo es que la temperatura alcanzada por la flama (incluso la de N₂O/acetileno) no es suficiente para romper los compuestos de estos elementos. En estos casos es mejor utilizar otra técnica de análisis.

7.2.2 Absorción atómica por horno de grafito (GFAAS)

Esta técnica es esencialmente la misma que la FAAS excepto que la flama es reemplazada por una pequeña cubeta o tubo de grafito que es calentado eléctricamente a una temperatura superior a los 3000 °C para generar la nube de átomos. En la figura 7.2 se puede observar el esquema de funcionamiento.

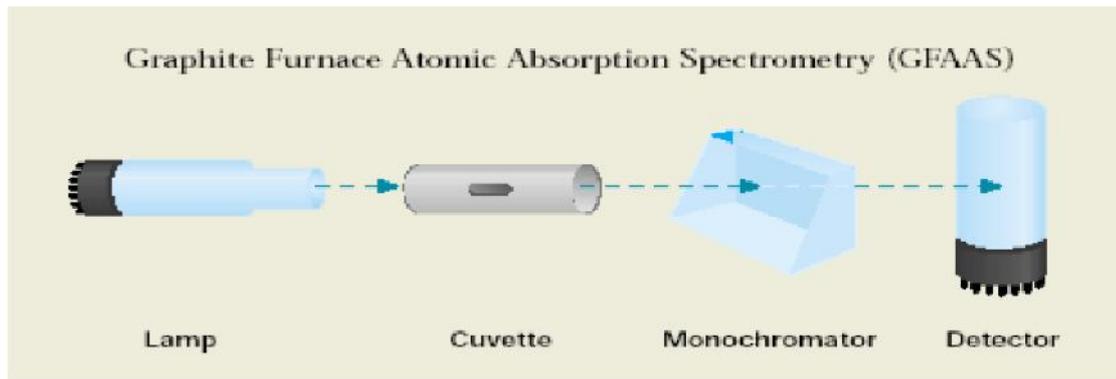


Figura 7.2: Esquema funcional del GFAAS

La mayor densidad de átomos y el mayor tiempo de residencia en el tubo mejora el límite de detección en tres órdenes de magnitud comparado con el método de llama, siendo el rango de detección de sub-ppb.

7.2.3 Espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP)

El ICP es una técnica de análisis multi-elemental que usa una fuente de plasma inductivo para disociar la muestra en sus átomos e iones, excitando estos hasta que emiten luz de una longitud de onda determinada. Un detector mide la intensidad de la luz emitida y calcula la concentración de los elementos de la muestra. En la *figura 7.3* se puede observar el esquema de funcionamiento.

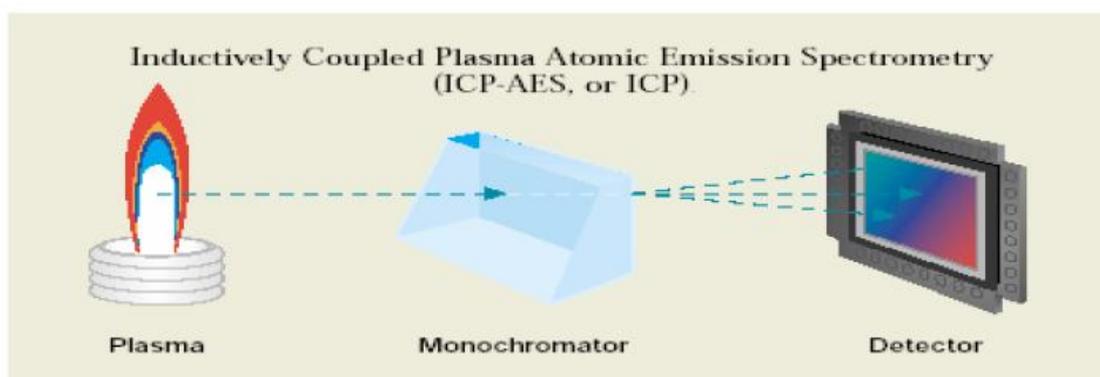


Figura 7.3: Esquema funcional del ICP

Este método es fácil de usar, puede detectar hasta 60 elementos por muestra, pero tiene unos límites de detección moderadamente bajos pero superiores a la técnica de FAAS.

7.2.4 Espectroscopia de emisión óptica de masa de plasma

El ICP de masa es una técnica de análisis multielemental que usa la fuente de plasma del ICP para disociar la muestra en sus constituyentes. Sin embargo, en este caso son los propios iones los detectados y no la luz emitida por ellos. Los iones son extraídos desde la fuente y pasan por un espectrómetro de masa, donde son separados dependiendo de su masa atómica y carga por un analizador magnético. En la figura 7.4 se puede observar el esquema de funcionamiento.

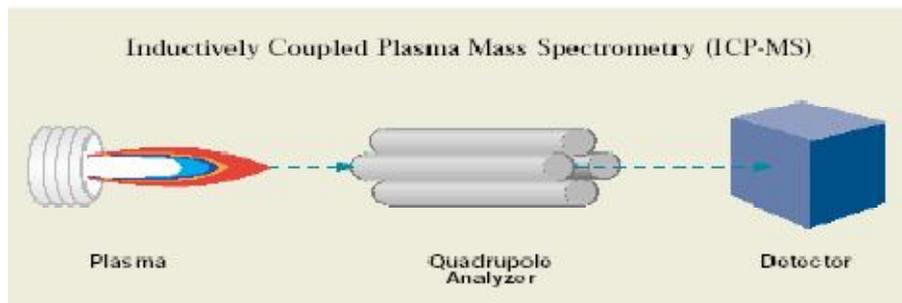


Figura 7.4: Esquema funcional del ICP de masa

El alto número de iones producidos provoca que sea el método con mejor límite de detección. Un mismo elemento puede ser detectado por más de una técnica de las explicadas anteriormente.

En la tabla periódica adjunta (Figura 7.5) se pueden observar las técnicas que se pueden usar para determinar la concentración de un mismo elemento.

1 H 1.008																	2 He 4.002
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 18.99	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (147)	62 Sm 150.4	63 Eu 151.9	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 174.9	
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	90 Th 232.0	91 Pa (231)	92 U (238)	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)	

	ICP/ICP-MS/AA
	ICP/ICP-MS

	ICP-MS
	ICP

Figura 7.5: Tabla periódica que muestra las técnicas a usar para cada elemento

8- DESARROLLO DEL MÉTODO DE TRABAJO

8.1 Introducción:

El procedimiento de preparación de las muestras debe tener una serie de características para poder realizar el ensayo en las condiciones adecuadas, la disposición inicial es de vital importancia para que los resultados sean correctos y no se vean modificados por los defectos debidos a una falta de preparación de la muestra.

Inicialmente se debe tener la debida precaución en el corte, lijado y pulido para que las deformaciones causadas sean eliminadas o sean lo bastante poco profundas para poder eliminarlas con un reactivo de ataque. Se debe evitar desprendimientos, porosidades y roturas en la superficie a tratar, al igual que la planicie superficial debe ser fundamental para un ensayo correcto.

Las muestras deben ser limpiadas adecuadamente entre un paso de preparación y otro, al igual que después del ataque con el reactivo y antes de introducir las en las células del ensayo de corrosión.

Si estas características se cumplen, tanto el ensayo de corrosión como la observación de la microestructura deberían dar unos resultados útiles para nuestro estudio.

La preparación de las muestras requiere por lo general de cinco operaciones principales:

- *Corte*
- *Montaje de las muestras en resina*
- *Lijado*
- *Pulido*
- *Taladrado*
- *Defectos de preparación*

El procedimiento puede tener modificaciones en algunos pasos según el criterio del usuario, que se basará en sus propios conocimientos sobre el grado de dificultad en la preparación de las muestras. El corte no es necesario en todas las muestras, únicamente cuando la pieza a tratar es de un tamaño mayor al de la probeta donde se va a incrustar. Si la superficie a tratar

es demasiado grande, y se tiene la suficiente experiencia en ensayos de corrosión se puede soslayar el montaje en una probeta de resina polimerizada, aunque no es del todo recomendable.

8.2 Corte de las muestras:

El corte es un proceso previo a la preparación de las muestras que se aplica para reducir el tamaño de las piezas y conseguir una mejor adaptación en el procesado y tratamiento de estas. Aunque las muestras que utilizamos para nuestro ensayo vienen adaptadas en tamaño, fue necesario realizar unos determinados cortes en cinco piezas para reducirlas unos milímetros en superficie y así adaptarlas mejor en el montaje de la probeta.

Dependiendo del tipo de metal a cortar (metal ferroso, no ferroso), las características de cada muestra y las recomendaciones del fabricante, se necesitan previamente seleccionar los tipos de discos abrasivos a utilizar. Las muestras deben estar firmemente sujetas durante el corte y la presión de corte debe de ser aplicada cuidadosamente para evitar la rotura del disco. Algunos materiales que vamos a utilizar (como el Titanio sin aleantes, de pureza comercial) son propensos a sufrir daños durante el corte.

En la (Tabla 8.1) se puede observar la diferenciación que el fabricante hace respecto los discos abrasivos para cada material. Los discos están formados por partículas abrasivas y rellenos de un material aglutinante que puede ser goma, resina o mezcla de las dos. Para materiales más duros como carburos, rocas y muestras petrográficas se suelen utilizar discos de corte de diamante ligados con resina sintética.

Tabla 8.1 Tabla de recomendaciones de discos abrasivos. Fuente Buehler

Uso recomendado	Aglutinante	Abrasivo	Diámetros disponibles	
			(pulgadas)	(mm)
Discos de uso general				
Aceros para herramientas 60 HRC y los aceros anteriores cementados	Goma y resina	Al ₂ O ₃	9, 10, 12 14, 16, 18	230, 250, 300, 350, 400, 455
Acero duro 50 HRC	Goma y resina	Al ₂ O ₃	9, 10, 12 14, 16, 18	230, 250, 300, 350, 400, 455
Acero semiduro 35-50 HRC	Goma y resina	Al ₂ O ₃	9, 10, 12 14, 16, 18	230, 250, 300, 350, 400, 455
Acero dulce o recocido 15-35 HRC 46-90 HRB	Goma	Al ₂ O ₃	9, 10, 12 14, 16, 18	230, 250, 300, 350, 400, 455
Materiales semiduros no ferrosos, uranio, titanio, circonio	Goma	SiC	9, 10, 12 14, 16, 18	230, 250, 300, 350, 400, 455
Materiales dúctiles no ferrosos aluminio, latón, etc.	Goma	SiC	9, 10, 12 14, 16, 18	230, 250, 300, 350, 400, 455
Discos finos para minimizar la pérdida de material o de calor y la deformación del corte				
Acero duro, para herramientas < 45 RC	Goma	Al ₂ O ₃	5, 9, 10*, 12	130, 230, 250*, 300
Acero dulce, semiduro > 45 HRC	Goma	Al ₂ O ₃	5, 7, 9, 10, 12, 14	130, 180, 230, 250*, 300, 350
Materiales duros o dúctiles no ferrosos	Goma	SiC	7	180
* Aglutinante de goma y resina				

Aunque las piezas a tratar se podían haber cortado sin problema alguno en una cortadora/troceadora manual de taller, por seguridad en el tratamiento de las piezas con una dureza alta (Titanio y aleaciones de Titanio) fueron cortadas (*Figura 8.1*) en una sierra lineal de precisión del laboratorio. El uso de esta máquina también corresponde al pequeño tamaño de las muestras que se tratan, precisando así su ancho del corte con mayor exactitud (*Figura 8.2*)

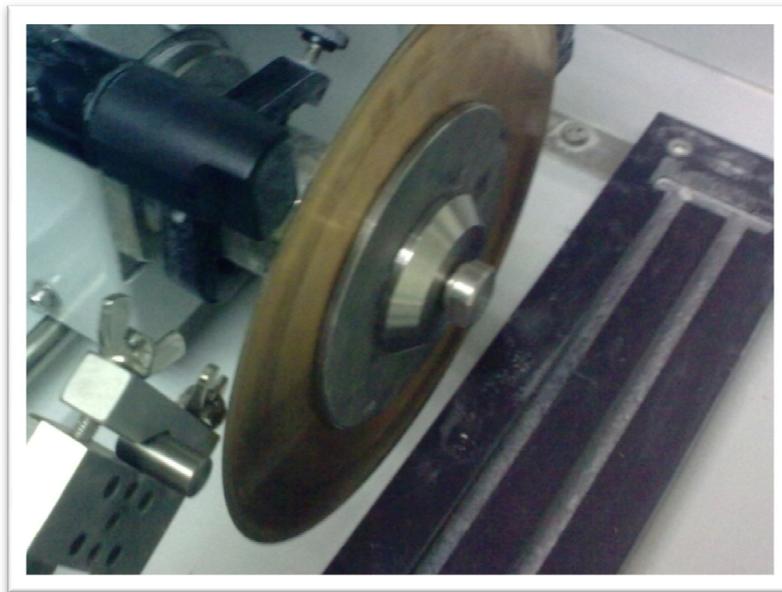


Figura 8.1 Corte de una pieza metálica en la sierra lineal de precisión. Se observa la separación entre el disco de corte diamantado y la pieza metálica.



Figura 8.2 Medición de una muestra tras el corte en la sierra de precisión.

8.3 Montaje de las muestras en resina:

El principal motivo del montaje de las muestras en resina polimerizada es por la comodidad que ofrece el manejo de estas a la hora de realizar los diferentes ensayos, tanto metalográficos como de corrosión. El montaje de las muestras facilita y automatiza el ensayo de corrosión, descartando la inmersión manual de las muestras en las soluciones corrosivas. Otra finalidad secundaria es la de proteger y preservar los bordes prominentes o defectos superficiales durante la preparación.

La preparación de probetas para la conservación y manejo de muestras se remonta algunas décadas atrás, cuando la utilización de polímeros estaba aún por descubrir y las técnicas más avanzadas correspondían al montaje en polvo de azufre, cera o aleaciones con un punto de fusión bajo. El lanzamiento al mercado de los polímeros y los plásticos fenólicos supuso un gran avance sobre estos métodos anteriores. Con el paso de los años el desarrollo de nuevas técnicas se fue imponiendo el uso de resinas moldeables. La simplicidad de montaje sin tener que utilizar grandes prensas y las bajas temperaturas de polimerización, hicieron de las resinas una atractiva alternativa.

Montaje de compresión:

El método de montaje más usual utiliza presión y calor para encapsular la muestra con un material de montaje termoendurecible o termoplástico. Las resinas termoendurecibles se endurecen a temperaturas elevadas. También se suelen denominar resinas duroplásticas. Las resinas termoplásticas se ablandan o funden a temperaturas elevadas y se endurecen durante el enfriado.

Las resinas termofraguables más comunes y tratadas por nuestro laboratorio pertenecen a dos conocidas marcas registradas, se pueden dividir en resinas Buehler (para montaje en caliente) y resinas Struers (para montaje en caliente).

Cada marca registra con un nombre específico el tipo de resina, aún así se puede hacer una diferenciación entre las resinas fenólicas (Phenocure, PolyFast, MultiFast, Pre-Mount), resinas de Dialilftalato de dialilo (Iso Fast), resinas epoxi (Eponet, DuroFast), resinas acrílicas (ConduFast, Specifast), y resinas de metacrilato de metilo (Transoptic). En las (*Tablas 8.2 y 8.3*) se pueden ver las características que corresponden a cada resina de montaje dependiendo del fabricante.

En nuestro caso, y debido a la calidad que ofrecen las probetas tras el montaje, y la cantidad de resina de la que disponemos en el laboratorio, utilizaremos una resina acrílica de montaje en caliente por compresión de la marca Struers, concretamente el nombre registrado es Specifast (Figura 8.3) y el aspecto que ofrecen las probetas es transparente en vidrio con una contracción media. Estas probetas dan muy buenos resultados como aislantes eléctricos, algo fundamental para nuestro ensayo de corrosión.

Tabla 8.2 Tabla con las características de las resinas de montaje en caliente. Fuente Buehler.

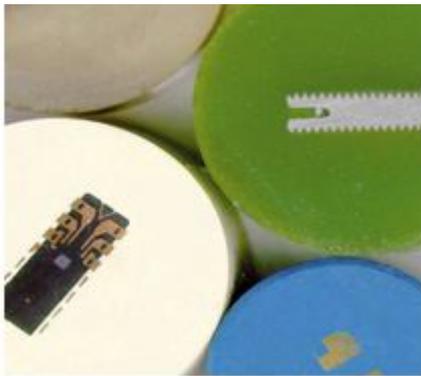
Características de las resinas de montaje por compresión (en caliente) de Buehler

Materiales	Las menos caras	Mejor retención de bordes, contracción muy baja, partículas finas, rellena las hendiduras más pequeñas	Mejor retención de bordes, contracción muy baja	Resistencia eléctrica casi cero, SEM – EDS/WDS	Transparencia
Cerámicas	Phenocure	Epomet F	Epomet G	Probemet	Transoptic
Aceros	Phenocure	Epomet F	Epomet G	Probemet	Transoptic
Muestras recubiertas	Phenocure	Epomet F	Epomet G	Probemet	Transoptic
Aluminio	Phenocure			Probemet	Transoptic
Cobre / latón	Phenocure			Probemet	Transoptic
Color	Negro, rojo o verde	Negro	Negro	Bronce	Transparente
Temperatura	150°C / 300°F	150°C / 300°F	150°C / 300°F	150°C / 300°F	180°C / 300°F
Presión	4200 psi / 290 bar	4200 psi / 290 bar	3000 - 4200 psi / 210 - 290 bar	4200 psi / 290 bar	3800 psi / 260 bar

Tabla 8.3 Tabla con las características de las resinas de montaje en caliente. Fuente Struers.

Resina	Aplicación	Propiedades específicas	Material
ConduFast	Electropulido	Conductora de la electricidad, contracción muy baja	Resina acrílica con carga de polvo de hierro, termoplástica, gris
Specifast	Montajes transparentes en vidrio, muestras porosas, aislante eléctrico superficial para ConduFast	Transparente, contracción media	Acrílico, termoplástico
PolyFast	Conservación de los bordes	Contracción muy baja, velocidad de eliminación de material media	Resina fenólica con carga de carbono, termoendurecible, negra
	Examen al microscopio electrónico de barrido	Conductora de la electricidad, baja emisión en la cámara de vacío	
IsoFast	Conservación de los bordes, planitud	Contracción baja, velocidad de eliminación de material baja	Dialifitalato con carga de fibra de vidrio, termoendurecible, verde
DuroFast	Conservación de los bordes, planitud	Contracción muy baja, buena adherencia, velocidad de eliminación de material muy baja	Resina epoxi con carga mineral, termoendurecible, negra
MultiFast	Exámenes de rutina resina de soporte	Contracción baja, velocidad de eliminación de material media	Resina fenólica con carga de serrín, termoendurecible, negra
MultiFast Green	Exámenes de rutina, marcaje en color	Contracción baja, velocidad de eliminación de material media	Resina fenólica con carga de serrín, termoendurecible, verde
MultiFast Brown	Exámenes de rutina, marcaje en color	Contracción baja, velocidad de eliminación de material media	Resina fenólica con carga de serrín, termoendurecible, marrón
Pre-Mount	Montaje en serie de muestras con formas poco complicadas	Fácil de anejar, contracción baja, velocidad de eliminación de material media	Resina fenólica con carga de serrín en forma de tabletas, termoendurecible, negra

También se pueden empastillar las muestras en resinas mediante un montaje en frío, en este caso se utilizan dos o tres componentes que previamente han sido medidos con las cantidades precisas para que la mezcla salga como se prevé. Las resinas más utilizadas para los montajes en frío suelen ser epoxi, acrílicas y poliéster. Al igual que para el montaje en caliente, las dos marcas con las que nuestro laboratorio trabaja ofrecen más de una opción para el montaje en frío. Dependiendo de las aplicaciones finales de la muestra, el trabajo al que va a ser sometido y otra serie de características, el usuario puede elegir la resina más conveniente para cada caso.



Inclusiones metalográficas en caliente

Las máquinas destinadas al montaje de probetas suelen constituirse en prensas con sistemas de Control del proceso, prensas manuales para montaje en caliente con cilindros de montaje y unidades de impregnación en vacío cuando se necesita rellenar con resina un material poroso.

En nuestro caso y para el desarrollo de las probetas para el ensayo de corrosión, hemos decidido utilizar una máquina de empastillado en caliente con algunos años de antigüedad. Disponemos en el laboratorio de una prensa manual para empastillar en caliente con cilindros de montaje de 25 mm y de 30 mm de diámetro. También se dispone de una prensa automática (más actual) de montaje en frío, ProntoPress-20 que hemos decido prescindir de ella por los resultados satisfactorios que nos aporta el montaje en caliente. La elección de esta máquina también ha sido valorada por la poca cantidad de muestras que necesitábamos encapsular.



Figura 8.3 Resina de montaje utilizada en el taller para el encapsulamiento de nuestras muestras. *Struers*

La forma más habitual de empastillar con la máquina de montaje en caliente consiste en adaptar la muestra a los cilindros de montaje pegando, si fuera necesario, con un débil adhesivo de contacto las paredes de la muestra a la del cilindro (*Figura 8.4*), posteriormente se añade la resina al montaje y se cierran los cilindros. El último paso transfiere el calor de una resistencia a la resina y una prensa hidráulica influye una fuerza constante sobre los cilindros.

Tras el proceso de polimerización en el cual la temperatura asciende a los 125° y la presión se mantiene entre 150 kg/cm² y 250 kg/cm², la muestra queda incrustada en la resina. La probeta después de un enfriamiento previo (60°-65°) obtiene la forma del cilindro de montaje dando como resultado una pastilla sólida traslúcida con la superficie transversal de la muestra rasante a la base de la pastilla (*Figura 8.5*).

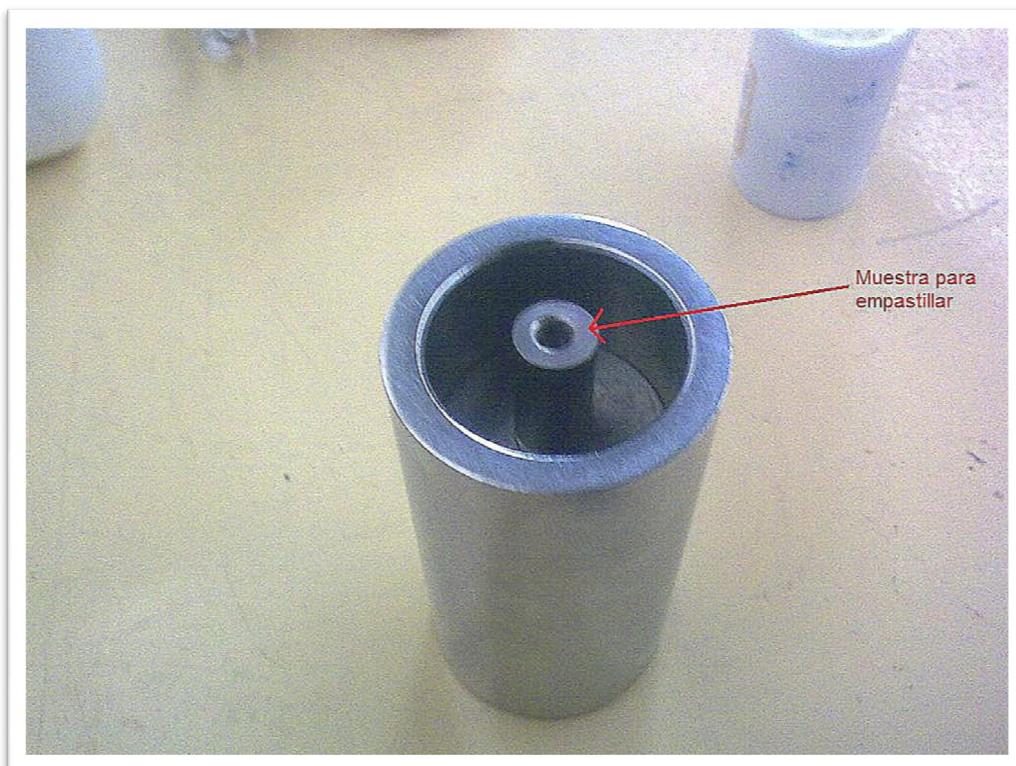


Figura 8.4 Cilindros de montaje con la muestra a tratar acoplada. Previo paso para cubrir de resina el montaje y cerrar cilindros a su paso por la prensa.

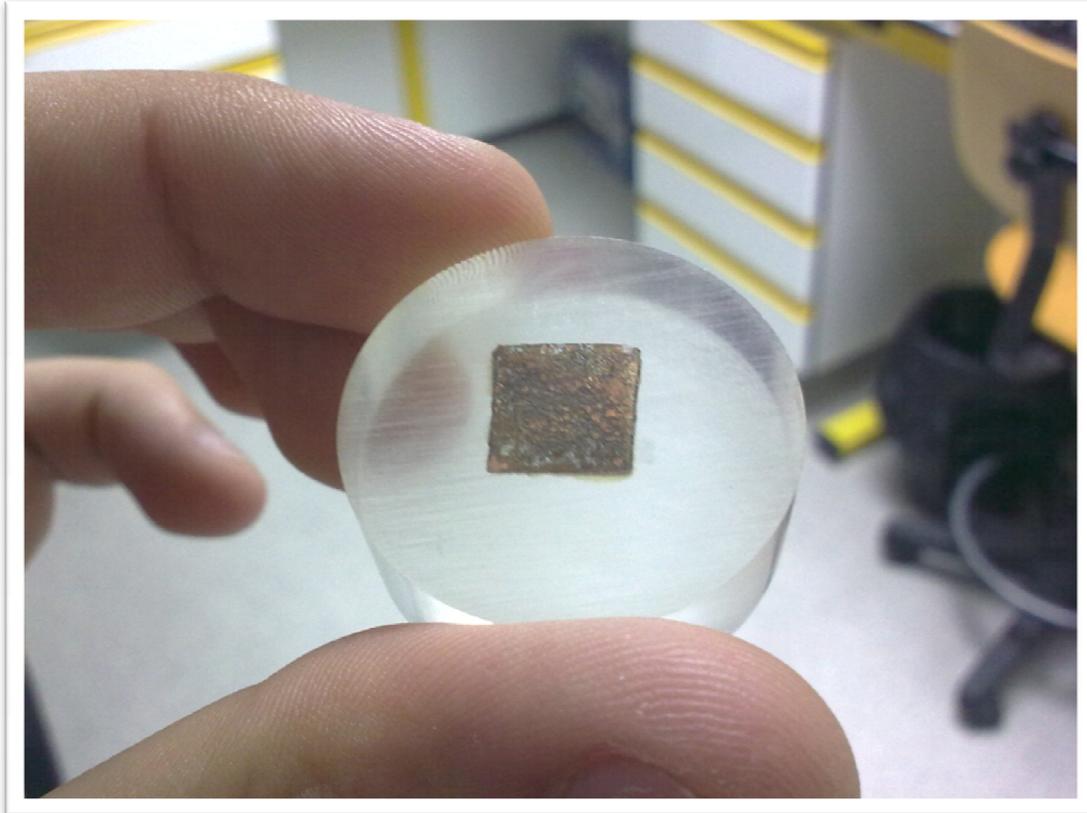


Figura 8.5 Ejemplo de una muestra de cobre encapsulada en resina de montaje, se observan las rayas del lijado.

8.4 Lijado:

El lijado o desbaste consiste principalmente en eliminar los defectos superficiales dejando una superficie plana, con unos daños mínimos que puedan eliminarse fácilmente durante el pulido posterior de la muestra, en el tiempo más corto posible.

Para este proceso se suelen utilizar papeles de lija o abrasivos de desbaste y el modus operandi suele ser manual, mediante pasadas muy cortas, con presión constante y con giros de 90° cada cierto tiempo. Los abrasivos de desbaste utilizados normalmente en la preparación de las muestras son de carburo de silicio (SiC), óxido de aluminio (Al_2O_3), esmeril ($Al_2O_3-Fe_3O_4$) y otros materiales para durezas mayores.

El papel abrasivo se fabrica en distintos grados (*Figura 8.6*), dependiendo del tamaño de las partículas abrasivas, que van desde 1200 (el más fino) hasta 60 (el más grueso). Mientras más bajo sea el número, más ruda y fuerte será la lija. Para conseguir un buen lijado bajaremos el número grano a medida que vamos desbastando la pieza. El abrasivo utilizado en cada operación sucesiva de desbaste debe ser uno o dos tamaños de grano más pequeño que el utilizado en el

paso precedente. Una secuencia satisfactoria de lijado fino podría suponer el uso de papeles abrasivos de SiC con tamaños de grano de 180, 220, 280, 360, 400 y 600 (P180, P220, P280, P360, P400, P600) Esta secuencia se divide en tres pasos de desbaste y es la que se utiliza en el método tradicional. Los pasos principales de este método corresponden al tipo de desbaste y el tamaño de las partículas abrasivas: Desbaste grosero, desbaste intermedio, desbaste final.

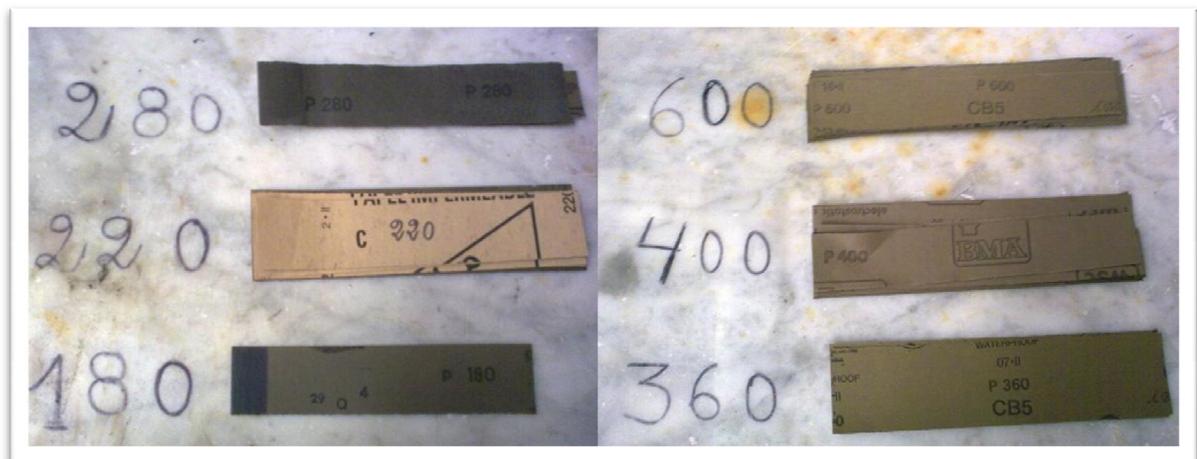


Figura 8.6 Papel abrasivo preparado para el lijado en el taller.

El desbaste grosero es el desbaste inicial, que tiene como objetivo planear la probeta, lo cual suele hacerse a mano o con lijadora de banda. 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. El papel abrasivo suele tener el menor grado dependiendo de las irregularidades iniciales (P180, P220) El desbaste intermedio el papel de lija a utilizar disminuye en grosor de partícula abrasiva (P360, P400). El desbaste final se realiza de la misma forma que los anteriores, con papel de lija más fino P600. En todo caso, en cada fase del desbaste debe tomarse siempre en cuenta la manera de proceder. Cada vez que se cambie de papel, debe girarse 90 grados, en dirección perpendicular a la que se seguía con el papel de lija anterior, hasta que las rayas desaparezcan por completo.

Se avanza y se facilita mucho las operaciones descritas utilizando una pulidora automática de discos, a las que se fija los papeles de lija adecuado en cada fase de la operación. Las velocidades empleadas varían de 150 a 250 rpm. En otro caso se pueden utilizar debastadoras fijas o de bandas giratorias.

8.5 Pulido:

El pulido es el paso final en la obtención de una superficie plana libre de deformaciones y arañazos con el aspecto de un espejo. Tal superficie es necesaria para observar la verdadera microestructura y para realizar el ensayo de corrosión con los resultados óptimos. La técnica de pulido utilizada no debe introducir estructuras extrañas como metal alterado, picaduras, arrastre de inclusiones, "colas de cometa", manchas o relieves (diferencias de altura entre distintos componentes, o entre agujeros y componentes).

El pulido se lleva a cabo, al igual que el lijado, en varios pasos. Tradicionalmente, el pulido basto se realiza con abrasivos de diamante de $6\mu\text{m}$ a $2\mu\text{m}$ cargados en telas sin o con poca pelusa. En el caso de materiales duros, como aceros templados, titanio, carburos cementados, cerámicas... puede ser necesario otro paso adicional de pulido basto. El paso inicial de pulido basto puede ir seguido de un pulido con diamante de $1\mu\text{m}$ sobre una tela sin pelusa o con pelusa corta o media. Deberá utilizarse una pequeña cantidad de un lubricante compatible para evitar el sobrecalentamiento o la deformación de la superficie.

Pulido Manual:

Normalmente en un pulido manual (*Figura 8.7*) se utiliza un disco giratorio y la destreza del operario; en nuestro caso, el usuario hace girar la muestra con un movimiento circular contra la dirección de giro del disco. Aparte del uso de abrasivos y telas de pulir perfeccionados, las técnicas de pulido a mano aún siguen las prácticas básicas establecidas hace muchos años:

Movimiento de la muestra: La muestra se sujeta con una o ambas manos, a gusto del operador, y se gira en dirección contraria a la del giro del disco de pulir. Además, la muestra se mueve continuamente en vaivén entre el centro y el borde del disco, asegurando de ese modo la distribución uniforme del abrasivo y el desgaste uniforme de la tela de pulir. Después de cada paso, la muestra se gira de 45° a 90° para que la abrasión no sea unidireccional.

Presión de pulido: La presión correcta a aplicar debe ser dictada por la experiencia. En general, se aplica una presión firme con la mano sobre la muestra.

Lavado y secado: La muestra se lava frotando con una solución detergente líquida, aclarándola con agua corriente caliente y luego etanol y secándola bajo un chorro de aire caliente. Normalmente se puede utilizar alcohol para el lavado cuando el soporte abrasivo no es soluble en

agua o si la muestra no tolera el agua. Puede ser necesaria una limpieza ultrasónica en el caso de muestras porosas o agrietadas.

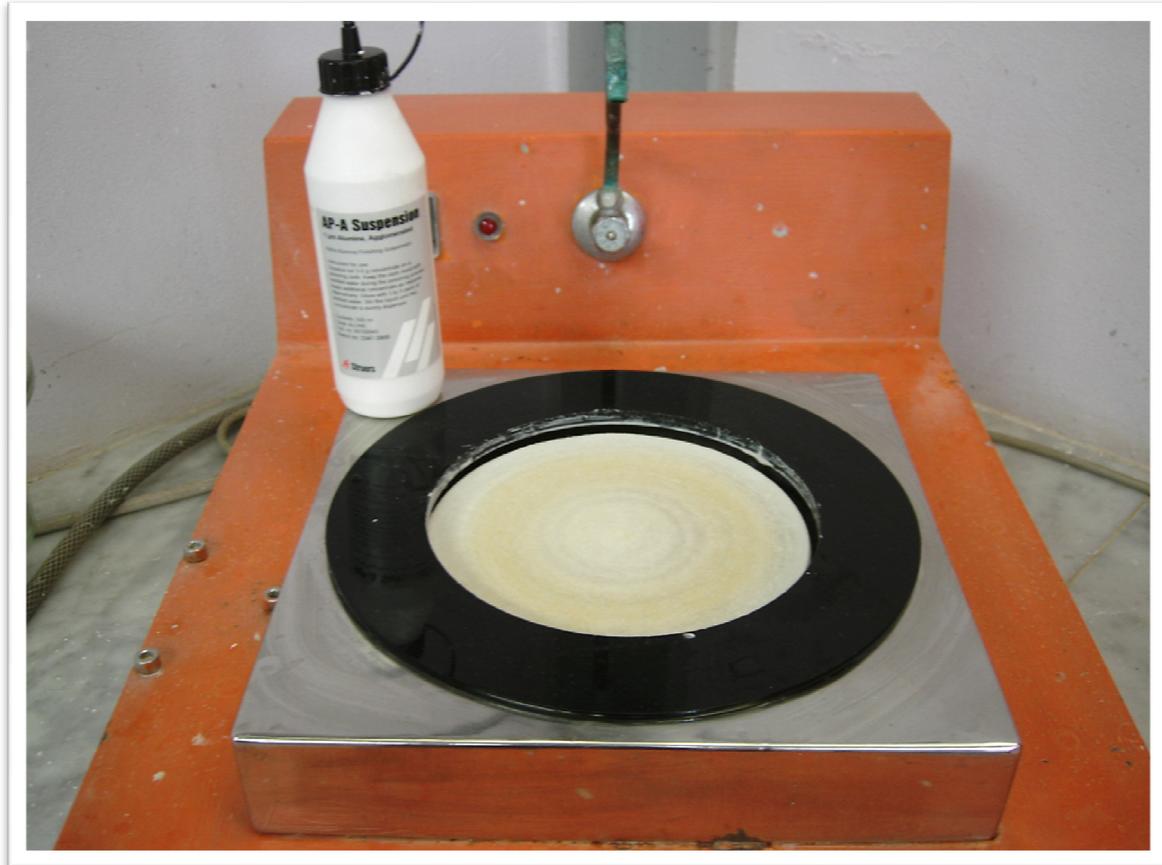


Figura 8.7 Pulidora/Lijadora de taller para pulido manual. Se observa el depósito con alúmina en suspensión.

Pulido automatizado:

El pulido mecánico (*Figura 8.8*) puede tener un alto grado de automatización utilizando una amplia gama de aparatos que van desde sistemas relativamente simples hasta dispositivos bastante sofisticados, controlados por microprocesadores. Las unidades también varían en cuanto a capacidad, desde una simple muestra hasta media docena o más de una sola vez. Estos sistemas se pueden utilizar en todos los pasos de lijado y pulido. Estos aparatos permiten al operador preparar una gran cantidad de muestras al día con un nivel de calidad más alto que el pulido a mano y reduciendo el gasto de consumibles. Los aparatos de pulido automático producen la mejor planeidad superficial y la mejor retención de bordes. Existen dos métodos para manipular las muestras. La fuerza centralizada utiliza un portamuestras con cada muestra sujeta firmemente

en su lugar. El soporte es presionado hacia abajo contra la superficie de preparación con la fuerza aplicada a la totalidad del soporte.



Figura87.8 Pulidora/Lijadora automática del laboratorio. *Struers*

Telas de pulir : (Tabla 8.4)

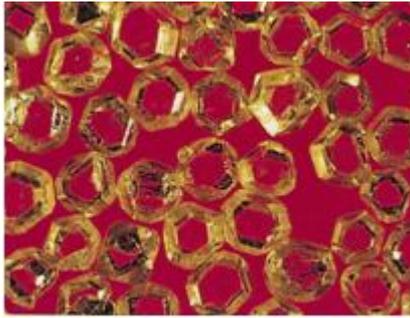
Entre las exigencias de una buena tela de pulir se incluyen la capacidad de retener el medio abrasivo, una larga duración, ausencia de cualquier material extraño que pueda provocar arañazos y ausencia de cualquier producto químico de procesamiento que puedan reaccionar con la muestra. Hay disponibles muchas telas de diferentes géneros, tejidos o pelusas. Para el pulido basto con compuestos abrasivos de diamante, se recomienda el uso de telas sin o con poca pelusa. Para el pulido final se pueden utilizar telas sin pelusa o con pelusa corta, media u ocasionalmente alta. Este paso debe ser breve para reducir al mínimo el relieve.

Tabla 8.4 Tabla de recomendaciones de telas para pulido. Fuente Buehler

Guía de selección de telas					
Telas perfeccionadas	Margen de tamaño de grano recomend. (µm)	Tipos de abrasivos	Características de la tela	Guía de uso	Aplicaciones
Tela Ultra-Pad	15 – 3	Diamante	Tejido fuerte, sin pelusa, alto grado de eliminación de material.	Se utiliza para sustituir los múltiples pasos de lijado con Sic.	Materiales ferrosos y recubrimientos por rociado térmico.
Tela Ultra-Pol	15 – 1	Diamante	Tejido fuerte, sin pelusa.	Excelente acabado superficial, se utiliza para conservar la planeidad en muestras medias a duras.	Minerales, carbón y cerámicas, retención de inclusiones en acero y metales refractarios.
Tela de nylon	15 – 1	Diamante	Tejido semifuerte, sin pelusa.	Se utiliza para conservar la planeidad y las fases duras.	Materiales ferrosos, carburos sinterizados y fundiciones de hierro.
Almohadilla Texmet P	15 – 3	Diamante	La almohadilla perforada más fuerte, no tejida, para un alto grado de eliminación de material.	Se utiliza para eliminar material y para la planeidad de muestras duras.	Cerámicas, carburos, metales duros, petrográficos, vidrio, compuestos de matrices metálicas.
Almohadilla Texmet 2000	15 – 3	Diamante, Al ₂ O ₃	Almohadilla fuerte no tejida, utilizada para durar.	Se utiliza para muestras más duras y aumentar la planeidad.	Materiales duros ferrosos y cerámicas.
Almohadilla Texmet 1000	9 – 0,02	Diamante, Al ₂ O ₃ , SiO ₂	Almohadilla blanda no tejida para acabado superficial.	Es la tela más popular para los pasos intermedios, buena para la mayoría de los materiales.	Metales ferrosos y no ferrosos, cerámicas, encapsulados electrónicos, tarjetas de circuito impreso, recubrimientos por rociado térmico, fundiciones de hierro, mezclas de cerámica y metal, minerales, compuestos, plásticos.
Tela Trident	9 – 1	Diamante	Tela sintética tejida, más blanda, duradera, sin pelusa.	Se utiliza para aumentar la planeidad y conservar las fases mientras proporciona un excelente acabado superficial.	Metales ferrosos y no ferrosos, microelectrónica, recubrimientos.
Tela Whitefelt	6 – 0,02	Diamante, Al ₂ O ₃ , SiO ₂	Tela de lana enmarañada, duradera y blanda.	Uso general para pasos intermedios a finos.	Materiales ferrosos y no ferrosos.
Tela Nanocloth	6 – 0,02	Diamante, Al ₂ O ₃ , SiO ₂	Tela sintética con pelusa corta y densa.	Tela para pulido final más suave, se usa también con diamante para aumentar la planeidad y el acabado superficial.	Metales blandos ferrosos y no ferrosos.
Tela Microcloth	5 – 0,02	Diamante, Al ₂ O ₃ , SiO ₂	Tela sintética con pelusa media.	La tela de pulido final más popular, de uso general.	Metales ferrosos y no ferrosos, cerámicas, compuestos, tarjetas de circuito impreso, fundiciones de hierro, mezclas de cerámica y metal, plásticos, electrónica.
Tela Mastertex	1 – 0,05	Al ₂ O ₃ , SiO ₂	Terciopelo sintético blando con pelusa corta.	Tela de acabado final más blanda.	Materiales blandos no ferrosos y encapsulados de microelectrónica.
Tela Chermomet	1 – 0,02	Al ₂ O ₃ , SiO ₂	Almohadilla sintética blanda, micropelusa.	Almohadilla de uso general que elimina el metal que recubre materiales tenaces durante el pulido quimiomecánico.	Titanio, aceros inoxidables, soldaduras de plomo y estaño, encapsulados electrónicos, metales blandos no ferrosos, plásticos.

Abrasivos de pulir:

El pulido implica normalmente el uso de uno o más de los siguientes abrasivos: diamante, óxido de aluminio (Al₂O₃) y dióxido de silicio (Sílice, SiO₂) amorfo en suspensión coloidal. Para determinados materiales, se pueden utilizar óxido de cerio, óxido de cromo, óxido de magnesio u óxido de hierro, aunque su uso es poco frecuente. Con la excepción del diamante estos abrasivos están normalmente suspendidos en agua destilada, por si el metal que se va a pulir no es compatible con el agua, entonces puede ser necesario disponer de otras suspensiones como glicol etilénico, alcohol, keroseno o glicerol. El abrasivo de diamante deberá extenderse sólo con el portador recomendado por el fabricante.



Polvo de diamante y CBN

Los abrasivos de diamante fueron lanzados al mercado a finales de los años cuarenta. Sin embargo, su principal uso en preparación de muestras se remonta a finales de los años veinte, donde los antiguos joyeros americanos pulían los cojinetes de zafiro en polvo de diamante. Los abrasivos de diamante fueron lanzados al mercado inicialmente en una pasta portadora, pero más tarde se lanzaron en forma de pasta en suspensión y en spray. Inicialmente se utilizó el diamante natural virgen, que aún está disponible en pasta y suspensiones de diamante Metadi. Más tarde, se lanzó al mercado el diamante sintético, primero en forma monocristalina, de morfología similar al diamante natural y luego en forma policristalina.

La sílice coloidal se utilizó por primera vez en discos de pulir de silicio monocristalino, donde deben eliminarse todos los daños en la superficie del disco antes de que se pueda desarrollar alguna partícula aberrante en él.

Para el pulido final rutinario, un abrasivo fino de diamante, puede ser adecuado como último paso de preparación. Tradicionalmente y en nuestro laboratorio estamos utilizando pastas en suspensión y polvos de alúmina fina acuosa, como las suspensiones y polvos de alúmina desaglomerantes "AP-Suspensión A" (Figura 8.9). Las pastas en suspensión de alúmina alfa (tamaño $0,3 \mu\text{m}$) y alúmina gamma (tamaño $0,05 \mu\text{m}$) son de uso popular para el pulido final, tanto secuencial como individualmente. La suspensión de alúmina hecha mediante el proceso sol-gel y produce mejores acabados superficiales que los abrasivos de alúmina hechos mediante el proceso tradicional de calcinación.



Figura 8.9 Abrasivo utilizado para el pulido manual en el taller. La fotografía corresponde a una pasta en suspensión de alúmina. *Struers*

8.6 Taladrado de las probetas.

El proceso de taladrado (*Figura 8.10*) se aplica como último paso a la probeta empastillada, antes de los respectivos ensayos metalográficos, rugosidad, dureza, corrosión... En nuestro laboratorio y para la realización del ensayo final de corrosión únicamente se le someterá anteriormente a una prueba metalográfica en microscopio electrónico.

El taladrado de la probeta consiste principalmente en realizar un orificio suficientemente ajustado para que el enclave del electrodo (cable revestido) tenga la mínima movilidad en la probeta, facilitando así el uso de pegamento o cola de contacto. Hay que asegurar también que el orificio sea lo suficientemente ancho para que el cable, que servirá como electrodo, pueda penetrar con facilidad hasta hacer contacto con la muestra.

El principal problema que puede surgir en el momento del taladrado es la aparición de grietas en la pastilla de resina, para ello hay que elegir un tamaño de broca suficientemente pequeño para que el orificio se haga causando el menor daño a la probeta; si el agujero de entrada va a ser muy grande, se irá cambiando el tamaño de broca hasta ajustar a la medida precisada.



Figura 8.10 Proceso de taladrado en el taller. Se observa la aparición de pequeñas grietas cercanas al orificio.

8.7 Defectos de preparación:

Las muestras del ensayo (Figura 8.11), tras el pulido correspondiente, ofrecen una superficie lisa a modo de espejo que a primera impresión da aspecto de una preparación óptima, pero este tratamiento preparatorio en muchas ocasiones deja una serie de defectos superficiales de preparación que el ojo humano no es capaz de observar a simple vista.



Figura 8.11 Ejemplos de probetas recién pulidas.

El nivel de grietas, poros, rayas, inclusiones...etcétera en la pieza es esencial para tener un ensayo de corrosión con resultados aceptables. Algunos defectos superficiales suelen ser comunes tras los procesos de lijado y pulido, estos se observan en el microscopio electrónico que disponemos en el laboratorio, y si el grado de deterioro no es muy alto la pieza puede ser tratada sin que los resultados se difieran mucho de lo que se busca.

Los defectos de preparación más comunes que pueden aparecer en las muestras son:

- a) Rayas
- b) Deformaciones
- c) Arranques
- d) Separaciones
- e) Grietas
- f) Falsa porosidad
- g) Colas de cometa
- h) Contaminación
- i) Abrasivo incrustado
- j) Huellas de lapeado

a) Rayas

Las rayas son surcos que aparecen en la superficie de una muestra producidos por las puntas de las partículas de abrasivo.



Aum 200 x. Rayas producidas tras el pulido fino. Metalog guide Struers

En las piezas tratadas en el laboratorio, las rayas de pulido (*Figura 8.12*) han sido los defectos que más se nos han presentado, la mayor parte de las ocasiones se ha necesitado de varias pasadas de pulido y ataque con reactivo para ir eliminando en mayor grado los defectos.



Figura 8.12 Defectos superficiales. Rayas de pulido correspondientes a una pieza de Ag-Pd. 600x

b) Deformaciones

Existen dos tipos de deformación, elástica y plástica. La deformación elástica desaparece cuando se elimina la carga aplicada que la provoca. La deformación plástica se denomina también deformación en frío. Puede provocar defectos subsuperficiales después del esmerilado, el lapeado o el pulido. La deformación plástica remanente puede observarse por primera vez después del ataque.



Aum 200x. Líneas de deformación afiladas. Metalog guide Struers

c) Arranques

Los arranques son las cavidades que quedan después de que una serie de gránulos o partículas de material sean arrancadas de la superficie de la muestra durante la abrasión. Aparecen en materiales duros y quebradizos, y en materiales con inclusiones. Los materiales duros y quebradizos no son deformables plásticamente; por ello, pequeños fragmentos de la superficie del material se rompen y pueden desprenderse o ser arrancados por el paño de pulido.

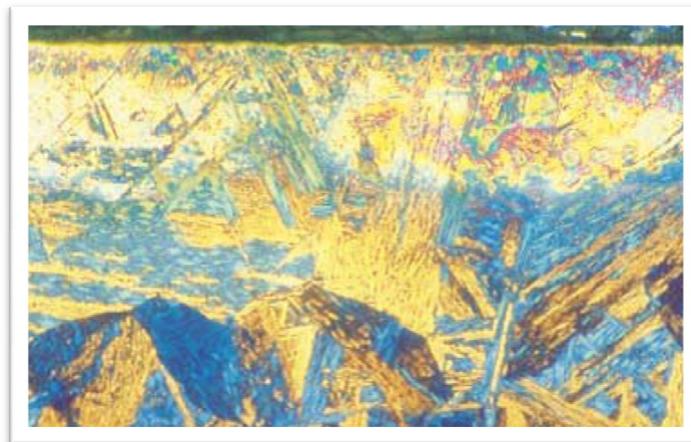
Las inclusiones también pueden ser quebradizas, o poseer unos valores de expansión térmicas diferentes de los de la matriz. En tal caso las inclusiones rotas o relativamente sueltas pueden ser arrancadas por un paño de pulido con pelo largo. El grafito también puede resultar arrancado durante la preparación si se utiliza un paño con pelo largo.



Aum 500x. Inclusiones arrancadas. Pueden verse rayas originadas a partir de las inclusiones. Metalog guide Struers

d) Separaciones

Las separaciones son espacios vacíos que aparecen entre la resina de montaje y el material de la muestra.



Aum 100 x. Separación entre la resina y la muestra. Metalog guide Struers

e) Grietas

Las grietas son fracturas que se producen en los materiales quebradizos y en materiales con distintas fases. La energía utilizada para preparar la muestra es superior a la que puede ser absorbida por la resina. El exceso de energía se traduce en la aparición de grietas.

En las muestras tratadas en nuestro laboratorio se han producido una serie de grietas en las pastillas de resina. Las probetas de metal no han sufrido grietas en el proceso de empastillado, por lo que los defectos no afectan directamente para el ensayo.

f) Falta de porosidad.

Algunos materiales poseen una porosidad natural, por ejemplo, los metales fundidos, los revestimientos aplicados por pulverización o los materiales cerámicos. En dichos casos es importante poder determinar los valores correctos de dicha porosidad, y no realizar determinaciones erróneas debidas a defectos de preparación.



Aum 500 x. Superaleación después de 5 minutos de pulido. Metalog guide Struers

g) Colas de cometa

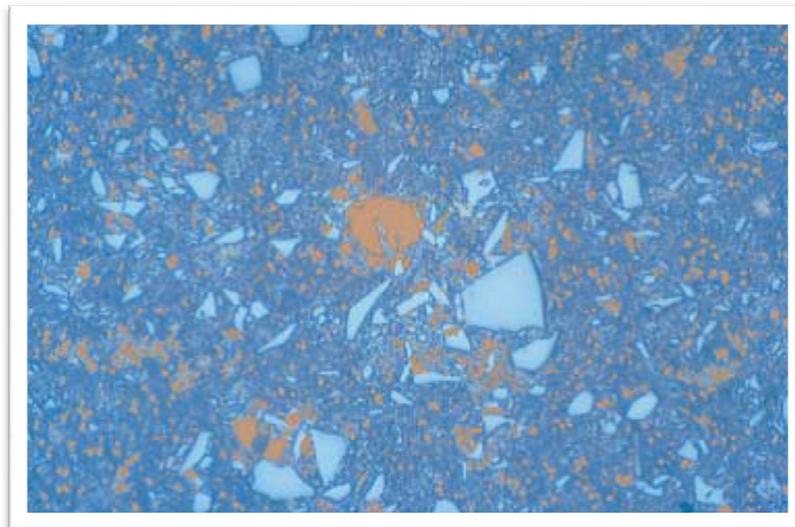
Las colas de cometa aparecen junto a las inclusiones o los poros, cuando el movimiento relativo de la muestra y el disco de pulido es unidireccional. La forma característica de dichos defectos es la que les ha valido el nombre de "colas de cometa". Un factor clave para evitar la aparición de colas de cometa es el relacionado con la dinámica del pulido.



Aum 200x. Colas de cometa. Metalog guide Struers

h) Contaminación

Partes de material procedente de una fuente diferente de la misma muestra, acaban en muchas ocasiones depositándose sobre su superficie durante el proceso de esmerilado o pulido mecánico. Esto suele ocurrir si las telas utilizadas para el pulido no están suficientemente limpias y contienen restos del metal anterior.



Aum 200x. Partículas de cobre retenidas entre la matriz de aluminio, procedentes de una preparación anterior.

Metalog guide Struers

i) Abrasivo incrustado (Figura 8.14)

Las partículas de abrasivo sueltas, pueden acabar incrustadas a presión en la superficie de la muestra. Se da principalmente cuando la dureza del abrasivo es mayor que la de la muestra.



Figura 8.14 Defecto superficial donde se aprecian una serie de inclusiones en una muestra de Ag-Pd. 600x

j) Huellas de lapeado (Figura 8.15)

Se trata de indentaciones producidas en la superficie de la muestra, provocadas por las partículas del abrasivo, cuando estas se mueven libremente sobre una superficie dura. El aspecto que presentan es parecido al de las rayas superficiales producidas por una acción de corte. Pero en lugar de línea continuada aparecen huellas claras de las partículas, saltando sobre la superficie de la muestra.



Figura 8.15 Defectos superficiales en una muestra de Ag-Pd de partículas abrasivas tras el lapeado 600x

8.8 Preparación de los electrodos:

La preparación de los electrodos consiste principalmente en conseguir un punto de unión entre la base de la pastilla (donde se encuentra la probeta) y un punto exterior a la pastilla para poder hacer mediciones de voltaje en los ensayos de corrosión.

En estos ensayos posteriores, la base de la probeta estará sumergida en los distintos líquidos corrosivos que se vayan a utilizar y por ello, se necesita hacer conexión al exterior para realizar los respectivos cálculos de voltametría. El electrodo de trabajo puede ser cualquier conductor con las condiciones necesarias para poder enclavarse en las probetas empastilladas, si el contacto es adecuado y la tensión entre los extremos del electrodo-pieza son correctos, se podrán realizar las diferentes técnicas voltamétricas con seguridad.

8.8.1 Elección de los cables:

La función del electrodo en la probeta es principalmente la de servir como puente conductor entre la base de la muestra (rasante a la probeta) y la parte superior de la muestra (incrustada en el interior de la resina). Para la elección de nuestros electrodos nos hemos fijado principalmente en los cables (*Figura 8.16*) de los que disponíamos por el laboratorio, buscando cierta rigidez y grosor para que el resultado de los ensayos sea más preciso.

El aislante que protege el cable no tiene importancia a la hora de elegir el electrodo, por ello se han elegido cables con aislante de varios colores, principalmente los que disponíamos en el laboratorio. Los cables son de cobre y tienen 1,5 milímetros de grosor sin aislante y 3 milímetros con el plástico protector, lo que los hace adecuados para la función que van a desarrollar.

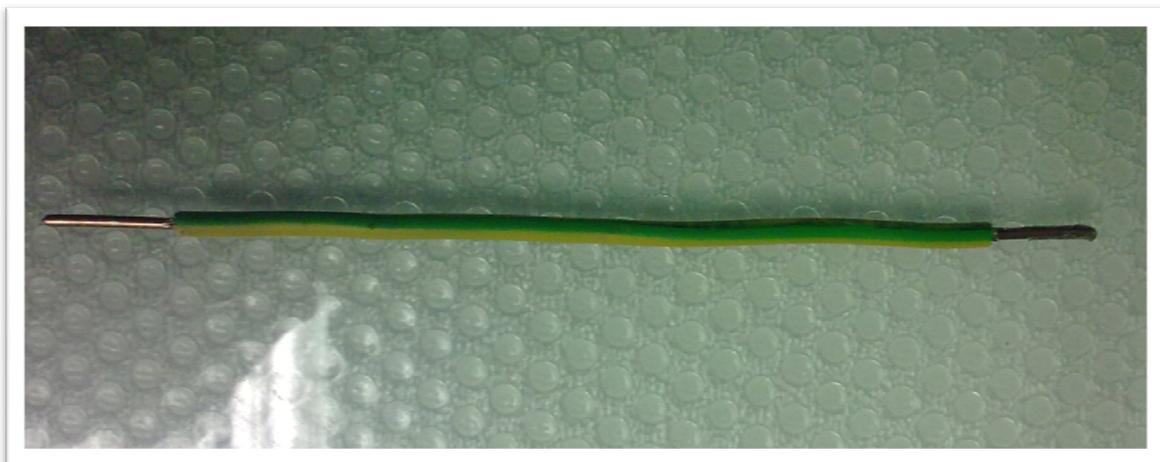


Figura 8.16 Cable preparado para su utilización como electrodo.

Los cables se “pelaran” en sus extremos dejando a entrever el metal y se enderezarán en toda su longitud para que el contacto con la pieza sea correcto. La longitud del cable se debe ajustar a la medida que se utilizará para el posterior ensayo de corrosión, con una medida intermedia no se tendrá problema.

8.8.2 Ajuste del electrodo en la probeta:

Para tener un ajuste correcto de electrodo-pieza (*Figura 7.18*) es necesario que exista un leve contacto entre las dos superficies. Si la punta del cable es plana, el contacto con la base (también plana) de la pieza se dificulta debido a la profundidad del orificio y la inclinación que suele darse al final del cable. Para facilitar el contacto se recomienda redondear la punta del electrodo ajustando la forma de la base para tener una unión correcta. Los electrodos que disponemos se han achaflanados en la punta mediante una lija de taller.

El principal problema que surge al hacer la conexión correcta electrodo-pieza se da en la fijación final con pegamento de contacto. El contacto debe ser continuo y un leve movimiento del cable antes de la unión final, suelen ocasionar problemas irreversibles en la probeta, que solo se remediarían rompiendo la pastilla y empezando el proceso de nuevo.

En nuestro laboratorio y tras someter a diferentes pruebas de continuidad entre electrodo-pieza con resultados muy variables, se optó por la utilización de una micro gota de mercurio (*Figura 8.17*) en el orificio de la probeta. La maleabilidad (líquido inodoro) del mercurio a temperatura ambiente y su buena conductividad eléctrica lo hacen bastante apropiado para conseguir la unión perfecta entre el electrodo y la pieza. La peligrosidad del mercurio debido a su alto grado de toxicidad por inhalación hizo que las precauciones a la hora de su utilización fueran máximas, como la cantidad de mercurio utilizado fue exigua, no se tomaron cuidados adicionales tras el contacto del electrodo.



Figura 8.17 Mercurio disponible en el laboratorio.

Si la continuidad en la unión es correcta se procede finalmente a unir sólidamente el electrodo a la probeta para poder realizar las pruebas finales con la total seguridad de que el contacto no va a perderse en el ensayo de corrosión. Para la unión se suelen utilizar adhesivos para soldadura plástica, ofrecen la resistencia necesaria y el tiempo de secado es bastante corto. En nuestro caso utilizaremos adhesivo PoXipol® transparente con resultados bastantes aceptables. PoXipol® es un adhesivo que presenta unas características muy similares a la soldadura metálica pero con material plástico no conductor.

La unión se consigue al juntar los dos componentes que forman el adhesivo, tras una corta espera el material se aglutina y solidifica presentando una consistencia óptima y unas inmejorables condiciones frente ataques químicos, solventes, ácidos...etcétera.

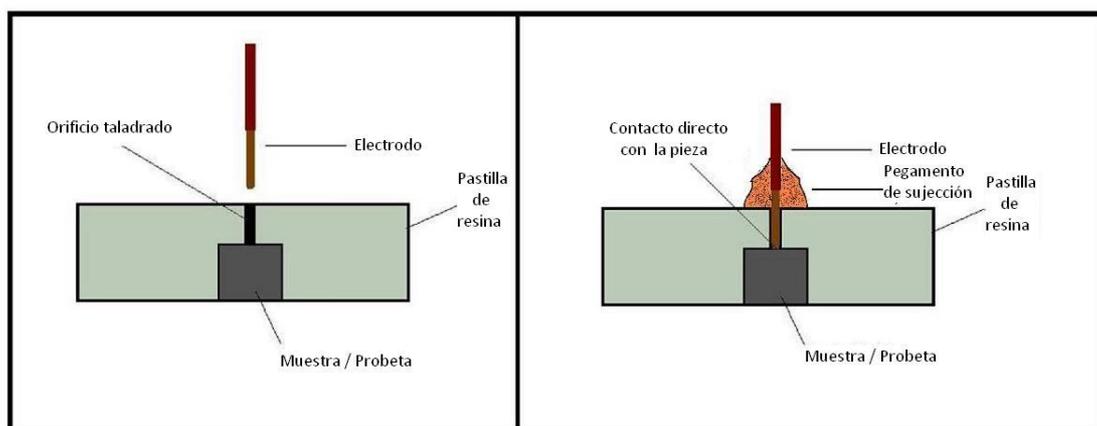


Figura 8.18 Gráficos que muestran la unión electrodo-pieza antes del contacto y después de este.

8.8.3 Medida de tensión con el multímetro-polímetro : (Figura 8.19)

El último paso para asegurar que la unión es totalmente correcta pasa por la comprobación de que exista continuidad entre el extremo del cable y la base de la probeta. Para testear el contacto se utilizan polímetros básicos de taller debido a que no es necesario tomar ninguna medida, simplemente comprobar la continuidad.

La mayoría de los polímetros constan de una medida de continuidad que lleva incorporado (normalmente) un zumbador que se activa en el caso de que exista corriente continua entre los dos puntos.

Los resultados obtenidos en todas las muestras también fueron satisfactorios, por lo que ninguna probeta hubo que deshacer los procesos anteriores y empastillarla de nuevo.



Figura 8.19 Multímetro utilizado para asegurar continuidad entre electrodo-probeta

8.9 Ataque químico:

El ataque químico mecanográfico abarca todos los procesos utilizados para revelar características estructurales particulares de un metal que no son evidentes en estado recién pulido. El examen de una muestra pulida adecuadamente antes del ataque químico puede revelar aspectos estructurales tales como porosidad, grietas e inclusiones no metálicas. De hecho, determinados componentes se miden mejor mediante análisis de imágenes, sin ataque químico, ya que éste revelará detalles adicionales, no deseados, que hará la detección difícil e incluso imposible. Aún así es imprescindible atacar con el reactivo correspondiente para observar detalles estructurales. (Figura 8.20)



Figura 8.20 Reactivos de ataque tras su elaboración y preparados para su utilización en las muestras.

8.9.1 Procedimiento:

El ataque químico se puede llevar a cabo por inmersión o mediante una frotación con una solución química apropiada que produce esencialmente una corrosión selectiva. La frotación es preferible en aquellos metales y aleaciones que, expuestos a la atmósfera, forman una capa superficial tenaz de óxido. Es mejor utilizar algodón hidrófilo, que no rayará la superficie pulida. El tiempo de ataque varía según la resistencia al mismo y sólo se puede determinar por la experiencia. Existen tablas con recomendaciones para cada ataque, determinando el reactivo adecuado para cada metal y el tiempo de exposición. En general, para un examen con mucha amplificación, el ataque químico debiera ser poco profundo, mientras que para un examen con poca amplificación, un ataque más profundo proporcionará un mejor contraste de la imagen.

8.9.2 Ataque de las muestras:

Los reactivos de ataque que revelan los límites intergranulares son muy importantes para determinar con éxito el tamaño del grano. En general, los reactivos adecuados para el ataque metalográfico se componen de ácidos orgánicos o disueltos en disolventes apropiados como agua, alcohol, glicerina, glicol o mezclas de varios de disolventes. La actividad y comportamiento general de los diferentes reactivos está relacionado con la concentración de iones de hidrógeno o iones de hidroxilo y la capacidad del reactivo para manchar preferentemente uno o más de los constituyentes estructurales.

Para el ataque del metal o aleación sea perfecto y muestre claramente los detalles estructurales deseados, es necesario que la composición del reactivo empleado corresponda exactamente a la composición de la probeta y las distintas fases que la constituyen.

Existen tablas de referencia con los reactivos de ataque utilizados con más frecuencia para cada metal. En nuestro ensayo tratamos con aleaciones de titanio y aleaciones de plata-paladio principalmente. Las tablas que corresponden a estos materiales son las de metales refractarios (Tabla 8.5).

Tabla 8.5 Tabla reactivo de ataque para metales refractarios.

METALES REFRACTARIOS: Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, Re, Nb, Ta, W y V		
Composición	Comentarios	
15. 100 ml de agua 1-3 ml de HF 2-6 ml de HNO ₃	Reactivo de Kroll para aleaciones de <u>Ti</u> . Frote la muestra 3 a 10 seg. o sumérgala durante 10 a 30 seg.	
16. 200 ml de agua 1 ml de HF	Para <u>Ti</u> , Zr y aleaciones. Frote o sumerja la muestra. Se pueden emplear concentraciones más altas, aunque son propensas a problemas de coloración.	
17. 30 ml de ácido láctico 15 ml de HNO ₃ 30 ml de HF	Para aleaciones de <u>Ti</u> . Frote la muestra hasta 30 seg. Se descompone, no se almacena. Bueno para aleaciones alfa – beta.	
18. 30 ml de HCl 15 ml de HNO ₃ 30 ml de HF	Para Zr, Hf y aleaciones. Frote la muestra de 3 a 10 seg., o sumérgala hasta 120 seg.	
19. 45 ml de H ₂ O (H ₂ O ₂ o glicerol) 45 ml de HNO ₃ 8-10 ml de HF	Reactivo de Cain para ataque y pulido químico de Hf, Zr y aleaciones. Se puede diluir una solución acuosa con 3 a 5 partes de agua para colorear la estructura (frote la muestra) después del pulido químico. Ataque y pula químicamente la muestra por frotación durante 5 a 20 seg. Utilice luz polarizada.	

8.9.3 Elaboración de los reactivos:

Para la preparación de los reactivos se han tenido en cuenta diferentes condiciones de seguridad debido a la peligrosidad y toxicidad de algunos compuestos. La elaboración del reactivo de ataque para las aleaciones de titanio corresponde al llamado "Reactivo Kroll", cuya composición es la siguiente:



El reactivo Kroll es uno de los más utilizados, y en las aleaciones de titanio ofrece muy buenos resultados para la observación de los detalles estructurales. Hay que tener determinado cuidado en el tratamiento de estas sustancias debido a su peligrosidad y toxicidad. La utilización de ácidos

(Nítrico y Fluorhídrico) tiene el principal problema de ser altamente corrosivos. Hay que prestar especial atención al tacto con la piel, por ser sustancias irritantes, para ello se utilizan los utensilios adecuados para este tipo de procesos.

La elaboración del reactivo se realiza con los utensilios adecuados (recipientes plásticos, probetas plásticas...) para realizar las mediciones correctas.

8.10 Ensayo metalográfico:

Para realizar la observación metalográfica y obtener una micrografía debemos seguir los siguientes pasos:

- Encender el ordenador.
- Encender el microscopio en el lateral derecho, interruptor verde en posición ON (*Figura 8.21*).
- Colocar la pieza sobre el microscopio
- Elegir el óptico con el aumento deseado (2'5, 5, 10, 20 y 50)

Para continuar con nuestro estudio metalográfico nos apoyaremos en la aplicación informática "Microscopio", programa asociado a la tarjeta gráfica del ordenador que nos permitirá de una manera más sencilla capturar las imágenes en el PC.



8.21 Equipo del microscopio Metalográfico del laboratorio.

Tenemos la posibilidad de enfocar la imagen, con la rueda que se encuentra en el lado derecho del microscopio, o mover la misma sobre el óptico usamos la rueda que se encuentra en el lado derecho del microscopio en posición vertical con el fin de observar otras zonas de la probeta. Una vez enfocada la imagen en la pantalla del ordenador procedemos a guardar la foto en cualquier carpeta.

8.11 Ensayo microdureza:

Practicaremos ensayos de microdureza por penetración estática, con cargas de ensayo que irán desde los 10 gramos hasta los 100 gramos en algunos casos, según el método Vickers, el que utiliza una pirámide de diamante de base cuadrada de 136° , descrito con anterioridad. Las cargas utilizadas con más frecuencia serán las de 10, 25 y 50 gramos (como podremos comprobar en el capítulo de resultados obtenidos). Resaltar que previamente el microdurómetro ha sido calibrado convenientemente con una probeta patrón.

Los pasos a seguir en el ensayo de microdureza son:

- Se enciende el microdurómetro presionando el interruptor que se encuentra en la parte lateral del equipo.
- En el ordenador se carga el software asociado al equipo, pinchando sobre el icono "Omnimet MHT", que se encuentra en el escritorio. (Figura 8.22)
- Colocar y ajustar la muestra en el portaprobetas, se trata de una plataforma que presenta dos anclajes superiores y una rueda de fijación inferior. Se ajusta para evitar cualquier desplazamiento que pueda dañar el penetrador Vickers.
- Girando la rueda lateral del microdurómetro se consigue una imagen óptica que se observa a través del ocular situado en la parte frontal del equipo y del ordenador de sobremesa.
- Se enfoca la imagen haciendo uso de los tornillos micrométricos correspondientes que se encargan de desplazar la probeta en el plano x-y.
- Una vez esta la imagen enfocada, se selecciona la carga y el tiempo de presión sobre la muestra. Se ha utilizado un tiempo de 15 segundos en todas las pruebas.

- Cuando esta todo correctamente, se realiza la indentación presionando en desde el software correspondiente la opción de huella.
- Terminado el ensayo, se apuntan los resultados mediante las diferentes técnicas que hay de medición de la microdureza (Cuadro automático, cuadro, diagonal...), y si se requiere se capturan las diferentes imágenes de la huella.

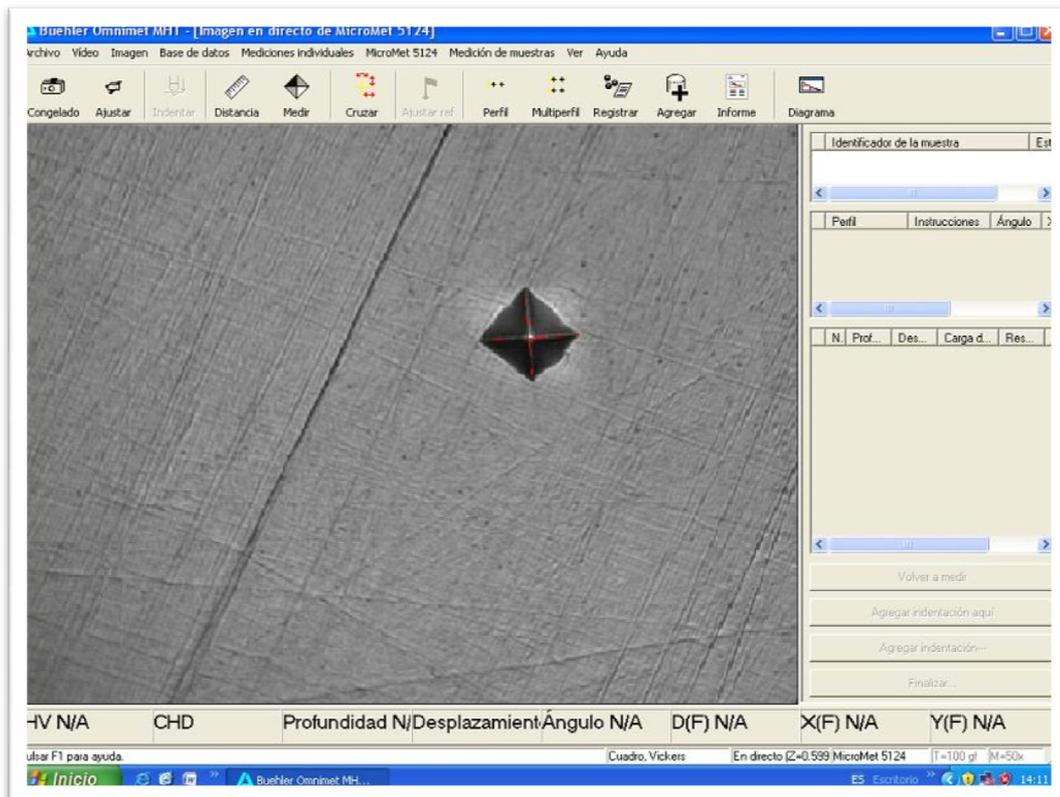


Figura 8.22 Medición de una huella mediante el programa OMNIMET.

8.12 Ensayo de ultra-microdureza:

Para la determinación de la Dureza Universal, así como para realizar el estudio de las propiedades elasto-plásticas del material, se ha utilizado un ultramicrodurómetro Fischerscope H100, el cual consta de un cabezal de medida que dispone de un indentador Vickers y de un sistema de medición de distancia para la determinación de la profundidad de penetración (con un error de 2 nm). El equipo está controlado por un ordenador con el software correspondiente, pudiendo trabajar con valores de carga aplicada desde 0,4 mN hasta 1000 mN (Fig. 4.14), siendo la velocidad de aproximación del cabezal sobre la muestra de 1 $\mu\text{m/s}$. Estos ensayos se rigen de acuerdo con la norma ISO VDI/VDE 2616.

El sistema de medida consta de las siguientes etapas: inicialmente se aproxima el extremo del penetrador Vickers hasta la superficie de la muestra, a una velocidad controlada hasta que detecta el instante inicial de contacto; a partir de este punto se aplican fuerzas de intensidad creciente haciendo entrar el penetrador dentro de la superficie de la muestra. Simultáneamente, se mide la profundidad de penetración del extremo del penetrador, tomando como referencia su posición en el instante inicial de contacto. Finalmente, se retira de forma gradual la carga aplicada, controlando la recuperación de la deformación producida en el material.



Figura 8.23 Equipo de ultra microdureza Fischerscope H100.

Se muestra el equipo empleado, en el que el penetrador está sujetado con fijaciones elásticas a un eje móvil, el cual se desplaza verticalmente accionado por un elemento piezoeléctrico. Dos transductores de desplazamiento, de tipo inductivo, miden la posición del penetrador respecto a la muestra y respecto al eje móvil. En el momento de contacto, la señal obtenida por el primer transductor sirve para medir la penetración del penetrador en la superficie de la muestra, mientras que la señal obtenida por el segundo transductor sirve para medir la fuerza que hace el penetrador sobre la muestra. En el momento inicial de contacto la fuerza inicial medida es de 0,02 mN. Este equipo requiere trabajar sobre un sistema antivibratorio, de lo contrario las vibraciones harían inviable la medida de las fuerzas y de las posiciones con la resolución necesaria.

Se realizaron ensayos sobre las muestras tratadas y sin tratar con las mismas cargas (20 mN), aplicada de manera progresiva con incrementos de 1 mN. Se realizaron 20 indentaciones para obtener un valor estadístico medio.

Además de la ventaja de poder obtener valores de las características elasto-plásticas del material, la utilización del ultramicrodurómetro permite la aplicación de valores de carga mucho menores (desde 0,4 mN hasta 1000 mN) en comparación con los microdurómetros convencionales, lo cual

posibilita la realización de indentaciones de muy poca profundidad y tamaño y permite estudiar las propiedades de una determinada fase presente en un material multifásico.

8.13 Ensayo de corrosión (Voltimetría cíclica):

Para llevar a cabo esta técnica de estudio, es necesario tener las muestras adecuadamente empastilladas, ya que la realización de las pruebas exige tener una superficie perfectamente delimitada, al tratarse de un factor que ha de permanecer constante durante la realización de los ensayos, y con el cable (electrodo) colocado y comprobado, siendo este un factor muy delicado y que puede ser fuente común de error en las medidas, por lo que antes de proceder a sumergir la probeta, ha de estar perfectamente comprobado que existe continuidad eléctrica entre el cable y la superficie expuesta del metal.

Una vez se tiene la probeta perfectamente colocada en el vaso e inmersa en los líquidos de simulación de fluido corporal, nos cuidamos de que la posición sea siempre la misma, mediante una adecuada fijación y estableciendo una referencia adecuada a la hora de colocar la cápsula (vaso), haciendo uso de una plantilla que determine las posiciones tanto del vaso como del porta electrodos y que permita mantener la posición relativa de estos siempre constante, procediendo a continuación a introducir tanto el electrodo de platino como el de referencia. (Figura 8.24)

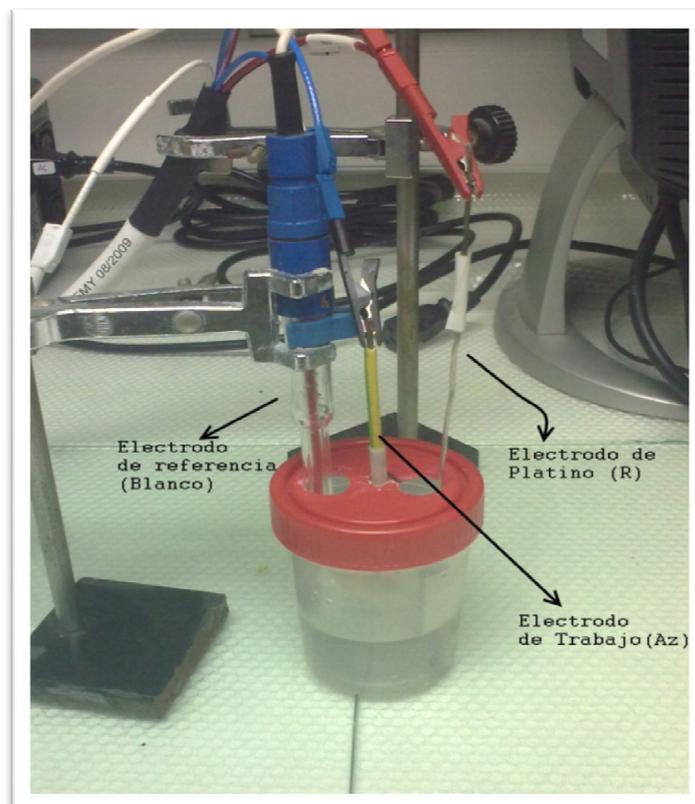


Figura 8.24 Montaje de una célula de corrosión con los electrodos ya sumergidos en el fluido.

Los principales pasos a seguir en el proceso pasan por la colocación y ajuste de cada cable con el electrodo correspondiente.

- El electrodo de trabajo, corresponde a la probeta de titanio que hemos empastillado, se conecta al cable AZUL.
- El electrodo de referencia, va conectado al cable BLANCO.
- El electrodo de corte o contraelectrodo de platino, va conectado al cable ROJO.

A continuación se tiene que poner en funcionamiento el aparato, en nuestro caso se utiliza Biologic SP-150 de la marca Science Instruments. La conexión al PC se realiza mediante cable de Ethernet o mediante USB. Si la conexión esta realizada correctamente (*Figura 7.24*), se procede a ejecutar el programa en el ordenador y seleccionar las medidas que se requieran hacer.

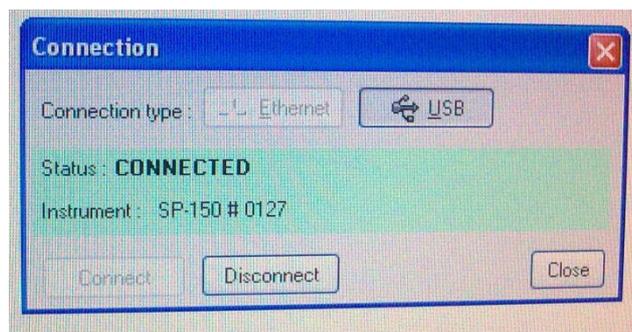


Figura 8.25 Aviso del programa al realizar la conexión del potencióstato con el PC.

Se inicia el software EC-Biologic v.9.55 mediante el icono que se muestra en el Escritorio del PC y tras su ejecución se procede a la elección de la técnica de ensayo que se va a realizar. En nuestro caso elegiremos una voltametría cíclica estableciendo los parámetros tal como indica la *Figura 8.26*, así conseguiremos determinar el potencial de rotura de la capa protectora. La preselección previa de estos parámetros será de vital importancia para obtener unos resultados correctos y poder establecer conclusiones tras el ensayo y la gráfica correspondiente.

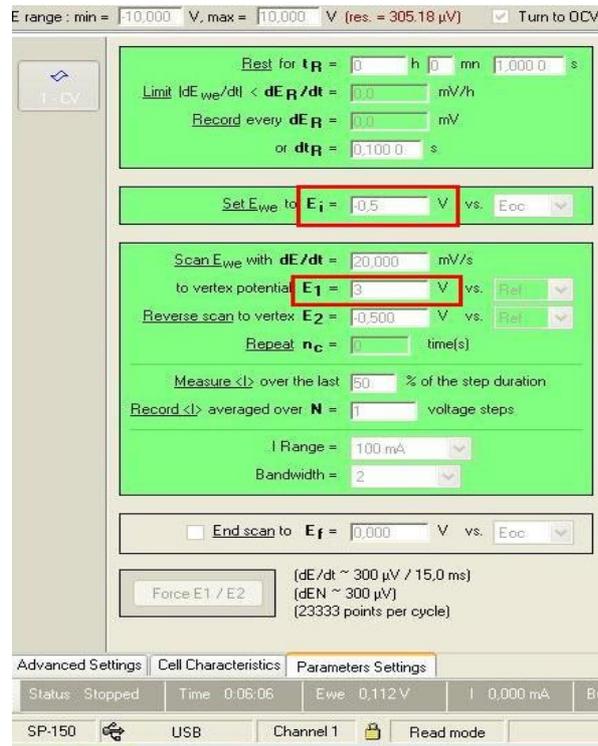


Figura 8.26 Parámetros introducidos en el programa EC-Biologic antes de realizar el ensayo.

La voltametría cíclica consiste en hacer un barrido de potenciales negativos a positivos. Los potenciales negativos hacen que la muestra haga de cátodo y no se corroe mientras que los positivos hacen que la muestra sea ánodo y se pueden obtener resultados para el potencial al cual se obtiene corrosión. Cuando se pasa de potenciales negativos a positivos se puede ver a que potencial empieza a pasar corriente, que indica que capa de protección del material ha empezado a romperse. Mientras exista una capa de protección no pasará corriente a través de la muestra.

La elección de los potenciales de barrido suelen elegirse entre una zona negativa (-0,5 V) y la zona positiva de corrosión (3 V), con este rango nos aseguramos dos curvas de potencial que cierren el ciclo. Es importante obtener como resultado el potencial de rotura de la capa, porque indica cuando se pierde la protección en la muestra a un determinado potencial.

Una vez finalizado el barrido, el programa avisará que ha finalizado el ensayo y se puede volver a realizar nuevas medidas. Es recomendable hacer una medida inicial y después realizar el ensayo tomando dos o tres ciclos como ejemplo. Para finalizar y tras guardar los resultados y las gráficas correspondientes, se cierra el programa y se apaga el potenciostato.

CAPITULO III

-RESULTADOS OBTENIDOS-

ENSAYOS IN VITRO



CAPÍTULO. III- ENSAYOS IN VITRO

1) RESULTADOS ENSAYO METALOGRAFICO.

1.1- Ti-6Al-4V (Sin Tratamiento):

1.2- Ti-6Al-7Nb (Sin Tratamiento):

2) ENSAYO MICRODUREZA

2.1- Ti-6Al-4V (Sin Tratamiento):

Conclusiones Ti-6Al-4V:

2.2- Ti-6Al-7Nb (Sin Tratamiento):

Conclusiones Ti-6Al-7Nb:

3) ENSAYO ULTRA-MICRODUREZA

3.1- Ti-6Al-4V (Sin Tratamiento):

Conclusiones Ti-6Al-4V:

3.2- Ti-6Al-7Nb (Sin Tratamiento):

Conclusiones Ti-6Al-7Nb:

4) ENSAYO DE CORROSIÓN

4.1- Ti-6Al-4V (Sin Tratamiento):

Conclusiones Ti-6Al-4V:

4.2- Ti-6Al-7Nb (Sin Tratamiento):

Conclusiones Ti-6Al-7Nb:

5) ENSAYO SEM MUESTRAS (MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO)

5.1- Ti-6Al-7Nb (Sin Tratamiento):

CAPÍTULO. III- ENSAYOS IN VITRO

1- RESULTADOS ENSAYO METALGRÁFICO

El Titanio en estado puro, a temperatura ambiente, presenta una estructura cristalina hexagonal compacta (fase α), que sufre una transformación alotrópica a 882°C , pasando a una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (fase β).

Esta transformación ofrece la posibilidad de obtener aleaciones con estructura cristalinas de tipo α , $\alpha+\beta$ ó β , dependiendo de los elementos aleantes que estabilizan una u otra fase.

Los elementos que estabilizan la fase α , incrementan la temperatura a la cual la fase α es estable. El aluminio es uno de ellos.

Los elementos que estabilizan la fase β son los que permiten que ésta sea estable a temperaturas menores de la temperatura de transformación o formar sistemas eutectoides con el Titanio.

En consecuencia las aleaciones analizadas son Ti-6Al-4V y Ti-6Al-7Nb y presentan una estructura cristalográfica $\alpha+\beta$ debido a los elementos de la aleación.

La microestructura fue investigada mediante el microscopio óptico del laboratorio,.

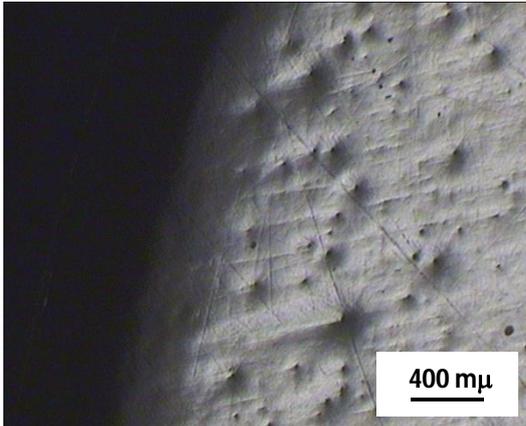
Las muestras han sido preparadas según el protocolo metalográfico para el Ti Cp y algunas de sus aleaciones, que consiste en:

- Pulido con papel de esmeril desde 180 hasta 600.
- Pulido con pasta de alúmina de $0.1\mu\text{m}$, hasta obtener una superficie tipo espejo, que garantiza la reproductibilidad de los resultados
- Limpieza con agua y después con alcohol etílico, para evitar la presencia de restos de sales y otros compuestos provenientes del agua del grifo.
- Ataque químico con agente Kroll para revelar la estructura; dicho ataque químico dura 3-5 segundos por inmersión o 6-7 segundos por frotamiento.

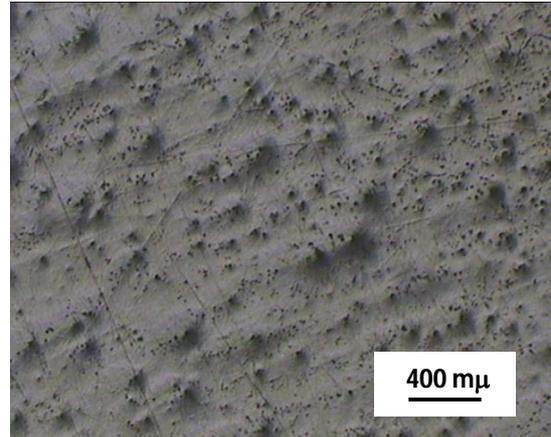
En las micrografías obtenidas, la fase β es la zona oscura, mientras que la fase α es la fase clara.

1.1 Ti-6Al-4V (Sin Tratamiento):

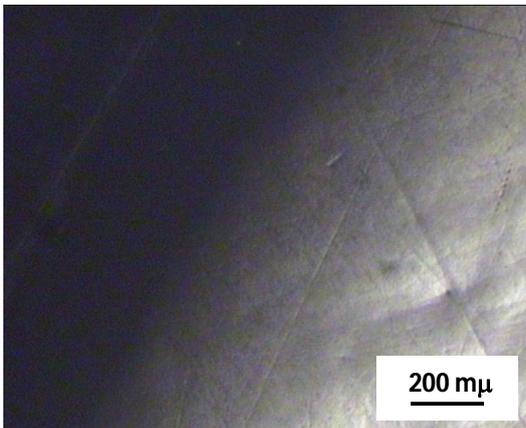
- *Ti- 6Al-4V sin pasivado antes del ataque Kroll.*



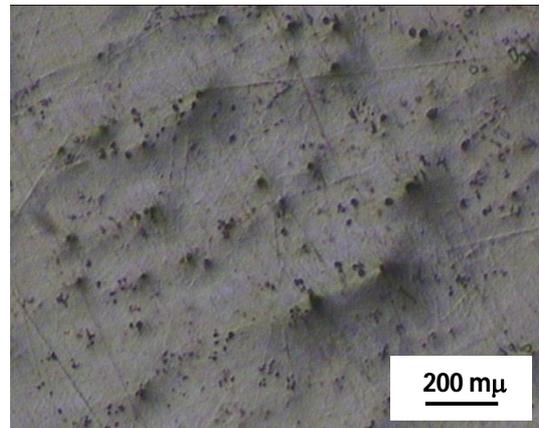
a) 150x Borde muestra-resina.



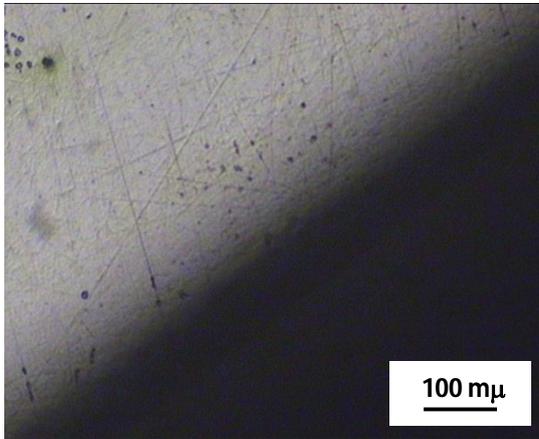
b) 150x Centro de la muestra.



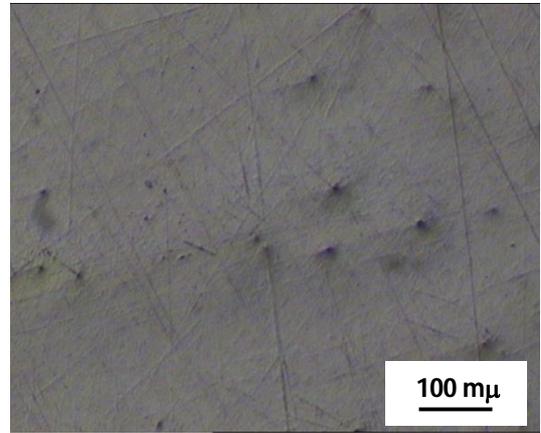
b) 300x Borde muestra-resina.



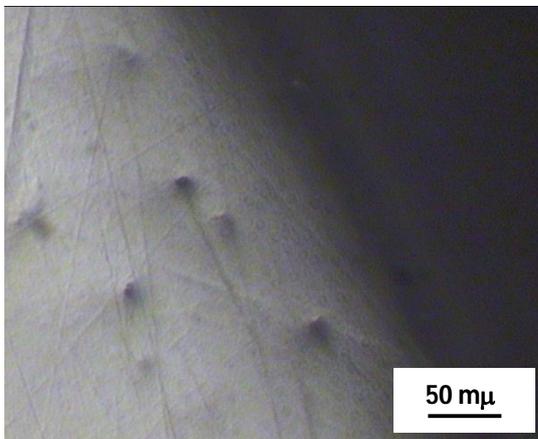
d) 300x Centro de la muestra.



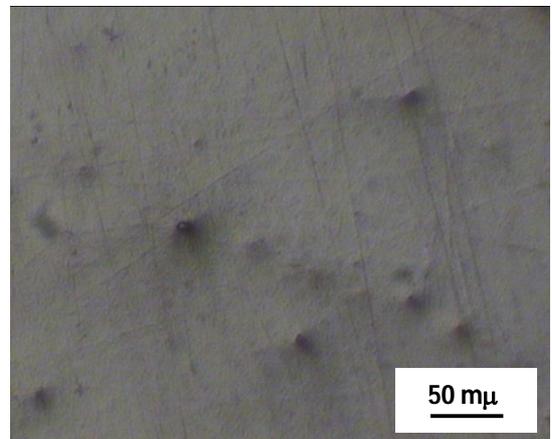
e) 600x Borde muestra-resina.



f) 600x Centro de la muestra.

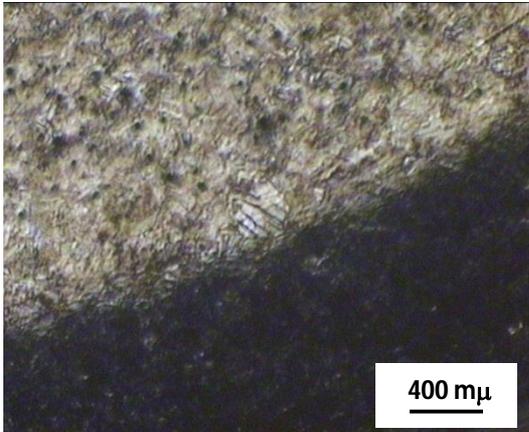


g) 1200x Borde muestra-resina.

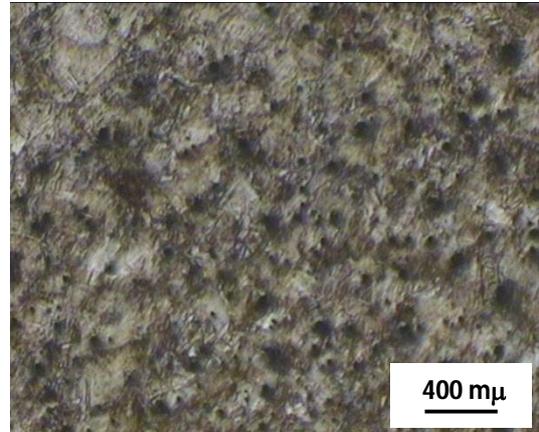


h) 1200x Centro de la muestra.

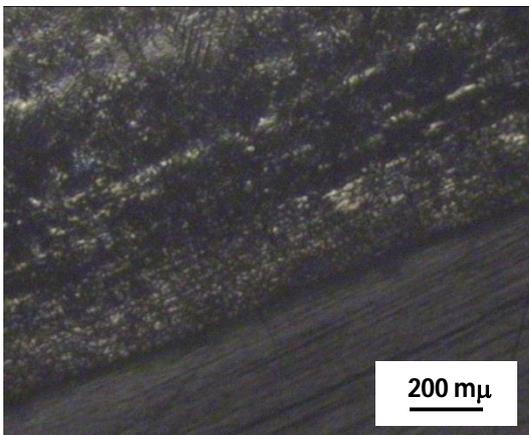
- *Ti- 6Al-4V sin pasivado después del ataque Kroll (Inmersión durante 5 segundos).*



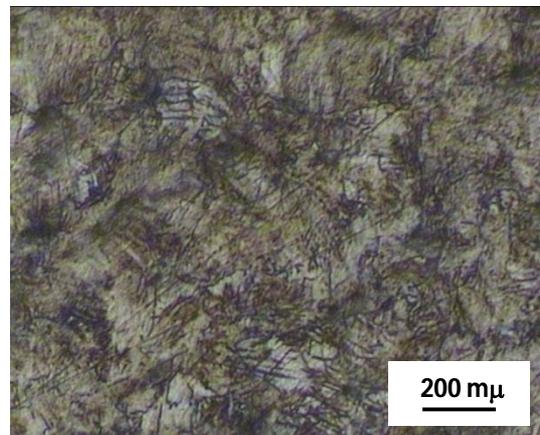
a) 150x Borde muestra-resina.



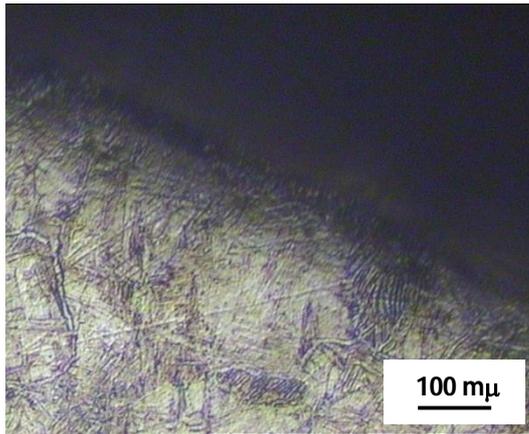
b) 150x Centro de la muestra.



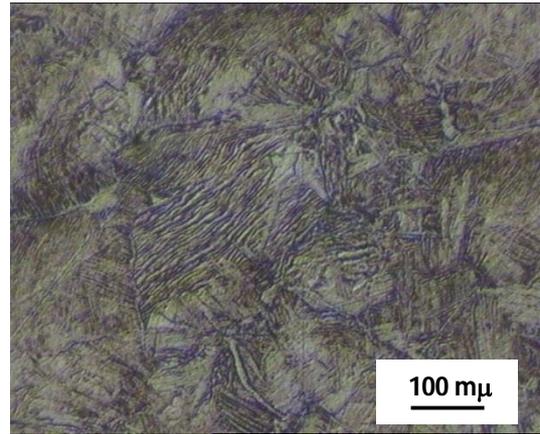
c) 300x Borde muestra-resina.



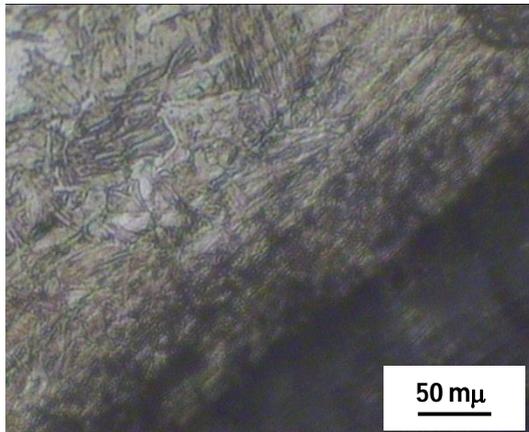
d) 300x Centro de la muestra.



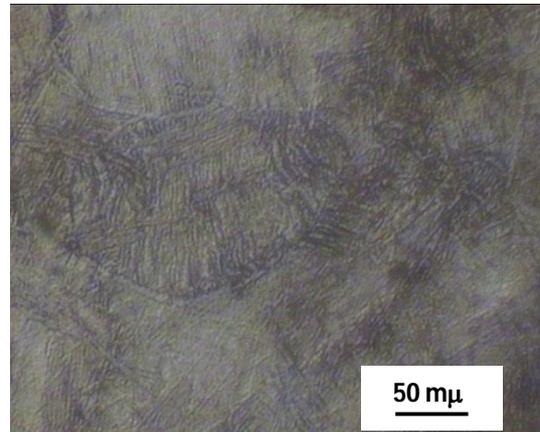
e) 600x Borde muestra-resina.



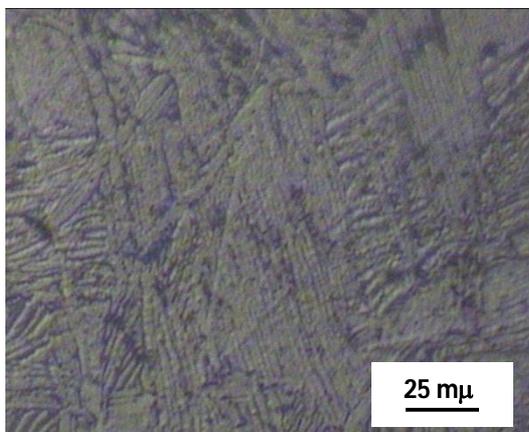
f) 600x Centro de la muestra.



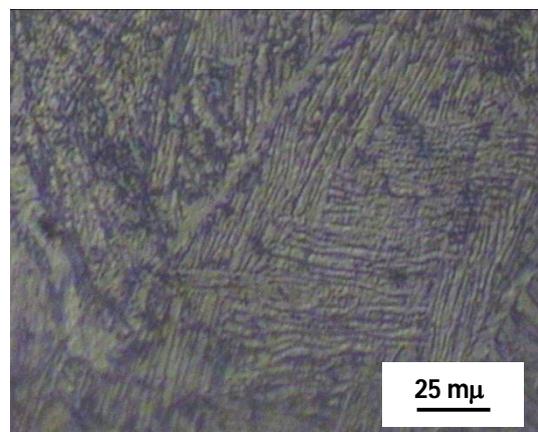
g) 1200x Borde muestra-resina.



h) 1200x Centro de la muestra.



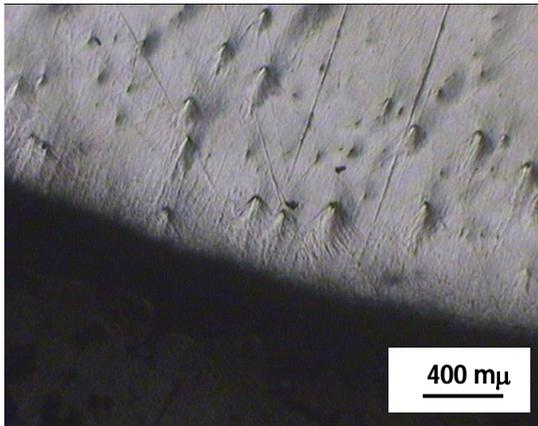
i) 3000x Centro de la muestra I.



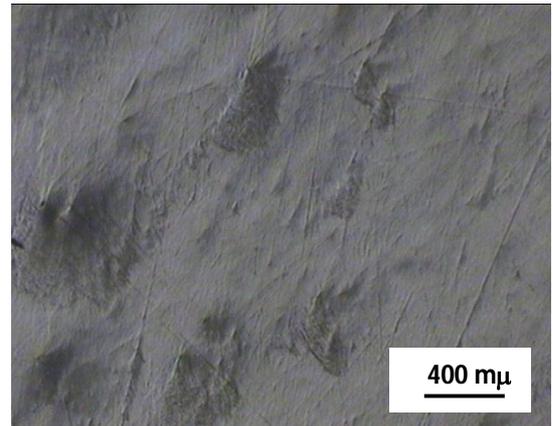
j) 3000x Centro de la muestra II.

1.2 Ti-6Al-7Nb (Sin Tratamiento):

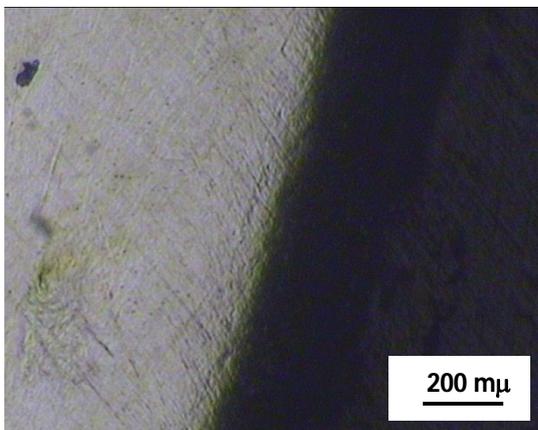
- *Ti- 6Al-7Nb sin pasivado antes del ataque Kroll.*



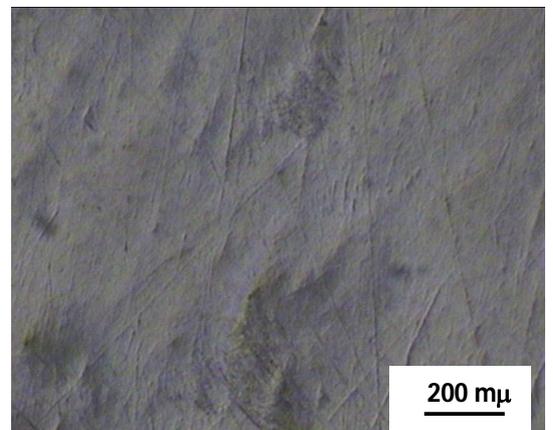
a) 150x Borde muestra-resina



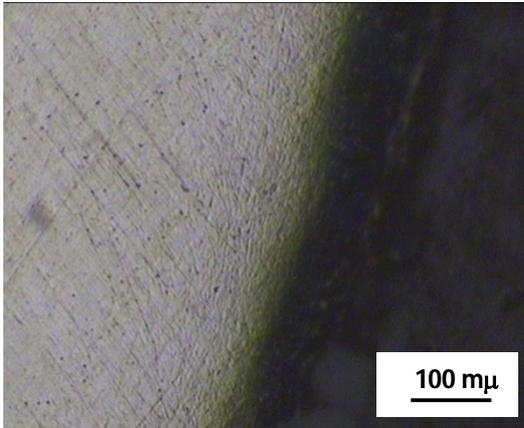
b) 150x Centro de la muestra.



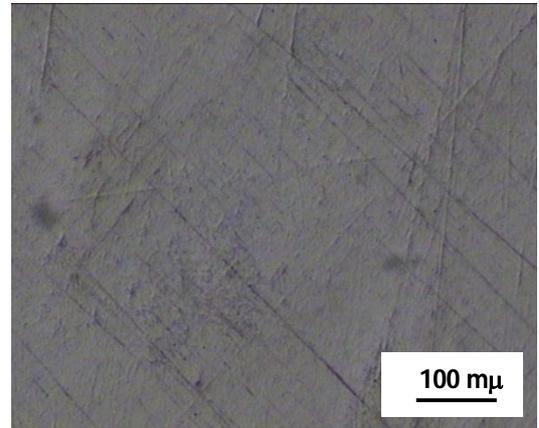
c) 300x Borde muestra-resina



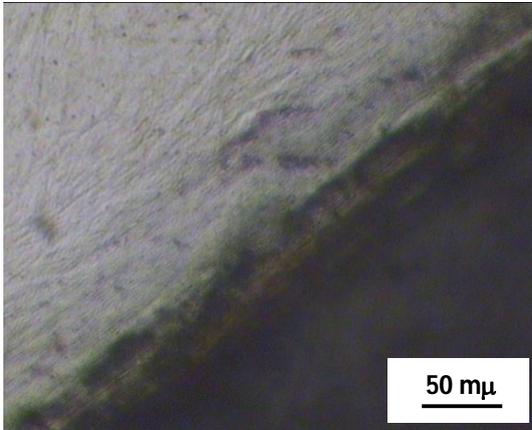
d) 300x Centro de la muestra.



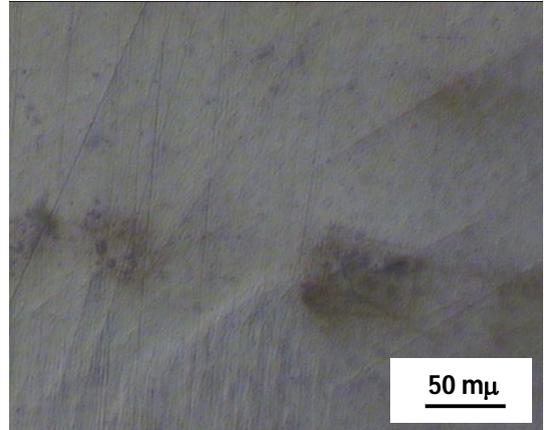
e) 600x Borde muestra-resina.



f) 600x Centro de la muestra

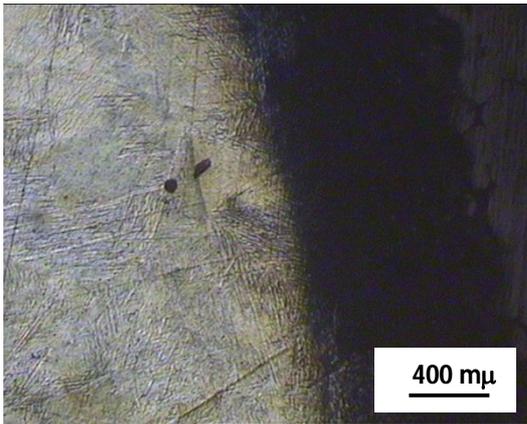


g) 1200x Borde muestra-resina.

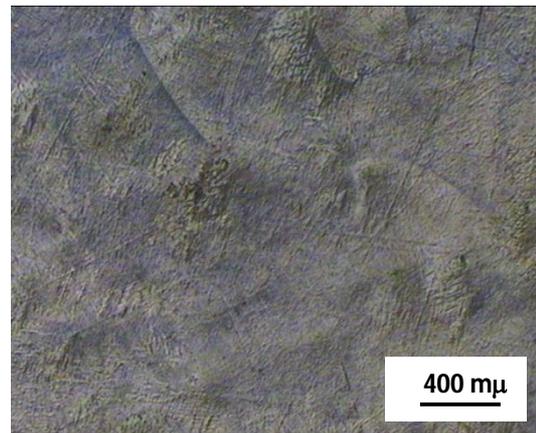


h) 1200x Centro de la muestra.

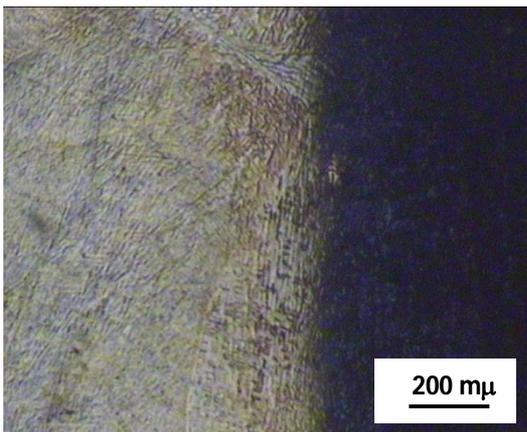
- ***Ti- 6Al-7Nb sin pasivado después del ataque Kroll (Inmersión durante 5 segundos).***



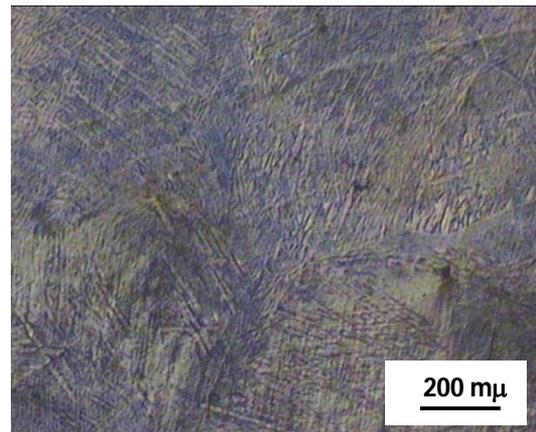
a) 150x Borde muestra-resina.



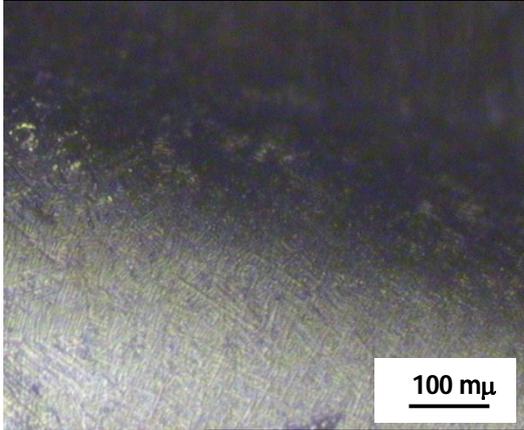
b) 150x Centro de la muestra.



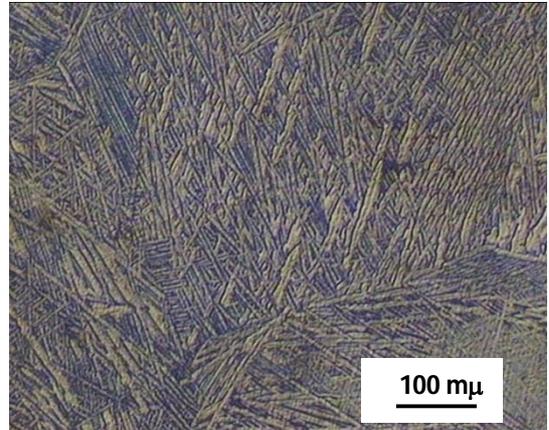
c) 300x Borde muestra-resina.



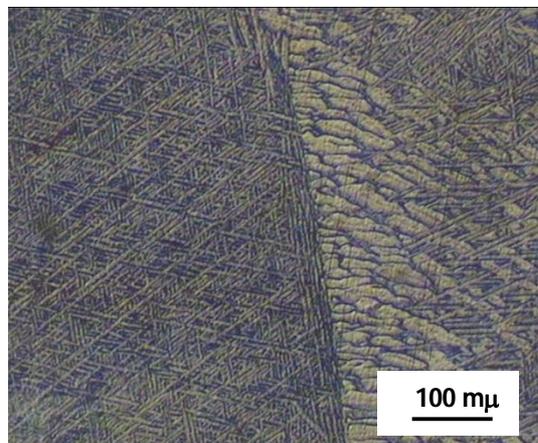
d) 300x Centro de la muestra.



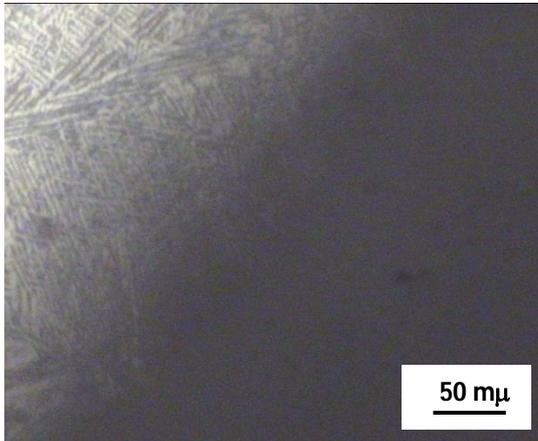
e) 600x Borde muestra-resina.



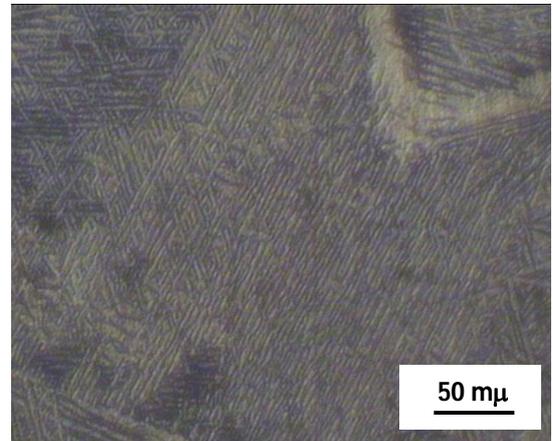
f) 600x Centro de la muestra.



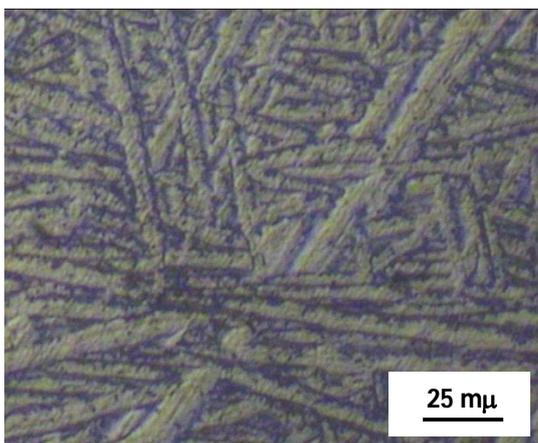
g) 600x Centro de la muestra.



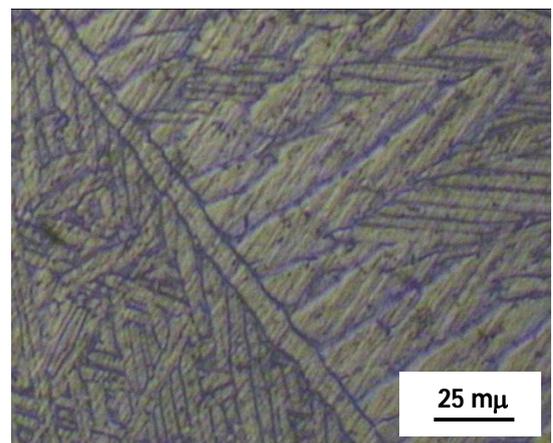
h) 1200x Borde muestra-resina.



i) 1200x Centro de la muestra.



j) 3000x Centro de la muestra I.

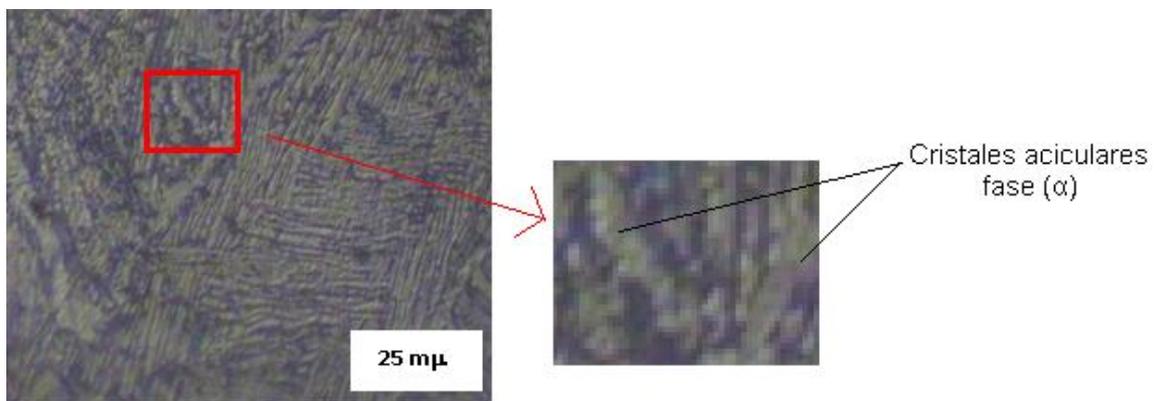


k) 3000x Centro de la muestra

Hay que tener en cuenta que la elevada reactividad del Ti con el O₂ origina la rápida formación de una capa superficial muy delgada de óxido.

La probeta de la aleación **Ti-6Al-4V** que no ha sido tratada térmicamente ni ha sido sometida a un pasivado, se presenta una estructura $\alpha+\beta$, en forma de láminas paralelas.

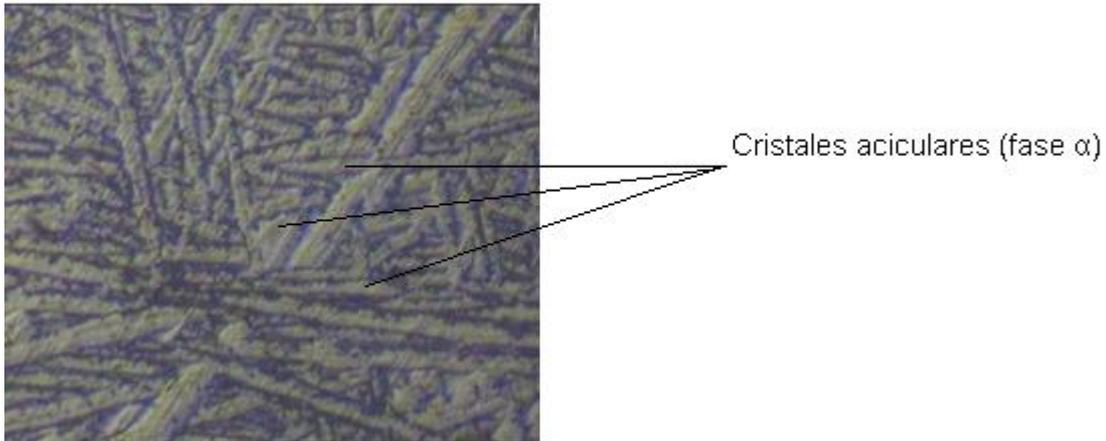
El aluminio actúa como un estabilizante de la fase α , mientras que el vanadio estabiliza la fase β . Se puede distinguir de forma fácil tanto los cristales aciculares de tipo α (color claro), como la fase β , intergranular (negra). (Figura 1.1)



*Figura 1.1 Fotografía metalográfica del Ti-6Al-4V sin tratamiento tras un ataque con agente Kroll (3000x)

Los cristales de tipo α se forman y desarrollan sobre los planos cristalográficos de la fase β . Si la probeta hubiera sido sometida algún tratamiento térmico, se hubiera obtenido una superficie bifásica completamente cubierta con dióxido de Titanio.

Para la probeta de **Ti-6Al-7Nb**, sin recibir tratamiento térmico y sin ser pasivada, se presenta una estructura muy parecida a la del Ti-6Al-4V. Es una estructura bifásica $\alpha+\beta$, donde el aluminio actúa de estabilizante en la fase α y el niobio de estabilizante en la fase β . (Figura 1.2)



*Figura 1.2 Fotografía metalográfica de Ti-6Al-7Nb sin tratamiento térmico atacada con Kroll (3000x)

En la fotografía, se puede observar una estructura formada por placas paralelas. Se puede suponer que el material sufrió un calentamiento mayor en la región $\alpha+\beta$, o que la temperatura a la que fue sometida se mantuvo menos tiempo. Esto produce unos cambios en la estructura, es decir, la fase α experimenta un cambio alotrópico con la temperatura, transformándose la estructura cristalina del titanio de la estructura hexagonal compacta a una cúbica centrada en el cuerpo (fase β). El aumento de temperatura favorece el proceso de difusión y la formación de la fase β . La formación de la fase β se produce con un crecimiento de tipo acicular dentro de los granos de la fase α .

La fase β solo es estable a alta temperatura y se transforma al realizarse un enfriamiento brusco (temple) dando la fase martensítica α' .

2- RESULTADOS ESTUDIO MICRODUREZA

La microdureza se puede definir como la resistencia a la deformación de los componentes a nivel microestructural, de la superficie de un material. La necesidad del ensayo de microdureza tiene especial interés, ya que nos proporciona valiosa información de las fases constituyentes de un material.

Ha de tenerse en cuenta que en muchos casos, las superficies tienen diferentes características que el resto de la masa metálica, y por lo tanto podrá haber una microdureza superficial y una másica.

La superficie ha sido medida en diferentes puntos aleatorios presentando así los diferentes resultados que puedan darse según el punto de aplicación del penetrador. También hubiera sido eficaz realizar un barrido sobre el diámetro de la muestra, presentando las diferentes mediciones a lo largo de un eje común, variando la distancia entre cada penetración de forma equidistante.

Las cargas aplicadas han sido respectivamente de 5, 10, 20 y 100 gramo-fuerza, durante 15 segundos a lo largo del diámetro de la muestra.

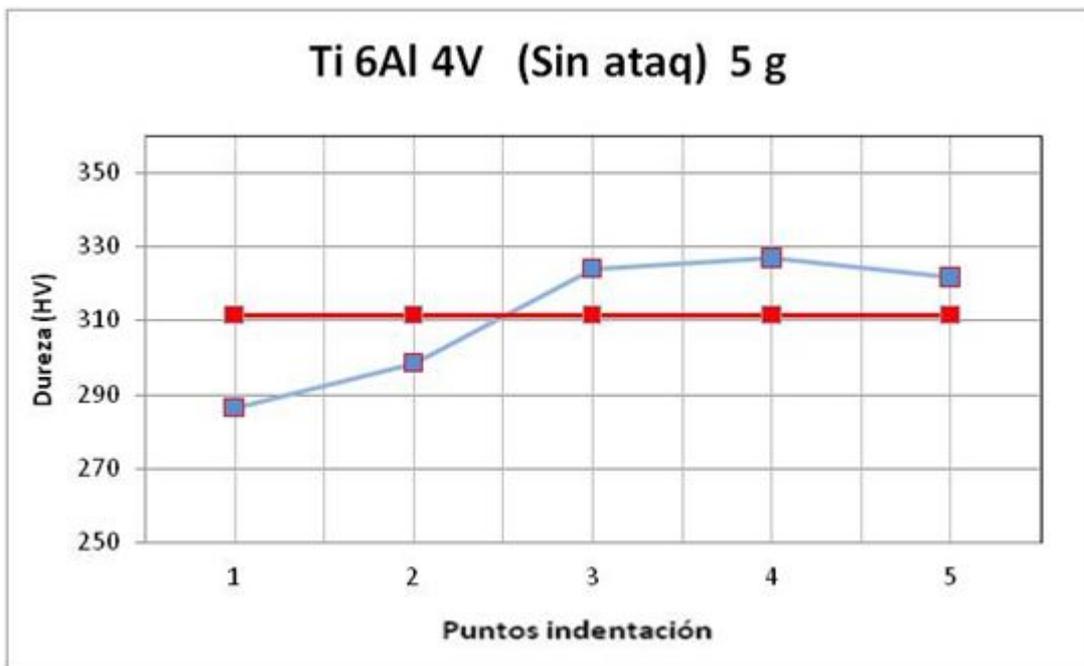
Los resultados obtenidos se han representado gráficamente y se han determinado los correspondientes valores medios. Las gráficas obtenidas, representan los distintos valores de la Dureza (HV) en función de 5 puntos. Los puntos no se han representado en las gráficas por ser aleatorios. (Se han cogido cuatro extremos de un cuadrado y un punto central, esto nos sirvió de referencia para tener una medida fija donde realizar la penetración.

2.1 Resultados obtenidos para Ti-6Al-4V (Sin Tratamiento):

- Dureza para una carga de 5 gramos fuerza:

Puntos	1	2	3	4	5
Dureza (HV)	286,3	298,4	324,0	326,8	321,7

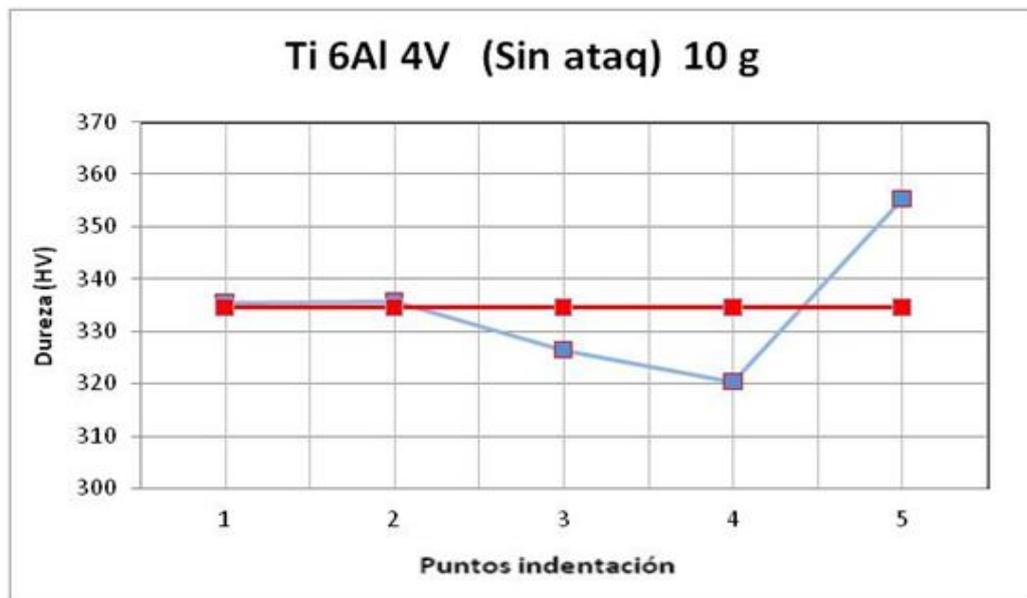
Dureza media (HV): 311,44 HV



- **Dureza para una carga de 10 gramos fuerza:**

Puntos	1	2	3	4	5
Dureza (HV)	335,3	335,0	326,4	320,4	355,3

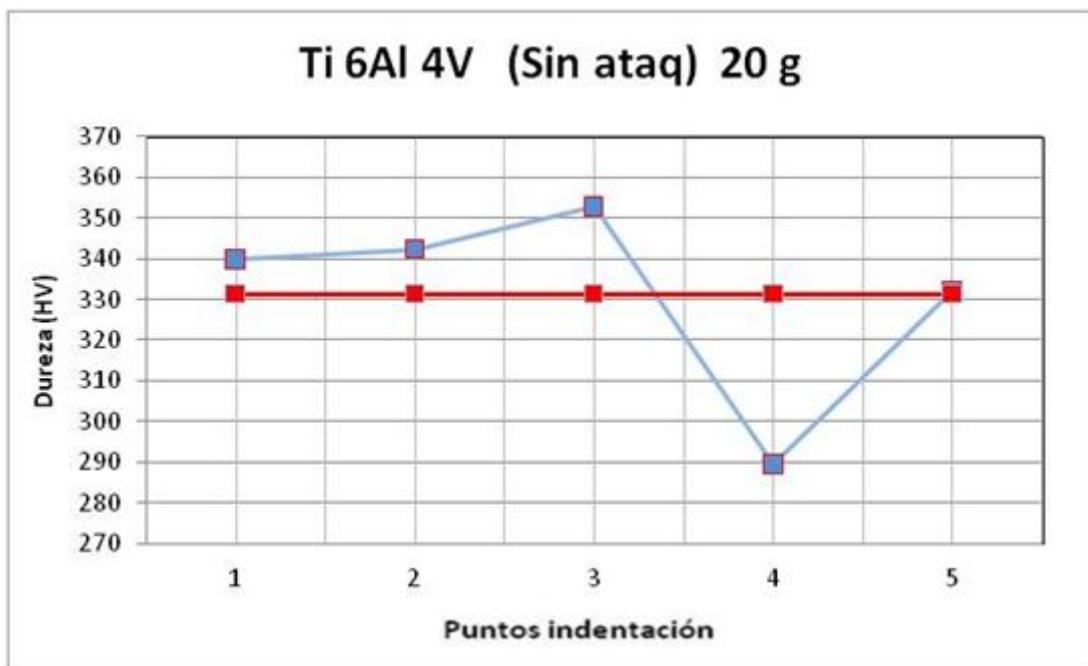
Dureza media (HV): 334,60 HV



- Dureza para una carga de 20 gramos fuerza:

Puntos	1	2	3	4	5
Dureza (HV)	339,9	342,4	353,9	289,4	332,2

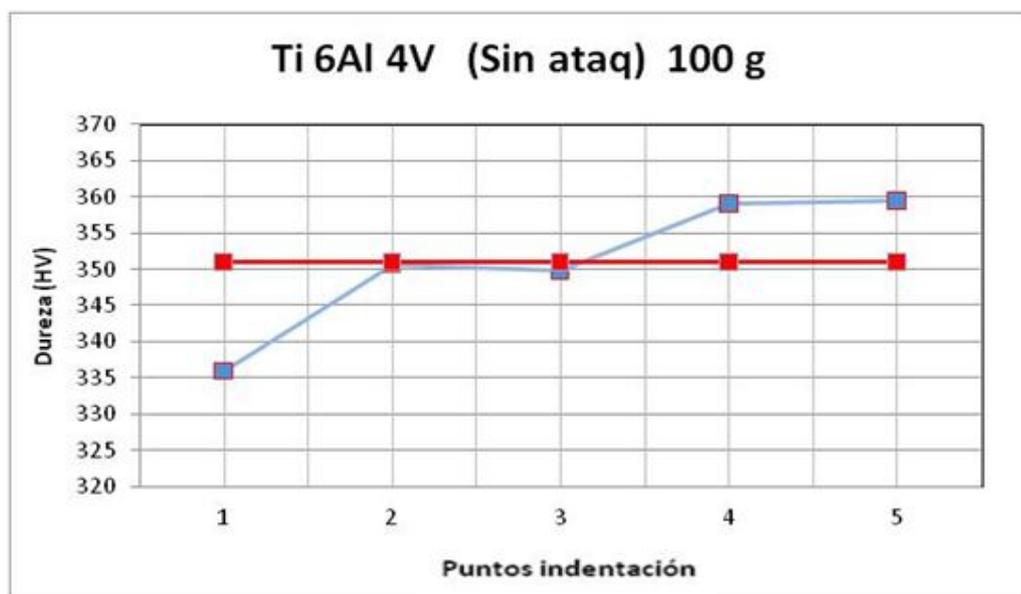
Dureza media (HV): 331,36 HV



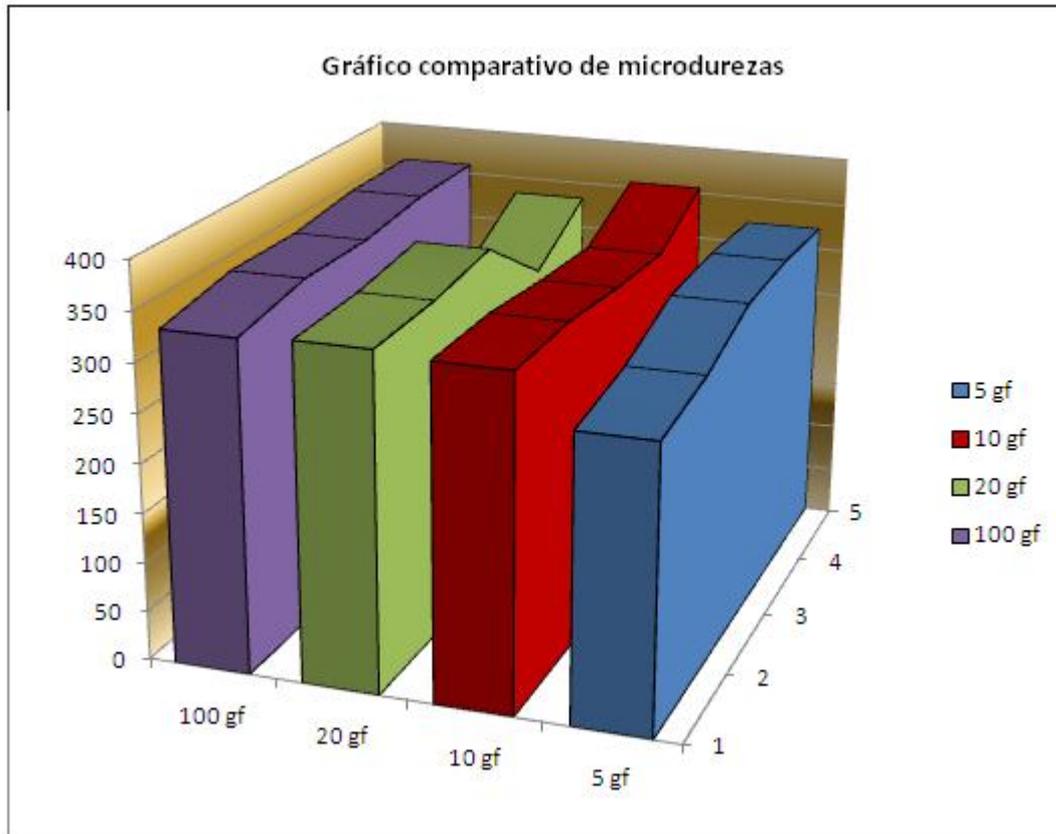
- **Dureza para una carga de 100 gramos fuerza:**

Puntos	1	2	3	4	5
Dureza (HV)	335,9	350,7	349,8	359,0	359,4

Dureza media (HV): 350,96 HV



Los resultados comparativos de microdureza para el Ti-6Al-4V (Sin tratamiento térmico y sin pasivado) se muestran a continuación:



Conclusiones Ti-6Al-4V:

Como se puede observar en la *Figura 2.1* esquemática de abajo el metal al entrar en contacto con el aire forma sobre la superficie una capa de óxido que se subdivide en dos zonas perfectamente delimitadas. En la parte más externa se forma una capa porosa de óxido de un grosor normalmente menor al de la capa de óxido interna. En la figura se observa como el material base(zona gris) queda cubierto por el óxido (En nuestro caso TiO_2).

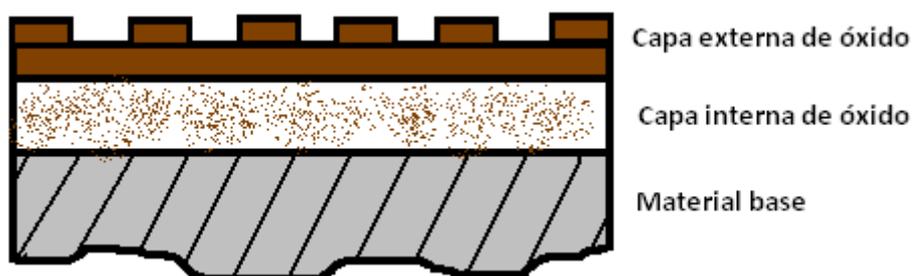


Figura 2.1 Dibujo esquemático de las diferentes capas de óxido que se forman en el metal.

Observando la tabla con los valores medios que nos han dado como resultado en los ensayos de microdureza, se puede concluir y afirmar que el material Ti-6Al-4V ha formado una bi-capa de óxido. Una capa porosa, con una dureza inferior (311,4 HV) y una capa de óxido externa con una dureza algo superior (~333 HV).

Carga (gf)	5	10	20	100
HV (gf/mm ²)	311,4	334,60	331,36	350,96

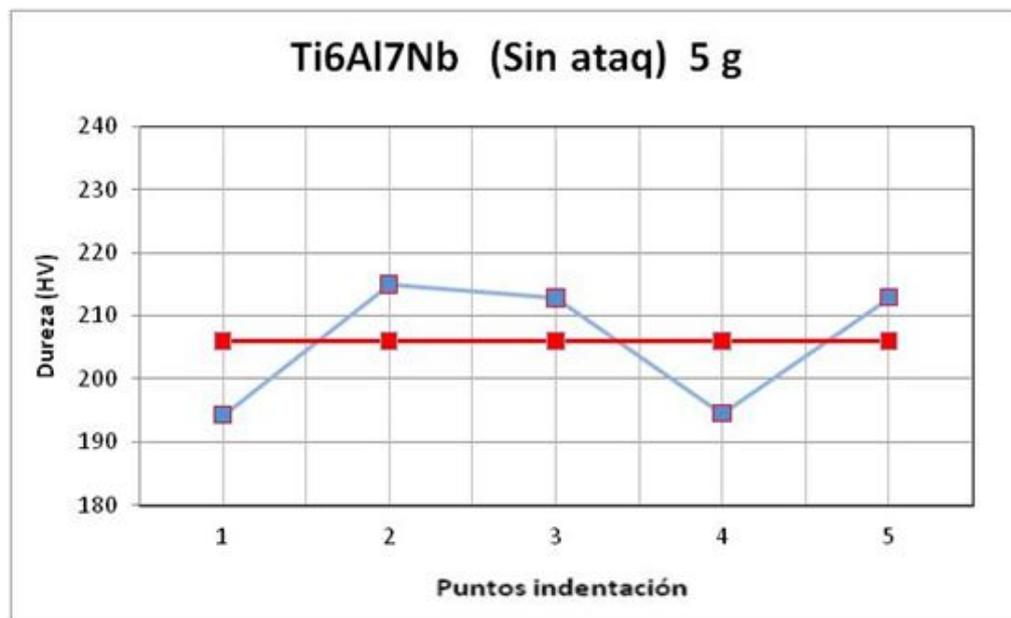
También se observa que cuando el penetrador aplica la carga mayor, la dureza obtiene unos valores más altos (350,96 HV), esto corresponde a las durezas del metal base.

2.2 Resultados obtenidos para Ti-6Al-7Nb (Sin Tratamiento):

- Dureza para una carga de 5 gramos fuerza:

Puntos	1	2	3	4	5
Dureza (HV)	194,3	214,9	212,8	194,5	212,9

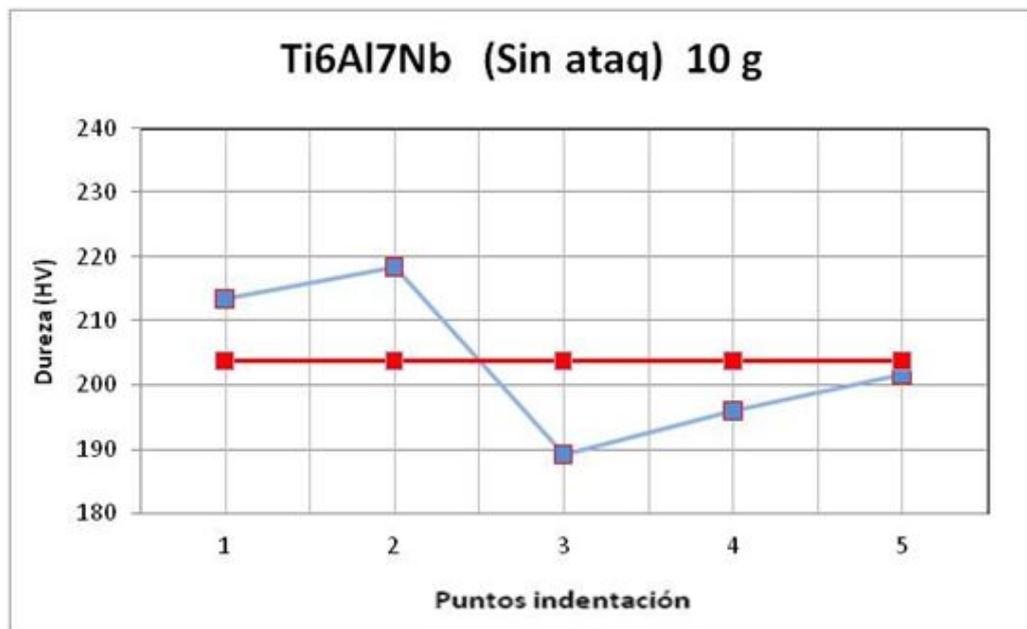
Dureza media (HV): 205,88 HV



- **Dureza para una carga de 10 gramos/fuerza:**

Puntos	1	2	3	4	5
Dureza (HV)	213,4	218,3	189,0	196,0	201,6

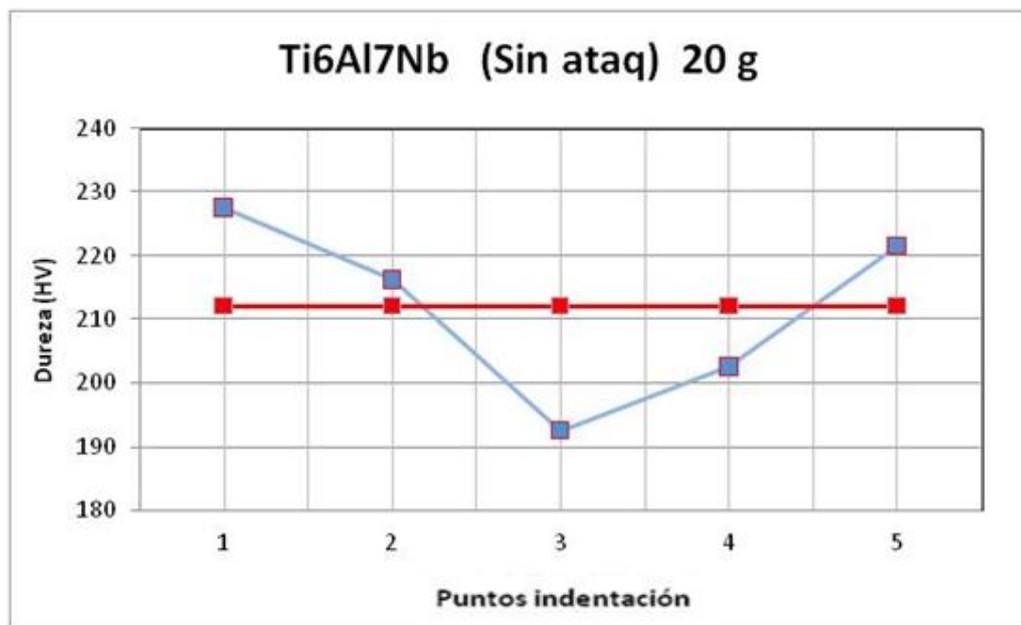
Dureza media (HV): 203,66 HV



- **Dureza para una carga de 20 gramos/fuerza:**

Puntos	1	2	3	4	5
Dureza (HV)	237,6	216,2	192,5	202,6	221,5

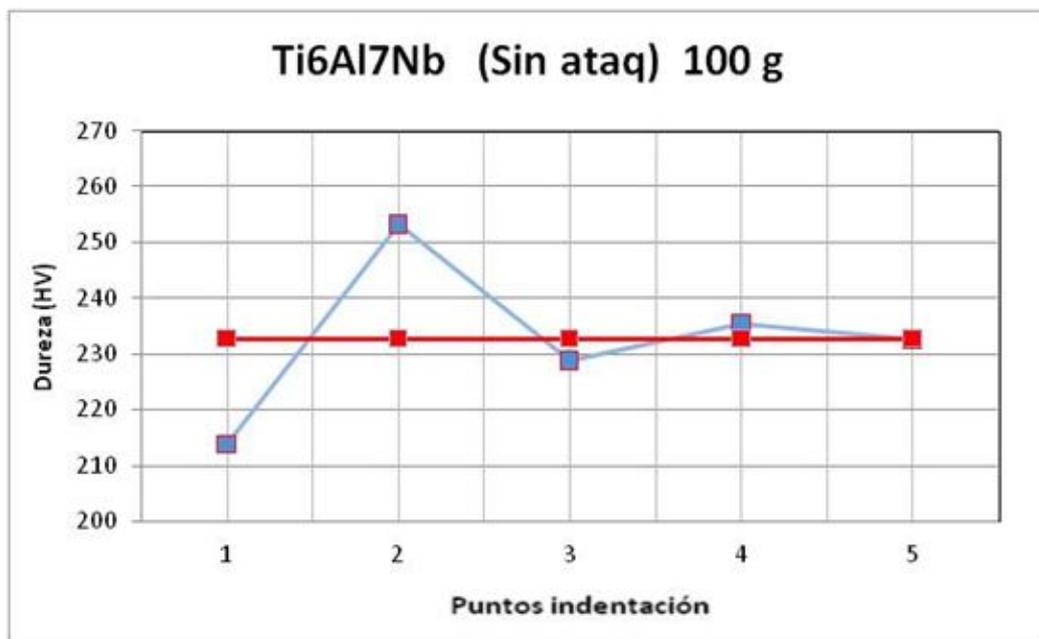
Dureza media (HV): 212,08 HV



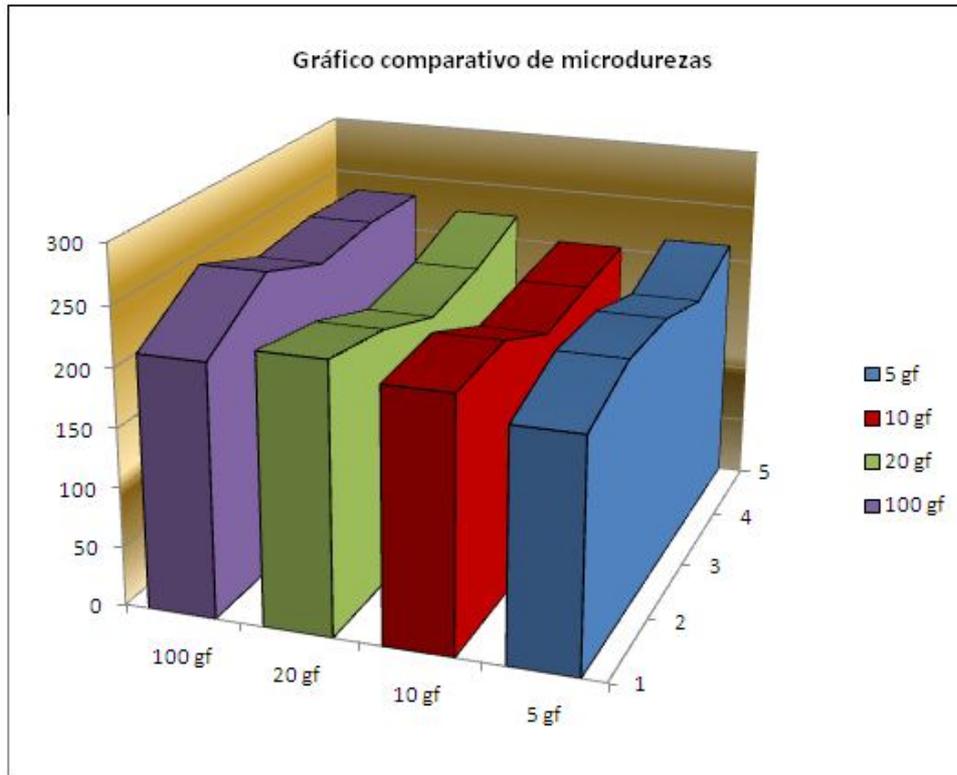
- Dureza para una carga de 100 gramos/fuerza:

Puntos	1	2	3	4	5
Dureza (HV)	213,8	253,3	228,7	234,5	232,7

Dureza media (HV): 232,8 HV



Los resultados comparativos de microdureza para el Ti-6Al-7Nb (Sin tratamiento térmico y sin pasivado) se muestran a continuación:



Conclusiones Ti-6Al-7Nb:

Al igual que los resultados con los valores medios aportados por la tabla del material anterior, en esta tabla se ofrecen resultados muy similares llegando a conclusiones parecidas.

El Ti-6Al-7Nb también ha formado una bicapa de óxido, creando una capa de óxido externa algo porosa y una capa de óxido interna. En este caso hay que observar que la capa porosa ofrece unos valores de dureza tanto de la carga de 5 gf como la de 10 gf (~204 HV), esto podría deberse al espesor de la capa externa. La capa de óxido interna ofrece unos resultados de dureza mayores (212,08 HV).

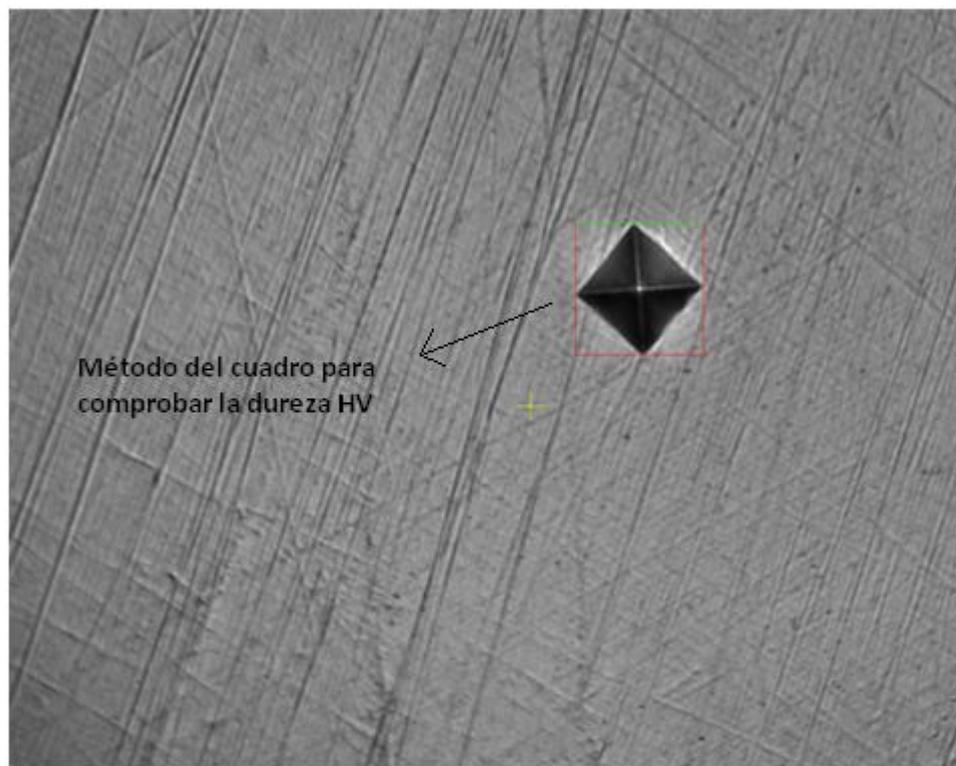
Carga (gf)	5	10	20	100
HV (gf/mm ²)	205,88	203,66	212,08	232,80

Al igual que en el anterior material, para la carga mayor del penetrador (100 gf) los valores de dureza se incrementan hasta (232,80 HV), llegando el penetrador a indentarse en la capa base del material.

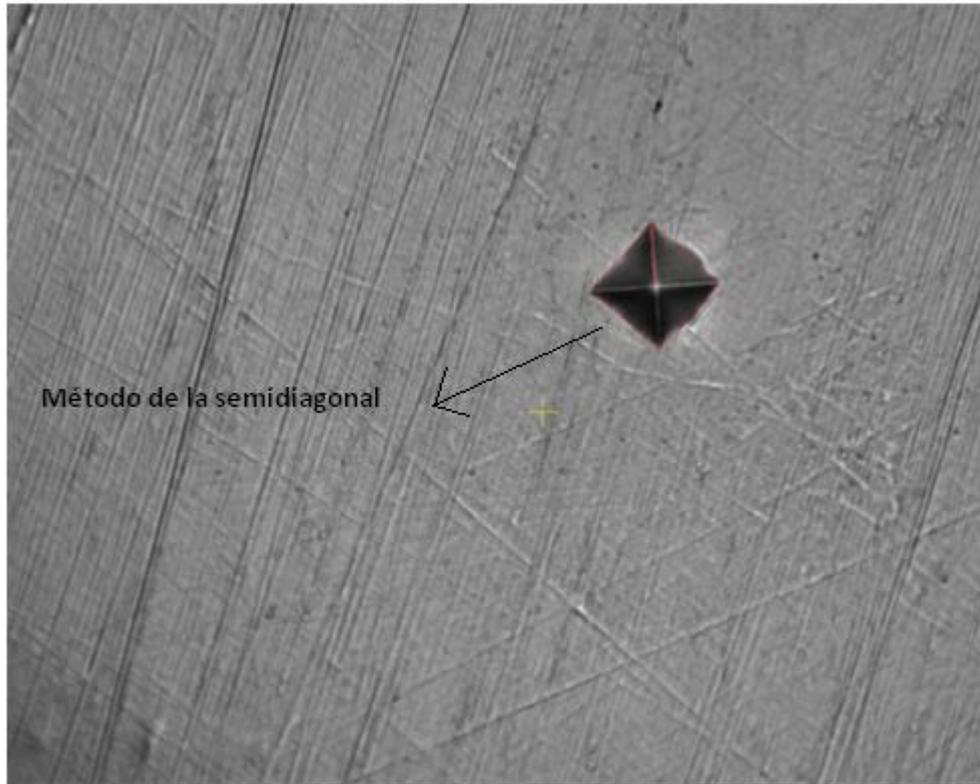
Como conclusión más significativa de los valores dados se observa claramente como los valores de dureza del segundo material (Ti-6Al-7Nb) son menores a los del primer material (Ti-6Al-4V). Esta falta de dureza del primer material respecto al segundo afecta directamente sobre la tenacidad pudiendo ocasionar problemas para la utilización de algunas prótesis (Cadera, rodilla principalmente). Los esfuerzos a los que van a ser sometidos estas prótesis pueden llegar a ocasionar roturas en el material lo que resultaría muy perjudicial para la salud del paciente.

En este caso y para mejorar la dureza del Ti-6Al-7Nb se están realizando en el laboratorio investigaciones con el mismo material tratado térmicamente y sometido a ensayos tanto mecánicos como de corrosión, metalográficos o de absorción atómica para comprobar su adaptación en el cuerpo humano y sus futuras aplicaciones biomédicas.

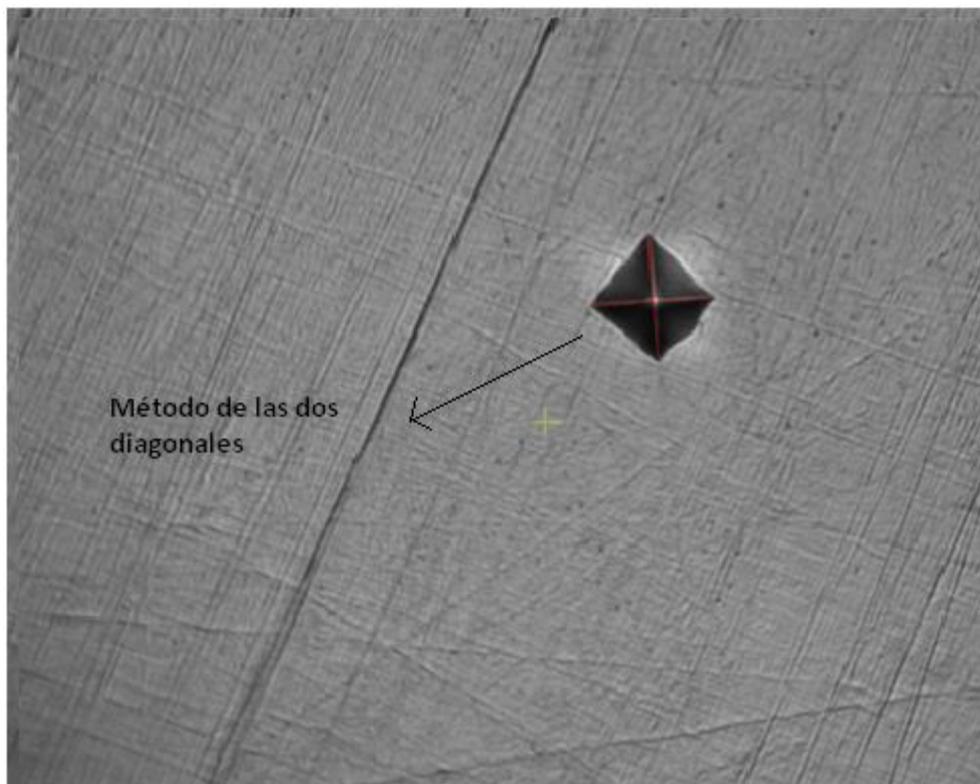
- **Métodos aplicados para el cálculo de la microdureza Vickers.:**



*Microindentación Vickers. Cálculo de la microdureza mediante el método del cuadro.



*Microindentación Vickers. Cálculo de la microdureza mediante el método de la semidiagonal.



*Microindentación Vickers. Cálculo de la microdureza mediante el método de las dos diagonales.

3- RESULTADOS ENSAYO ULTRA-MICRODUREZA

La ultra-microdureza de un material al igual que la microdureza puede ofrecernos datos muy relevantes sobre la dureza y tenacidad de éste y así observar si puede ser válido para nuestro propósito. En las gráficas aportadas por la máquina de ultra-microdureza también se pueden sacar resultados interesantes, comprobando su recuperación elástica y profundidad de las posibles capas de óxido..

En la *Figura 3.1* de abajo se observa una gráfica correspondiente a uno de nuestros ensayos, los ejes corresponden a la fuerza aplicada por el indentador (mN) y la profundidad (h) de huella que se marca en el material (μm).

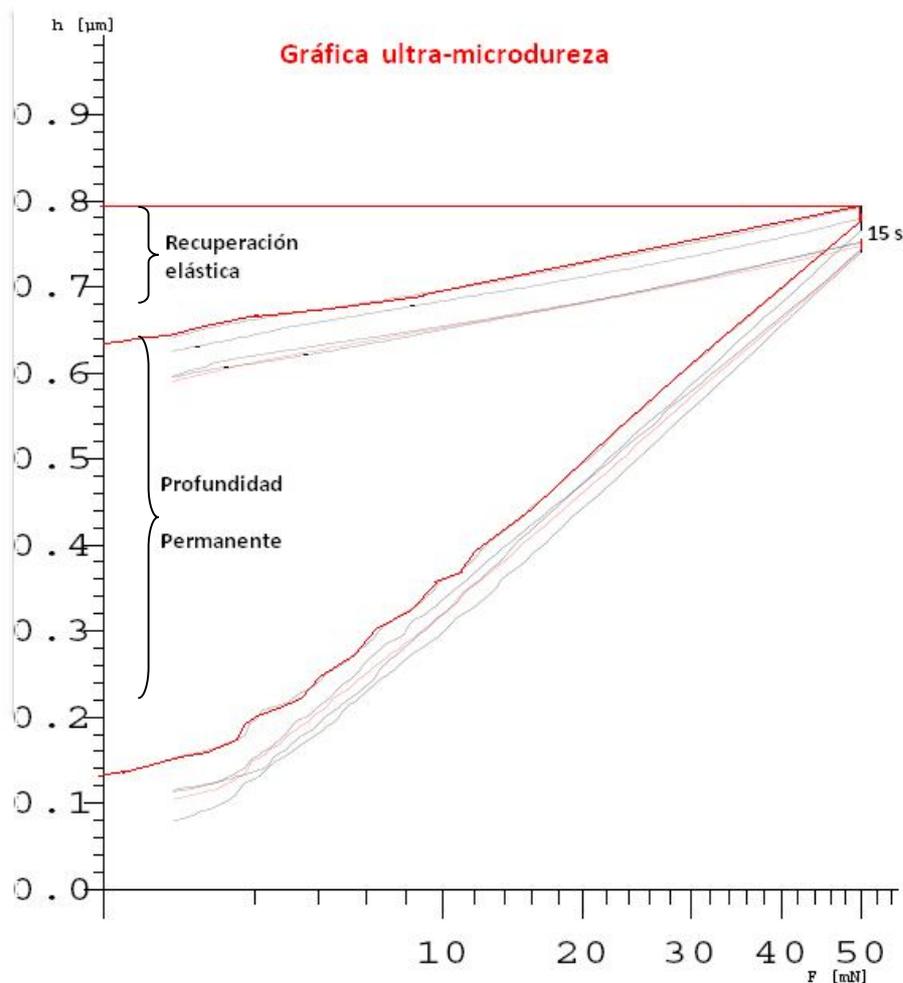


Figura 3.1 Ejemplo de una gráfica básica de ultra-microdureza

Como se puede ver, el penetrador comienza a indentar a una profundidad de $0,15 \mu\text{m}$. Durante un tiempo determinado se aplica carga en el material hasta llegar al valor deseado (En este caso 50 mN). El ensayo acaba tras 15 segundos de aplicación de esta carga sobre la superficie del metal.

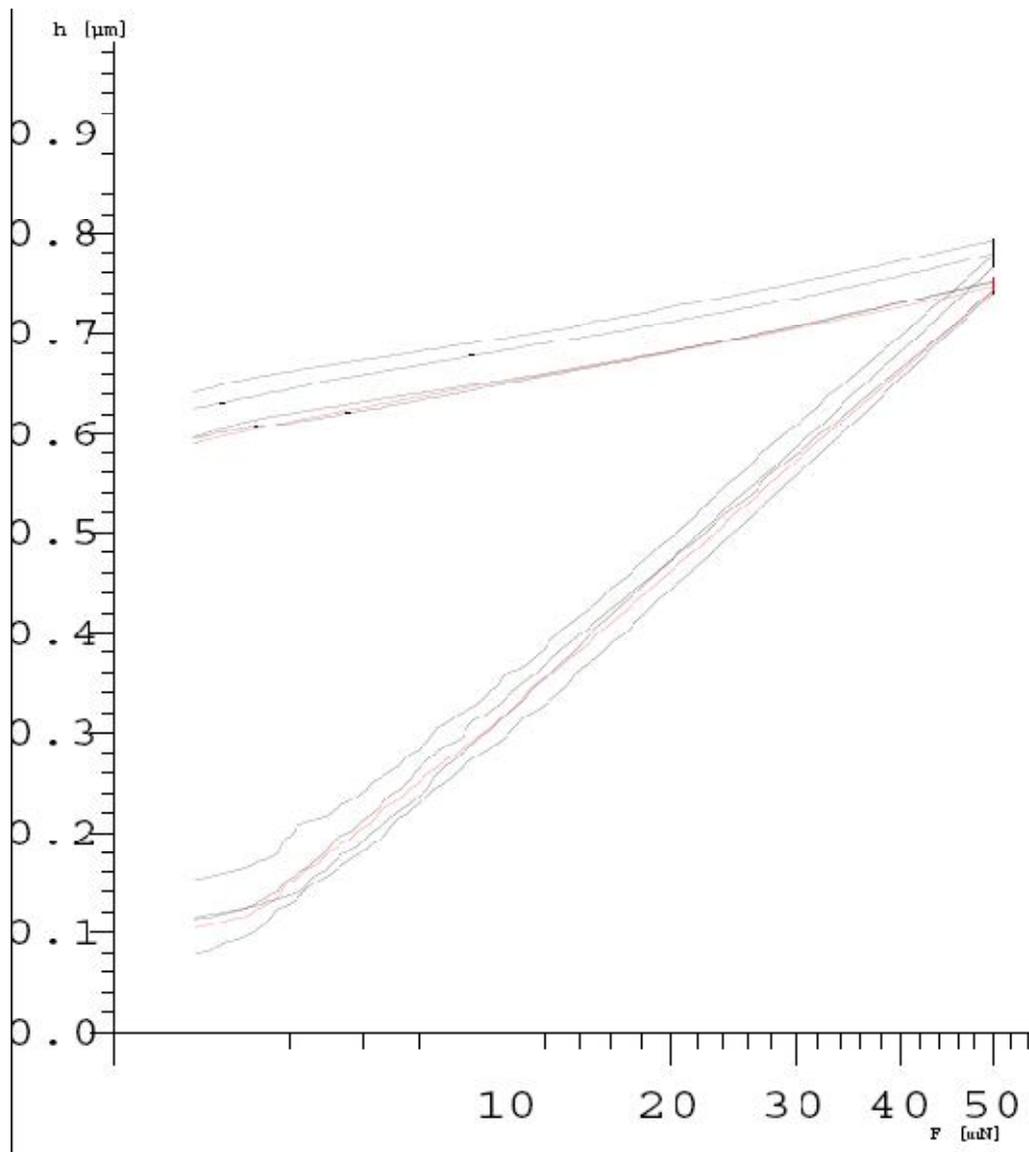
Se puede observar claramente como el material sufre una pequeña recuperación elástica y la huella pasa de los $0,8 \mu\text{m}$ a $0,65 \mu\text{m}$ una vez levantada la carga. Esta diferencia apreciable en la altura de la huella se llama recuperación elástica y la mayoría de los metales suelen tenerla. El metal entonces queda con una indentación permanente tras su recuperación elástica.

Para calcular la profundidad permanente de la huella se coge el último valor ($0,65\mu$) recogido por la gráfica (tras la recuperación elástica) y se le resta la profundidad a la que el penetrador empieza a realizar la indentación ($0,15 \mu\text{m}$).

Con estos valores y sabiendo que el metal utilizado ha formado una bicapa de óxido se puede llegar a calcular la profundidad aproximada de cada capa.

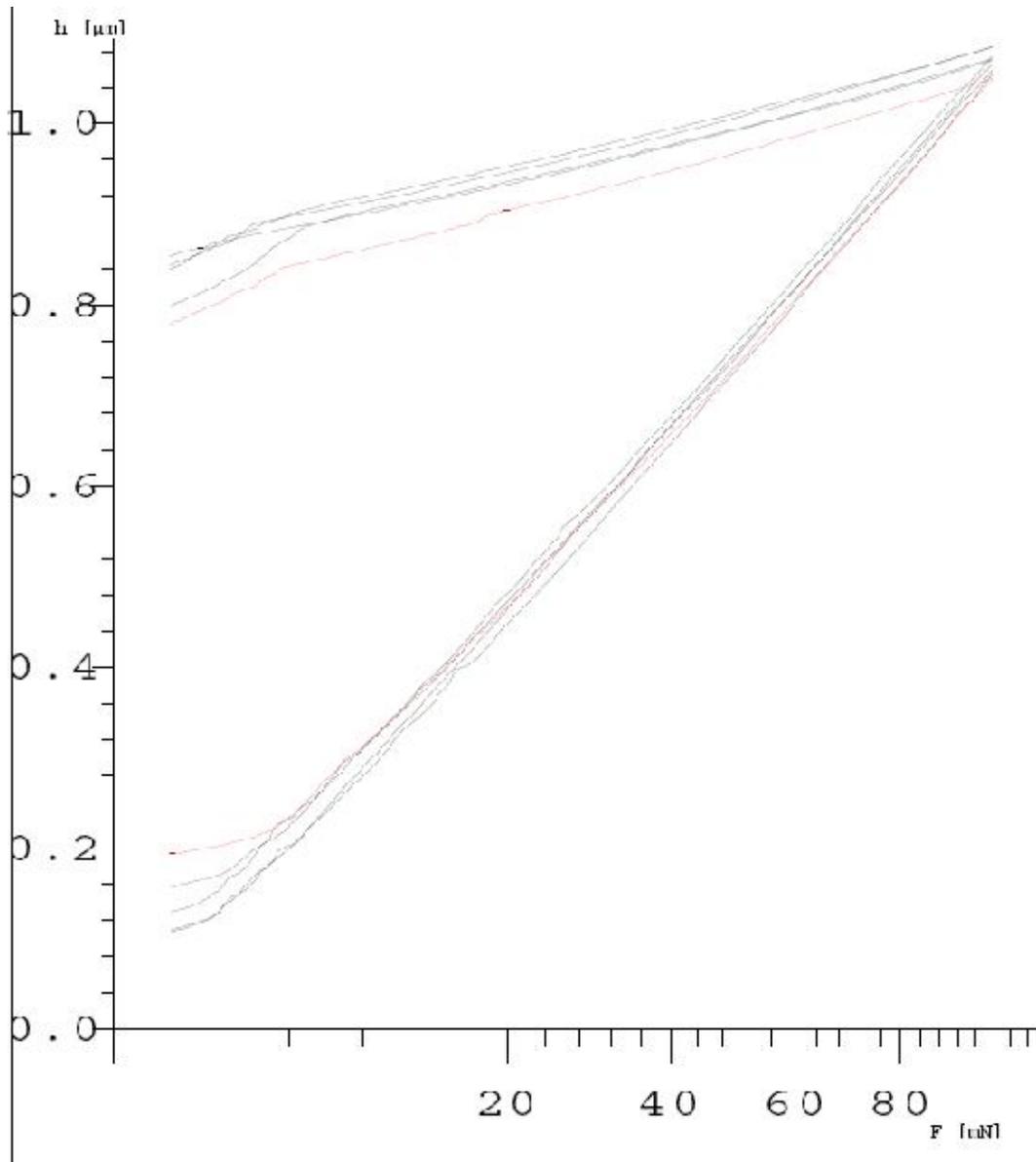
3.1 Resultados obtenidos para Ti-6Al-4V (Sin Tratamiento):

- Dureza para una carga de 5 gramos-fuerza: μ



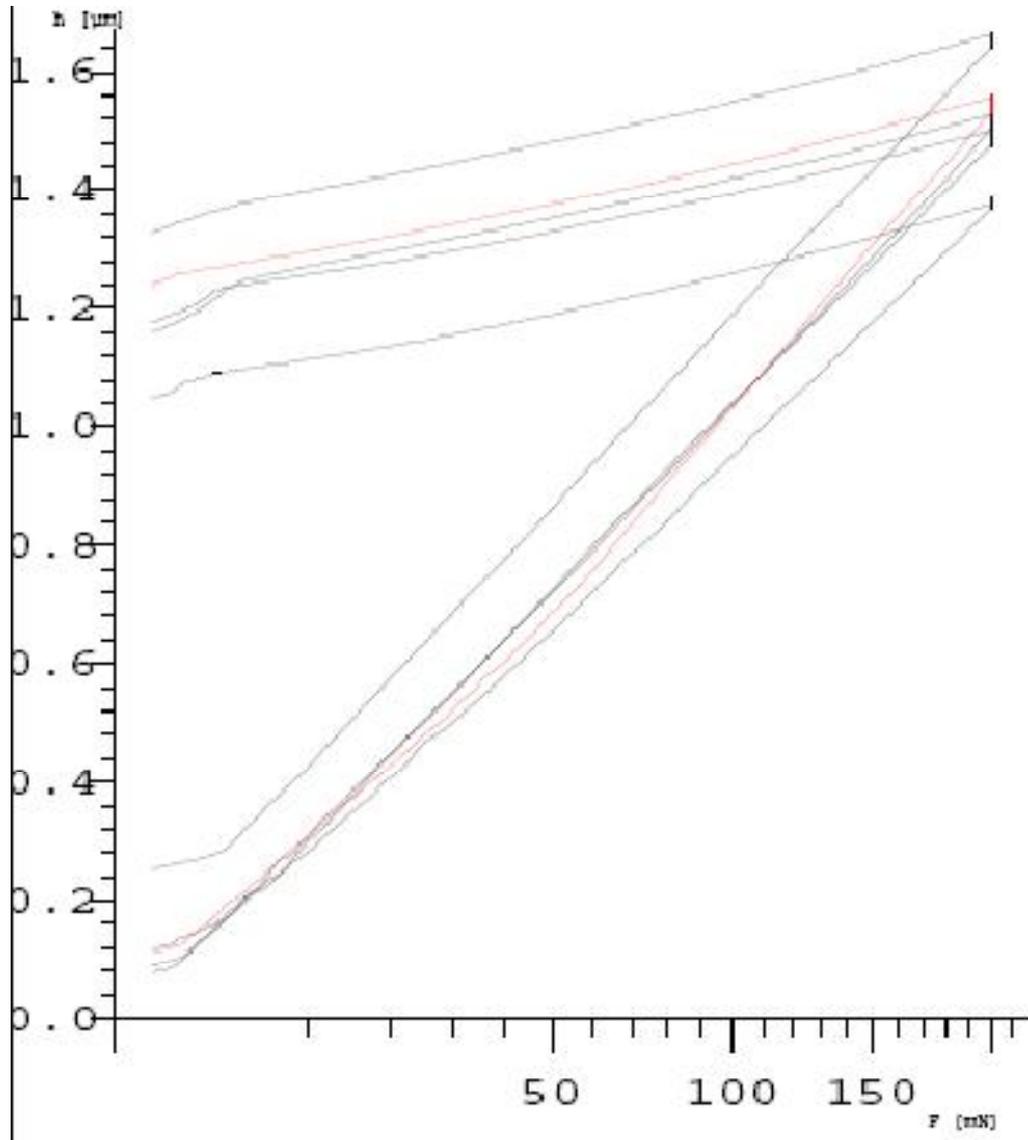
Puntos	1	2	3	4	5
Módulo de Young (Y)	115.4	115.7	116.8	114.4	126.4
Dureza Universal (HU) N/mm ²	2522.9	2591.8	2738.8	2756.1	2732.7

- **Dureza para una carga de 10 gramos-fuerza:**



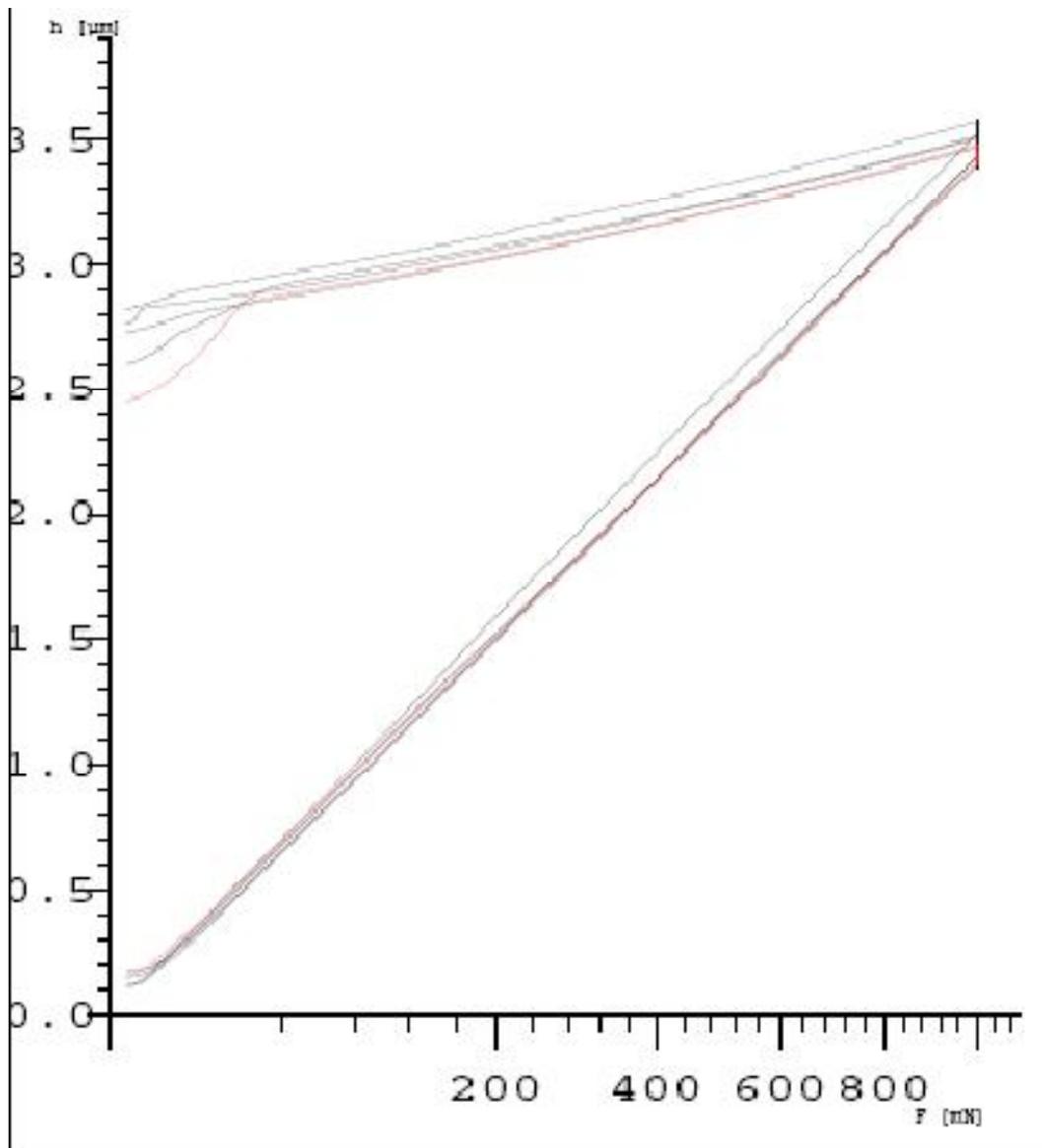
Puntos	1	2	3	4	5
Módulo de Young (Y)	125.7	124.0	122.8	130.4	121.8
Dureza Universal (HU) N/mm ²	2840.6	2864.9	2804.8	2764.9	2891.6

- **Dureza para una carga de 20 gramos/fuerza:**



Puntos	1	2	3	4	5
Módulo de Young (Y)	139.4	129.8	136.2	111.7	123.1
Dureza Universal (HU) N/mm ²	3524.5	2950.5	3056.0	2501.2	2853.2

- **Dureza para una carga de 100 gramos/fuerza:**



Puntos	1	2	3	4	5
Módulo de Young (Y)	124.2	126.9	126.0	128.5	125.5
Dureza Universal (HU) N/mm ²	2869.3	3018.3	3019.6	3082.6	3065.2

Conclusiones Ti-6Al-4V:

Carga (gf)	Recuperación elástica (μm)	Profundidad permanente (μm)
5	0,15	0,5
10	0,25	0,75
20	0,3	0,95
100	0,7	2,7

En los resultados de la tabla se observa como la recuperación elástica aumenta a medida que la carga aplicada es mayor, esto confirma la Ley de elasticidad de Hooke [32], la fuerza es directamente proporcional a la elongación sufrida en el material. (En nuestro caso, para caracterizar el comportamiento real necesitaríamos de ecuaciones más complejas porque tratamos con sólidos elásticos lineales e isótropos)

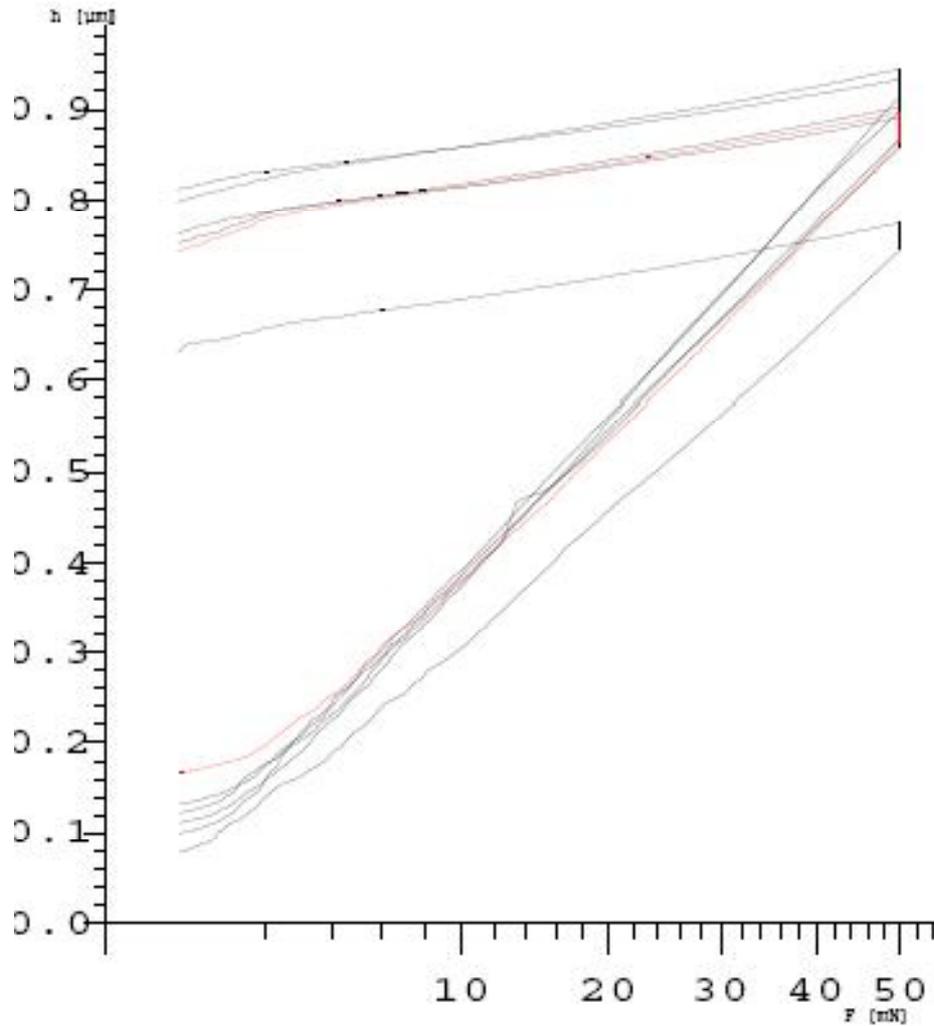
Teniendo en cuenta el modelo bi-capa para el óxido formado sobre la superficie del material, con estos datos de la tabla se puede calcular los espesores de cada capa de óxido.

Para este material, Ti-6Al-4V, cuando la carga aplicada era de 5 gf, el penetrador profundizaba en la capa externa de óxido y hasta cargas mayores (10 gf, 20 gf) no llegaba a la capa interna de óxido. Los resultados sobre los espesores de cada capa nos ofrecen:

- Capa externa de óxido (porosa) tiene un espesor aproximado de 0,55 μm .
- Capa interna de óxido tiene un espesor aproximado de 2 μm .

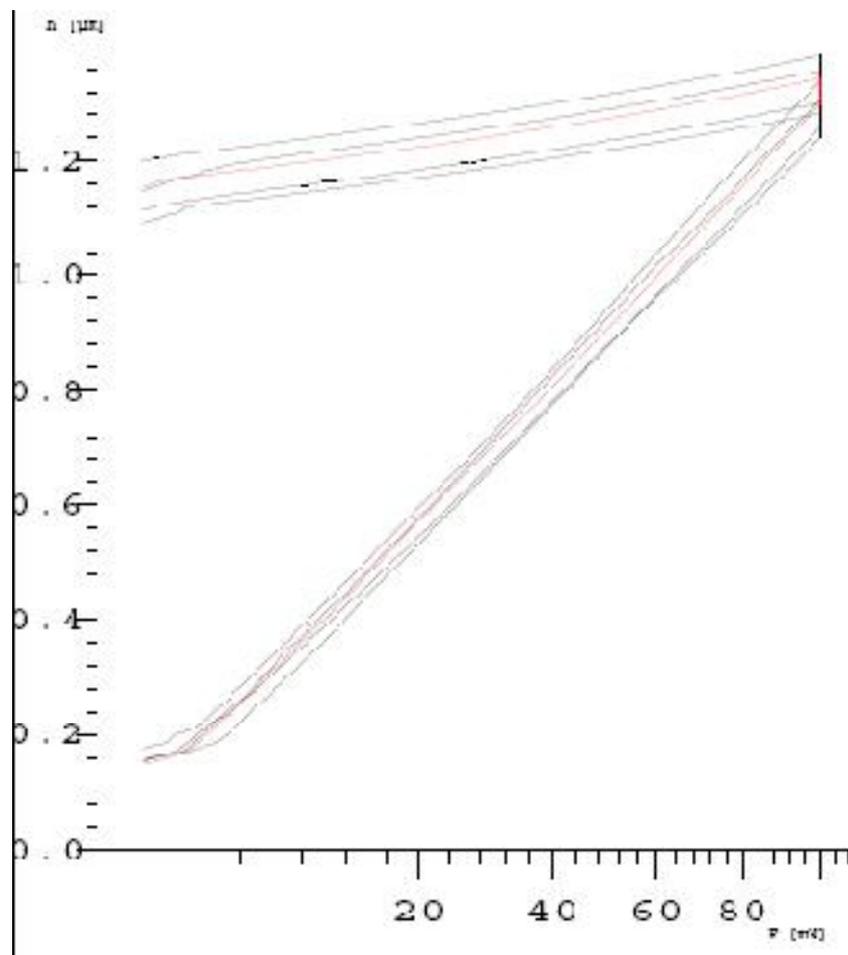
3.2 Resultados obtenidos para Ti-6Al-7Nb (Sin Tratamiento):

- Dureza para una carga de 5 gramos-fuerza:



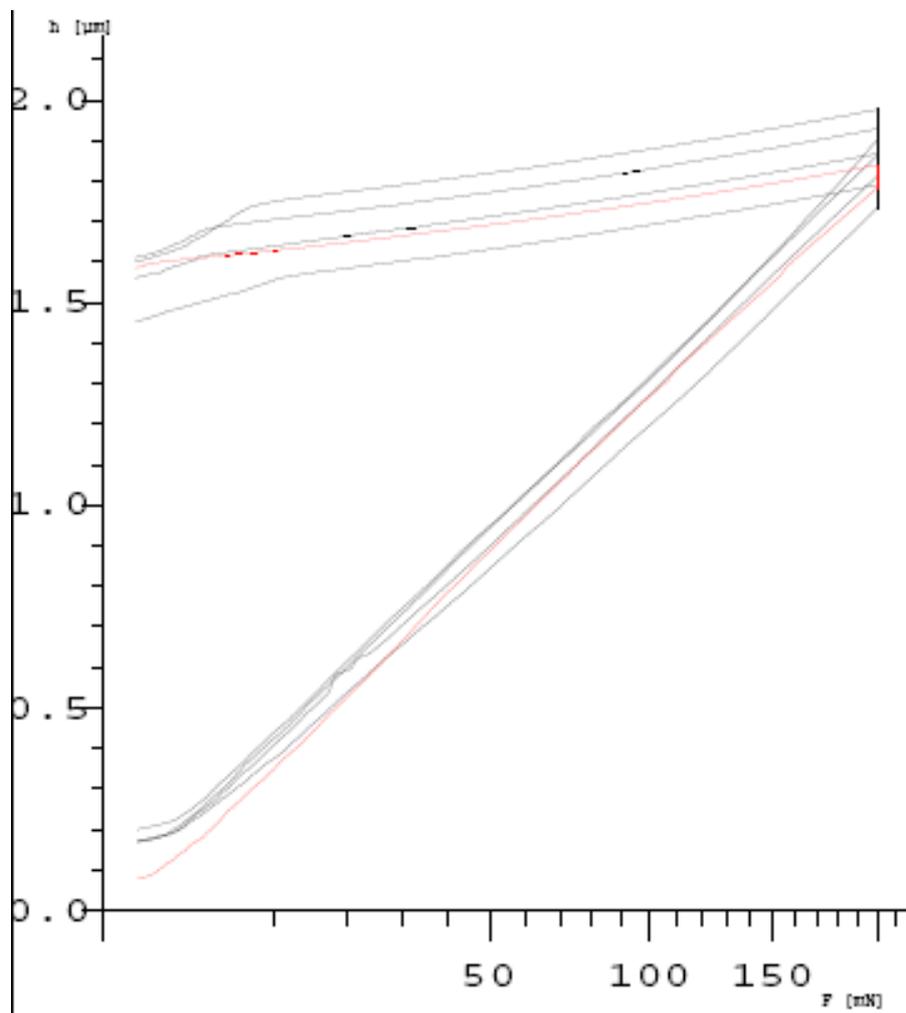
Puntos	1	2	3	4	5
Módulo de Young (Y)	120.8	122.6	111.6	104.6	119.8
Dureza Universal (HU) N/mm ²	1929.7	2100.2	2053.8	1865.3	2068.8

- **Dureza para una carga de 10 gramos/fuerza:**



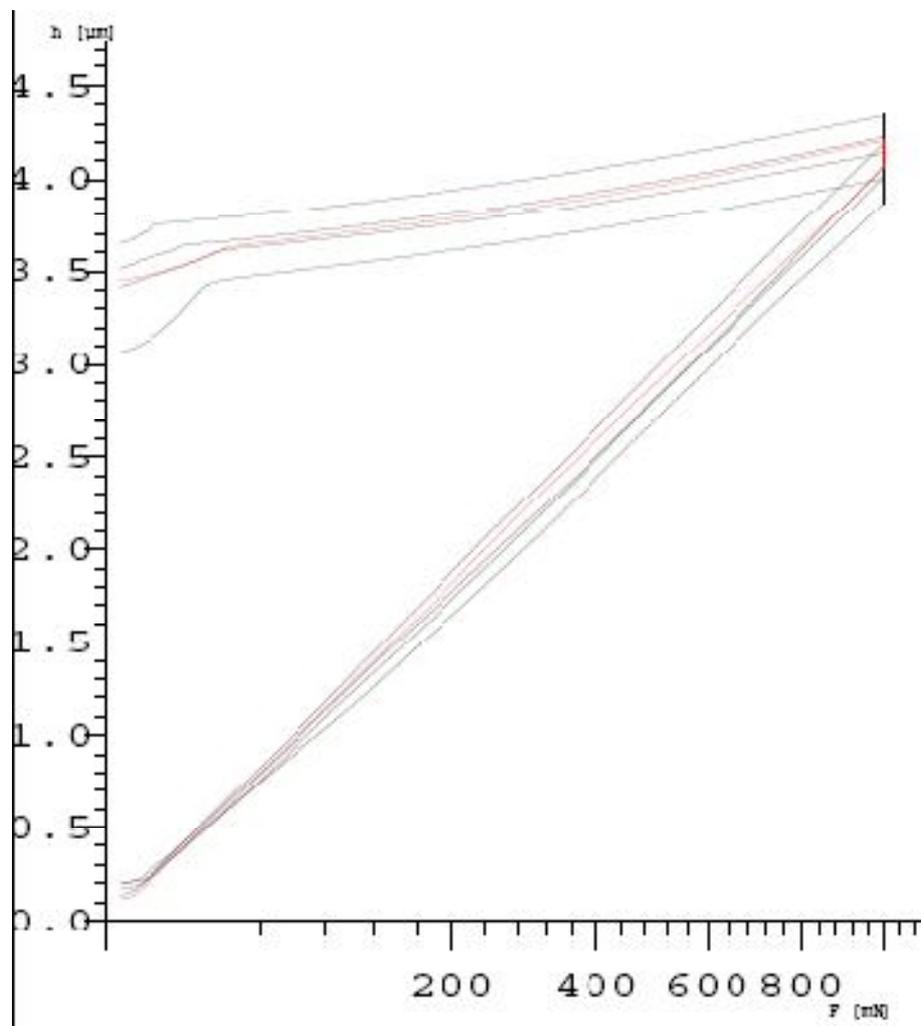
Puntos	1	2	3	4	5
Módulo de Young (Y)	117.8	123.7	107.5	111.8	109.0
Dureza Universal (HU) N/mm ²	2066.2	2120.1	1840.0	1927.7	1947.0

- **Dureza para una carga de 20 gramos/fuerza:**



Puntos	1	2	3	4	5
Módulo de Young (Y)	118.2	114.9	106.3	109.1	121.5
Dureza Universal (HU) N/mm ²	2247.8	2067.5	1885.0	1960.0	2130.9

- **Dureza para una carga de 100 gramos/fuerza:**



Puntos	1	2	3	4	5
Módulo de Young (γ)	105.8	119.1	105.4	116.1	102.5
Dureza Universal (HU) N/mm^2	2030.9	2374.3	2151.7	2213.8	2161.6

Conclusiones Ti-6Al-7Nb:

Carga (gf)	Recuperación elástica (μm)	Profundidad permanente (μm)
5	0,15	0,55
10	0,15	1
20	0,4	1,4
100	0,6	3,6

En los resultados de esta tabla se observa que no difieren mucho respecto los del material anterior. Se ve como la recuperación elástica también aumenta a medida que la carga aplicada es mayor, por lo que se vuelve a confirmar la Ley de Hooke[32].

El cálculo de espesores para este material, Ti-6Al-7Nb, es directo. Hay que destacar respecto al material anterior que la capa de óxido externa en este caso era de un espesor mayor debido a que hasta la carga de 20 gf no penetraba en la zona de óxido interno. Los resultados sobre los espesores de cada capa nos ofrecen:

- Capa externa de óxido (porosa) tiene un espesor aproximado de 1 μm .
- Capa interna de óxido tiene un espesor aproximado de 2,5 μm .

4- RESULTADOS ESTUDIO CORROSIÓN (Voltimetría Cíclica)

Para cada probeta ensayada se determina su voltimetría cíclica para comparar los resultados. Para ello se realiza un barrido de potenciales de -0,5 V a 3V y de 3V a -0,5V. Los potenciales negativos hacen que la probeta actúe como cátodo y no se corroa, mientras que los positivos hacen que la probeta actúe como ánodo y se puede ver a que potencial se produce la corrosión.

En la *figura 4.1*, se observa un ejemplo de cómo es una gráfica correspondiente a una aleación de titanio. Las flechas indican el camino que ha seguido la curva durante el ensayo. La curva ha vuelto al potencial de partida (-1V) pasando por debajo de la primera curva. Eso permite saber que la probeta no se ha corroído durante el ensayo. Se puede explicar por el hecho de que a un mismo potencial, E, la densidad de corriente de la ida es superior a la densidad de corriente de la vuelta y no se produce ciclo de histéresis (no hay corrosión por picadura)

Si la pieza estuviera corroída, tendríamos para un mismo potencial E, una densidad de corriente de vuelta superior al de la ida (caso contrario). Eso representaría a una probeta degradada durante el primer ensayo, dibujando la tangente a la curva cuando cambia la pendiente se obtendría el potencial de corrosión por picadura.

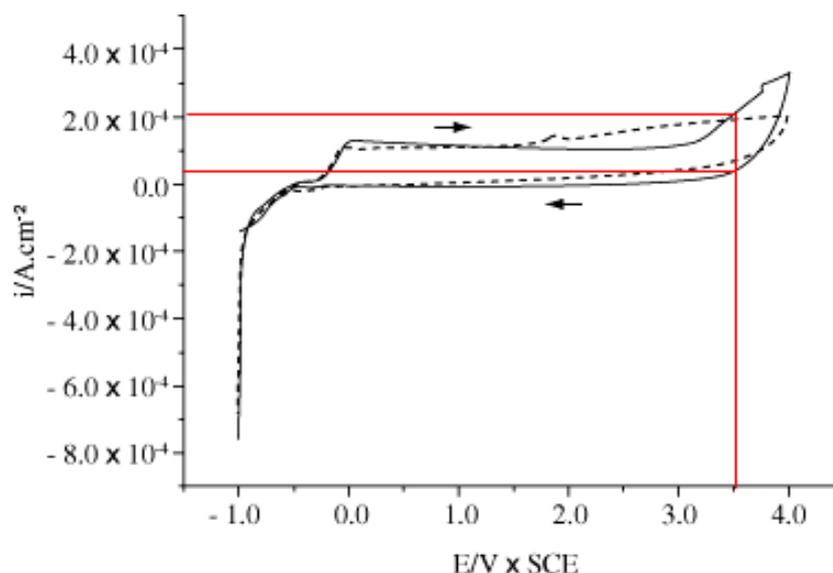


Figura 4.1 Gráfica de una voltimetría cíclica en Ti-6Al-4V sumergida en ácido cítrico.

En la figura se puede observar como a partir de 1.25 V vs SCE, la corriente empieza a aumentar. Así como se ha acometido anteriormente, este aumento de corriente no se debe a un proceso de corrosión por picadura sino a la descarga de oxígeno (O_2) sobre la superficie de la probeta. (En la superficie de la muestra aparecen pequeñas burbujas de gas).

Los principales problemas que pueden surgir a la hora de sacar curvas en la voltametría es que tengan bastante ruido de fondo, dando lugar a picos inesperados en la gráfica que hacen que no se pueda precisar con exactitud ni sacar con la validez suficiente unos resultados efectivos.

En la *figura 4.2*, representada abajo y correspondiente a un barrido realizado sobre las probetas de Ti-6Al-7Nb se observa que a partir de 2.5V aparecen interferencias y picos que estropean los resultados.

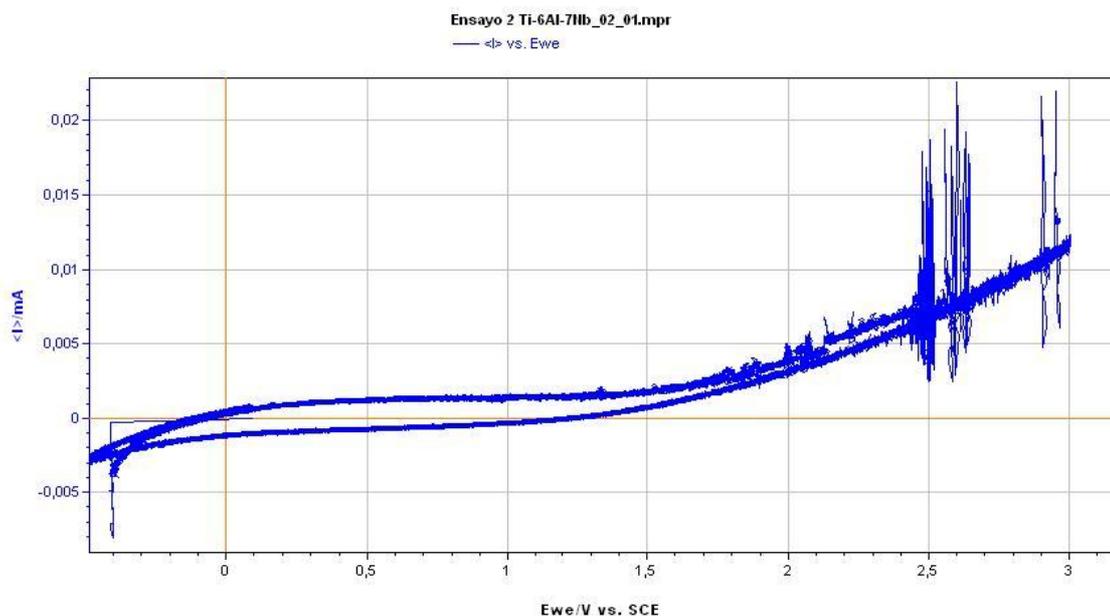
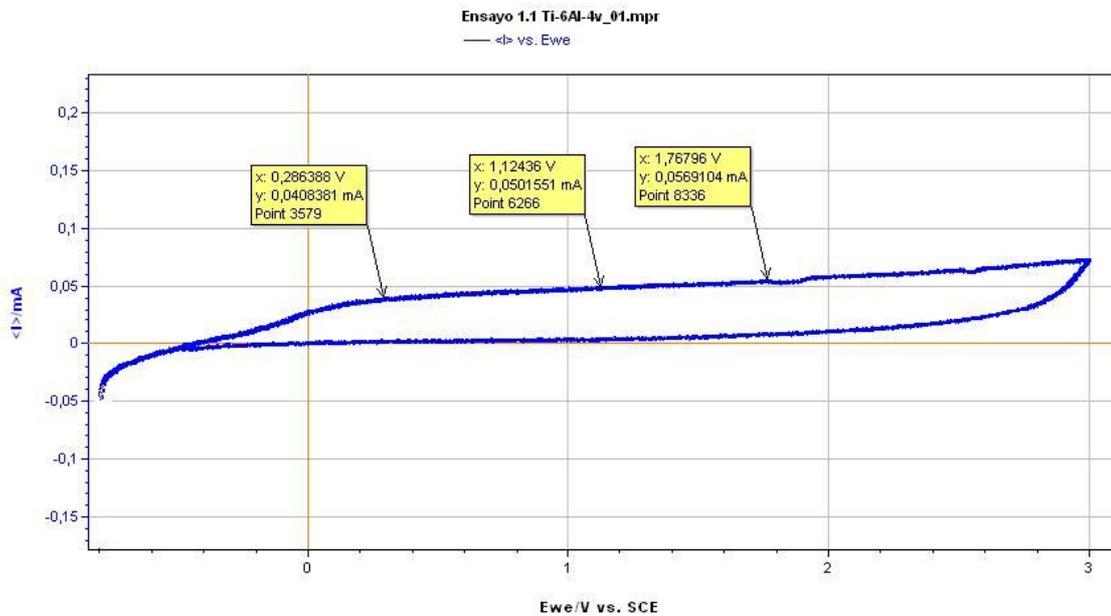
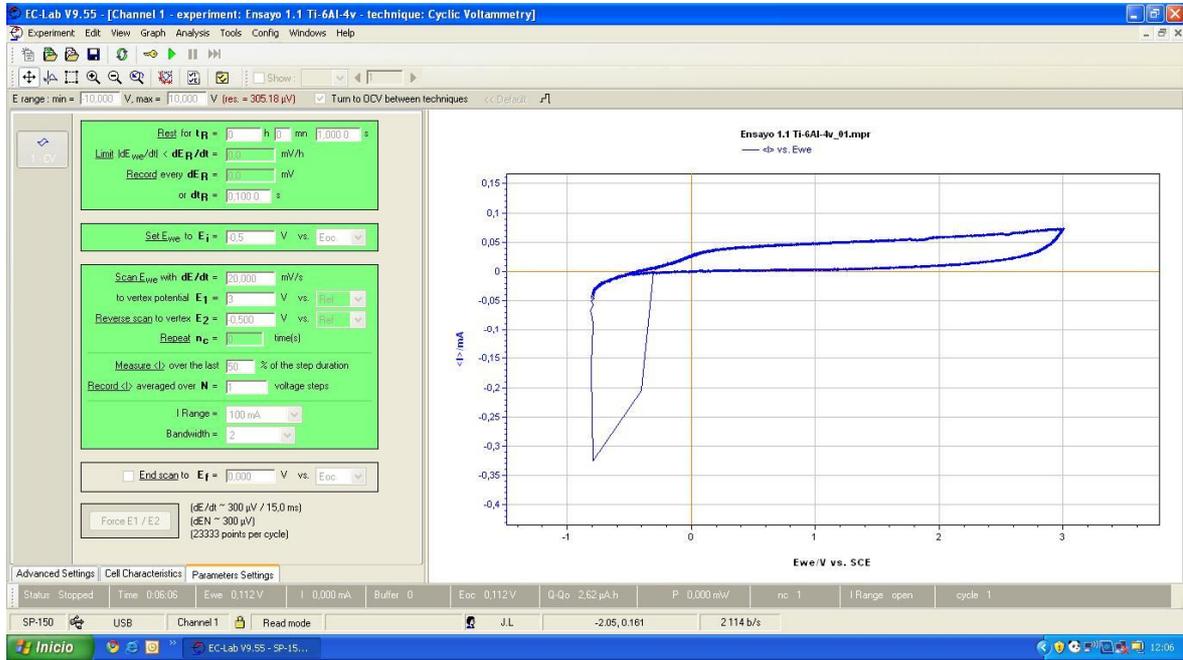
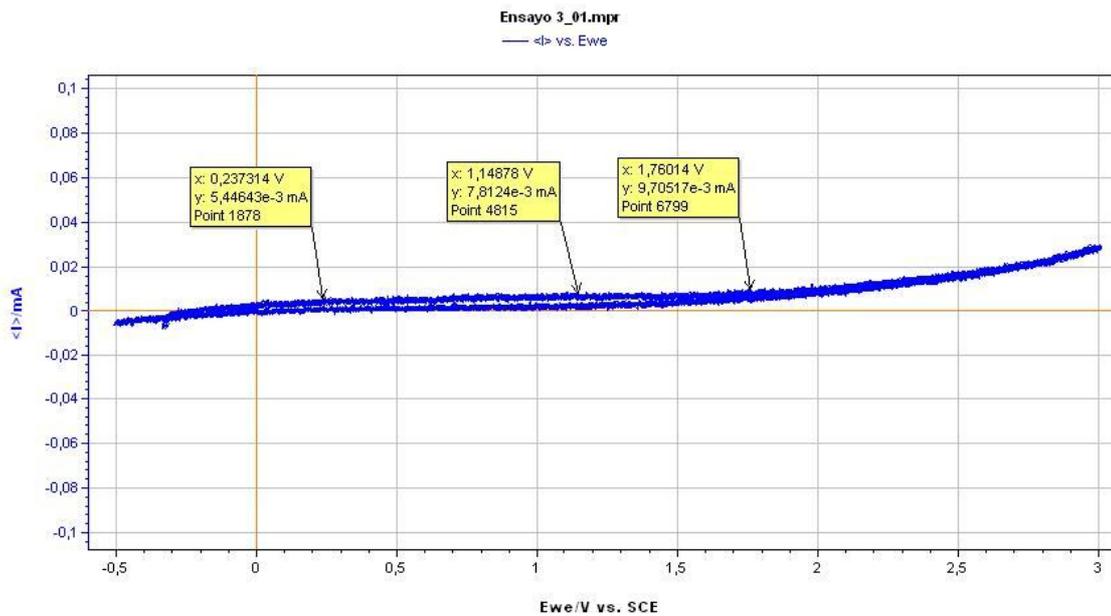
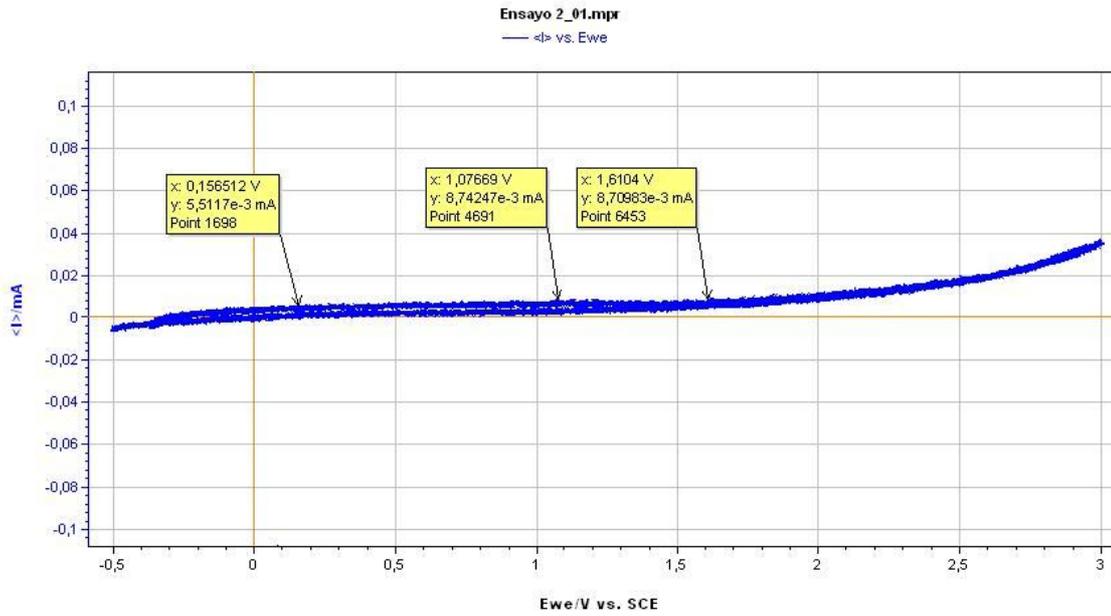


Figura 4.2 Gráfica con ruido tomada tras un ensayo de corrosión en una muestra de Ti-6Al-7Nb

4.1 Resultados obtenidos para Ti-6Al-4V (Sin Tratamiento):



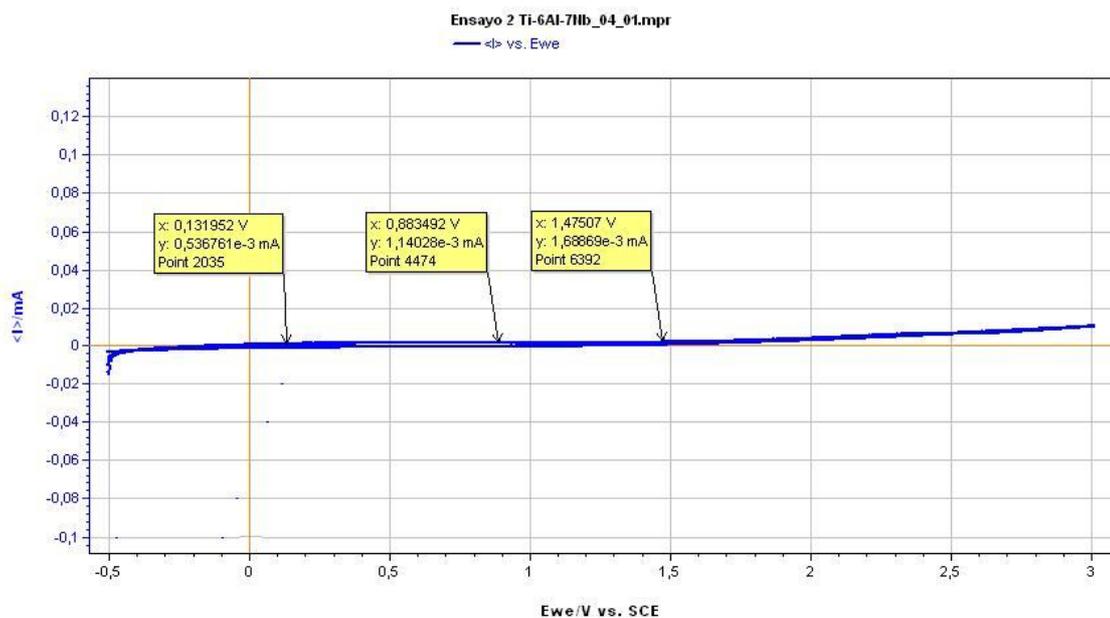
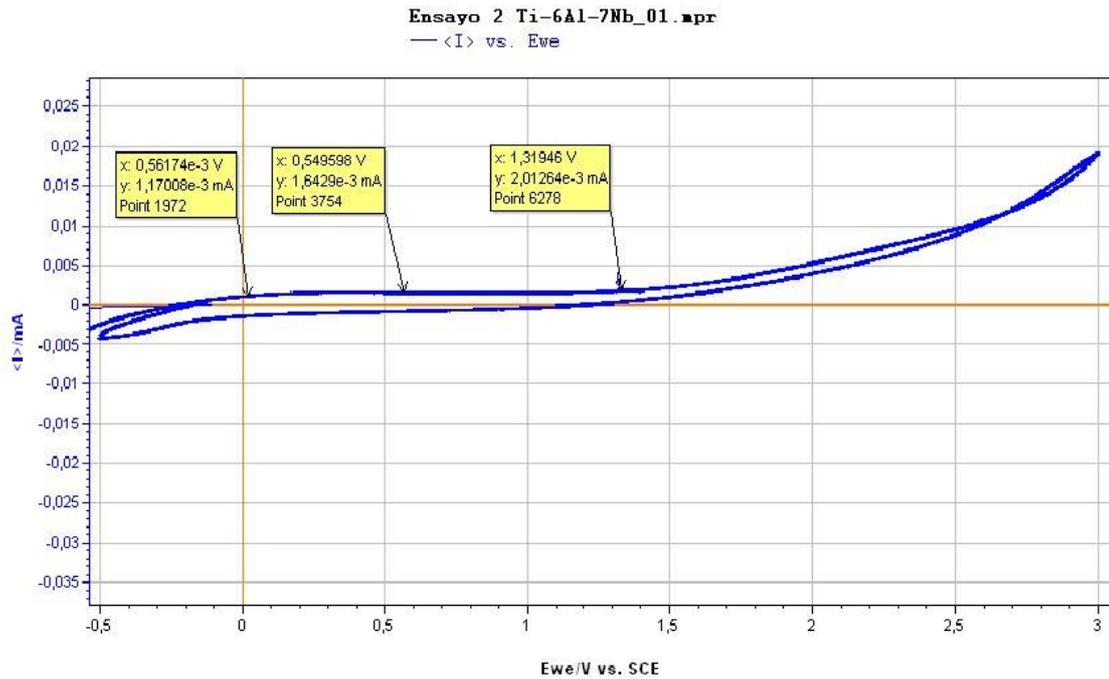


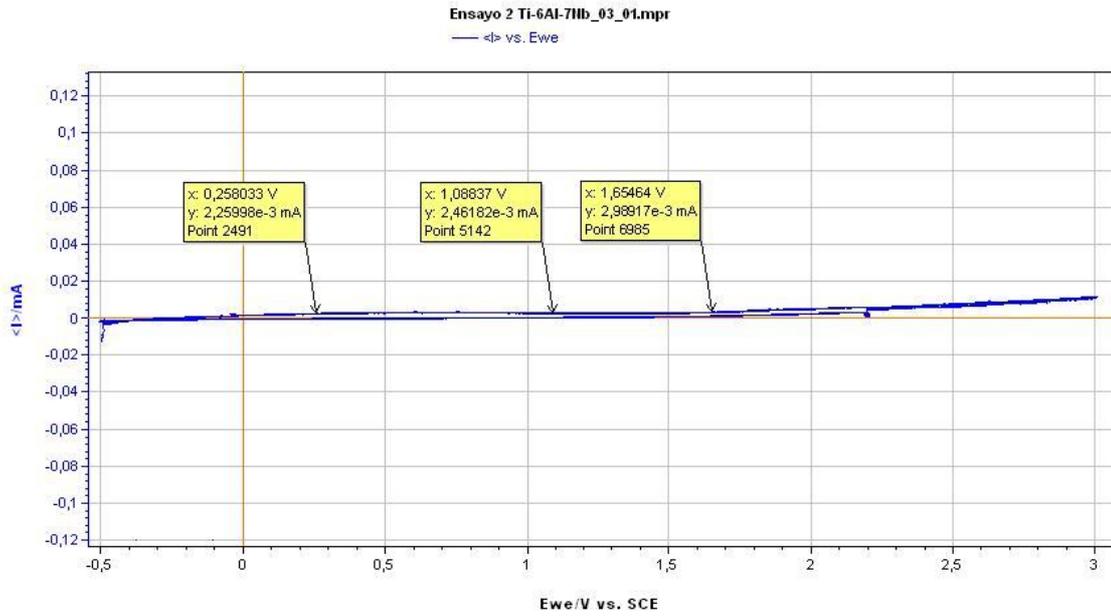
Conclusiones Ti-6Al-4V:

En las gráficas de voltimetría cíclica se pueden observar como a partir de 1.5V vs SCE la corriente empieza a aumentar. Todo parece indicar que la corrosión por picadura no se produce en el metal sino en el oxígeno de la superficie de este. En la práctica también se observaban las pequeñas burbujas de oxígeno en la cápsula de corrosión cuando se aplicaba corriente en el potenciostato.

Esto se puede resumir en una buena resistencia a la corrosión por parte del material Ti-6Al-4V que es la finalidad principal del material utilizado, puesto que para aplicaciones biomédicas hay que tratar con materiales biocompatibles con buena resistencia a la corrosión.

4.2 Resultados obtenidos para Ti-6Al-7Nb (Sin Tratamiento):



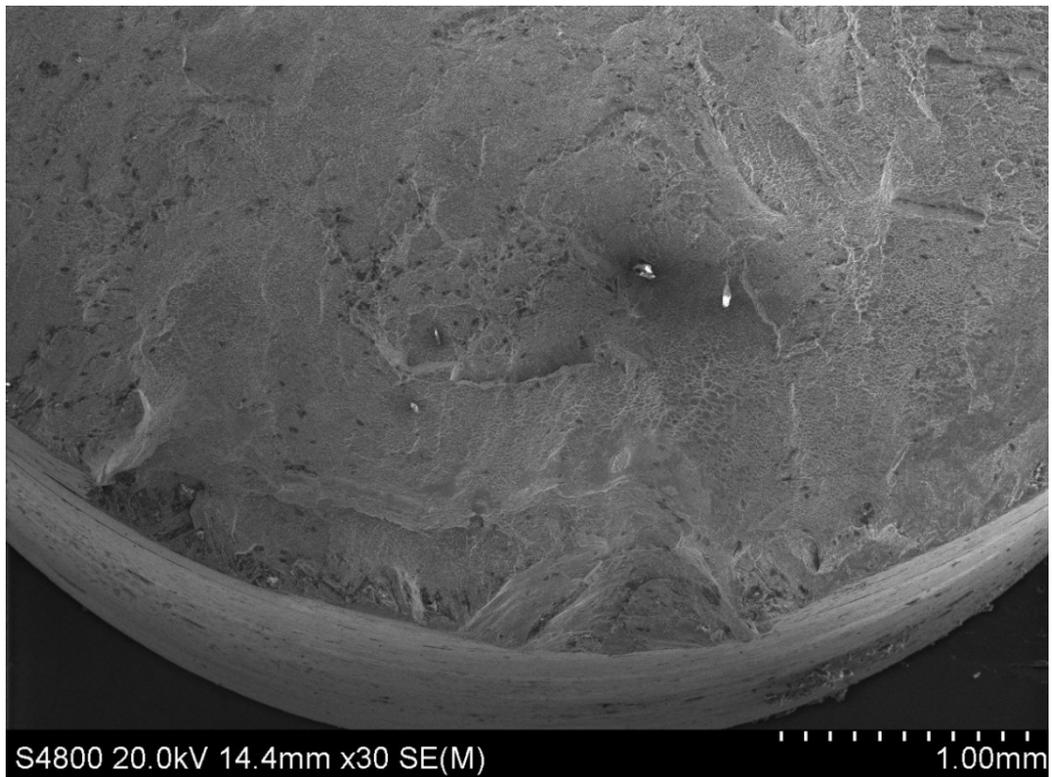
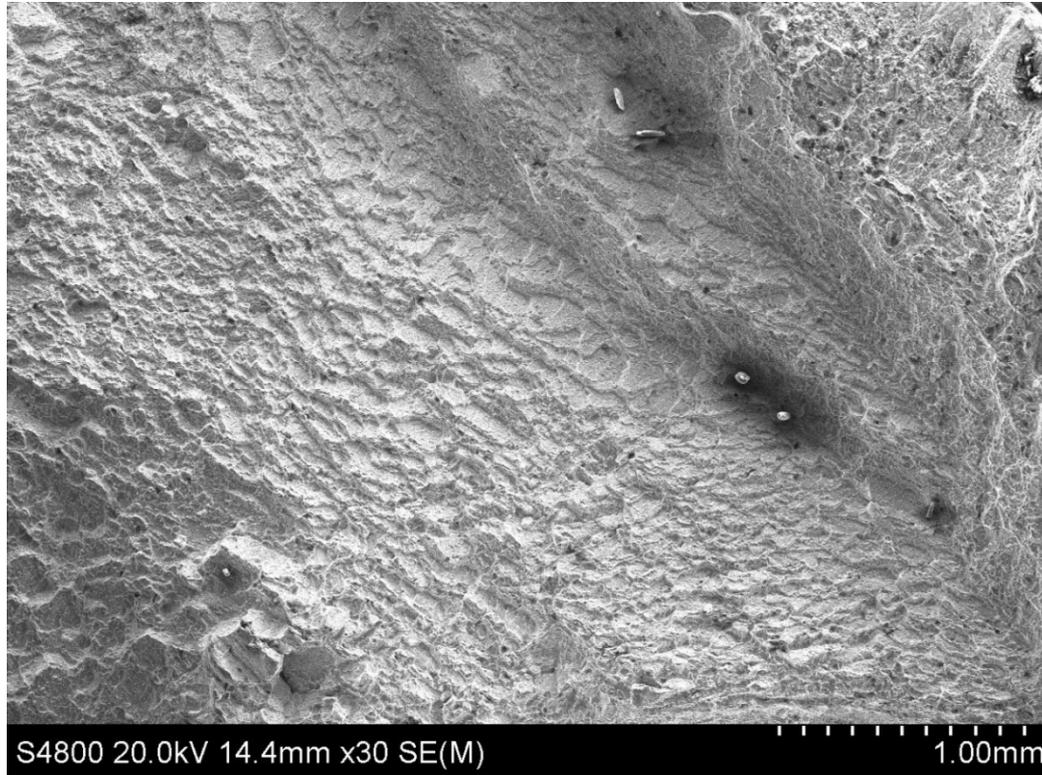


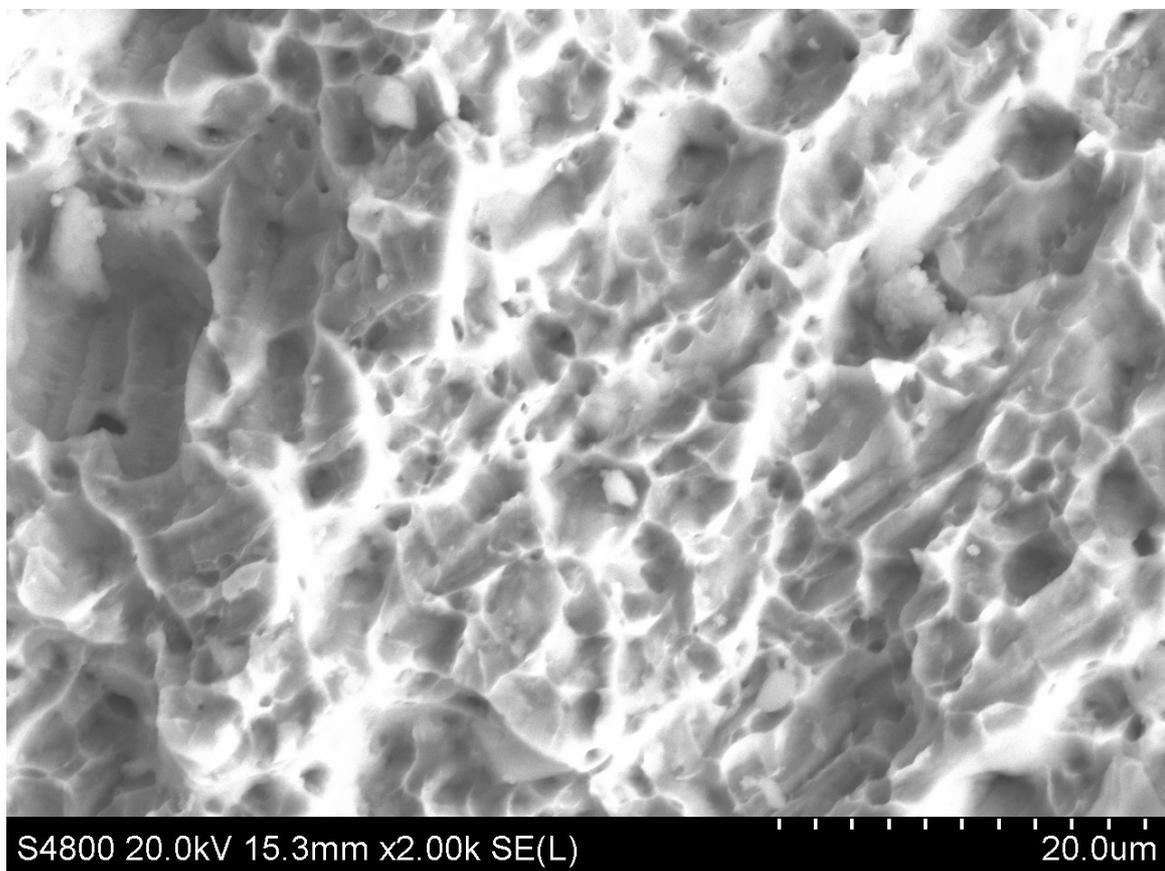
Conclusiones Ti-6Al-7Nb:

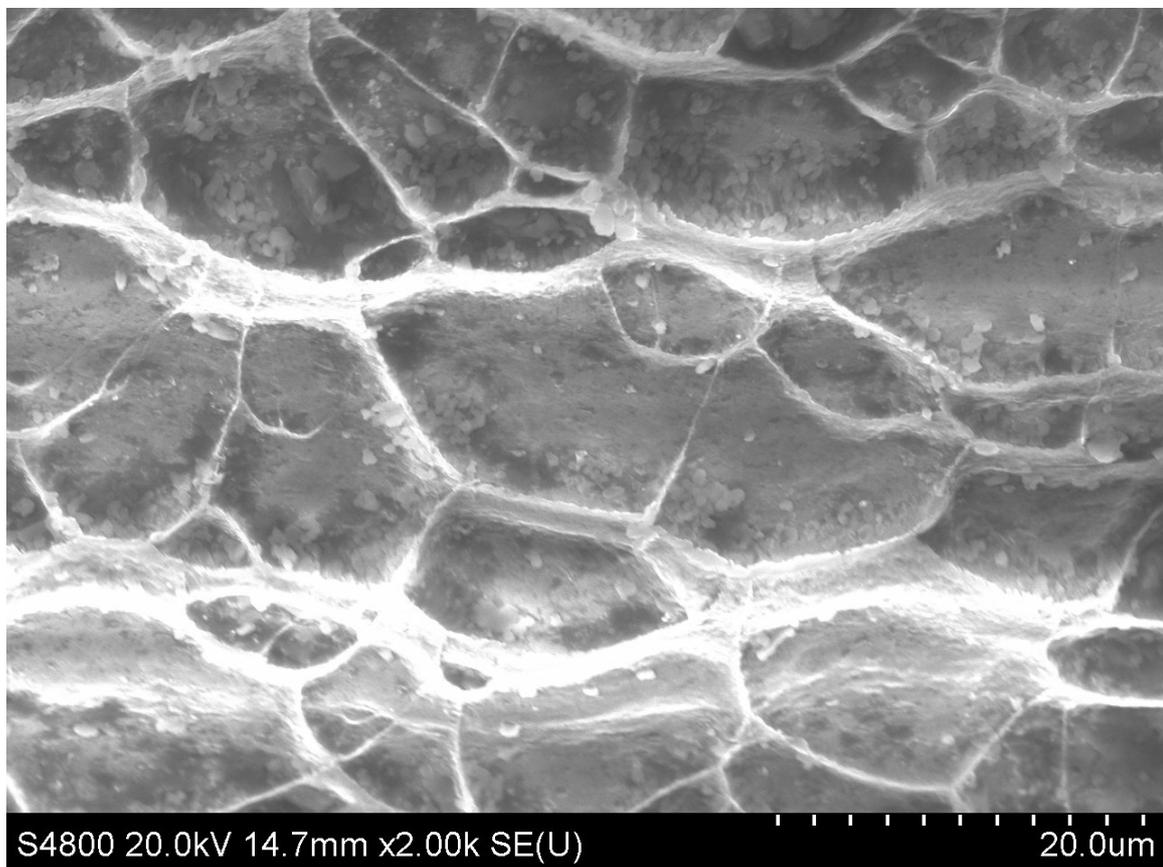
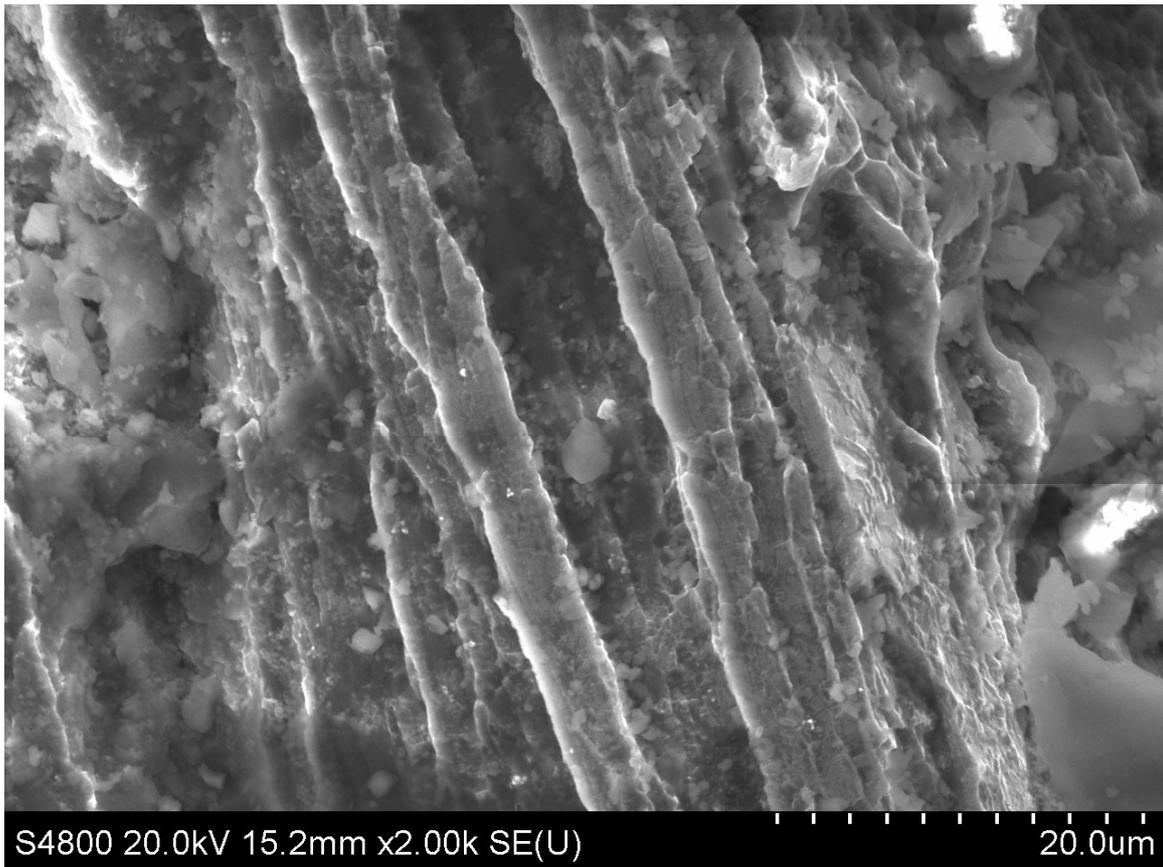
En este caso la descarga de oxígeno tiene lugar a valores de potencial muy parecidos a los de la muestra anterior, en este caso se podía aproxima a unos valores de 1.3 V vs SCE cuando la corriente empieza aumentar. Esto demuestra que el Ti-6Al-7Nb también ofrece una buena resistencia frente a la corrosión.

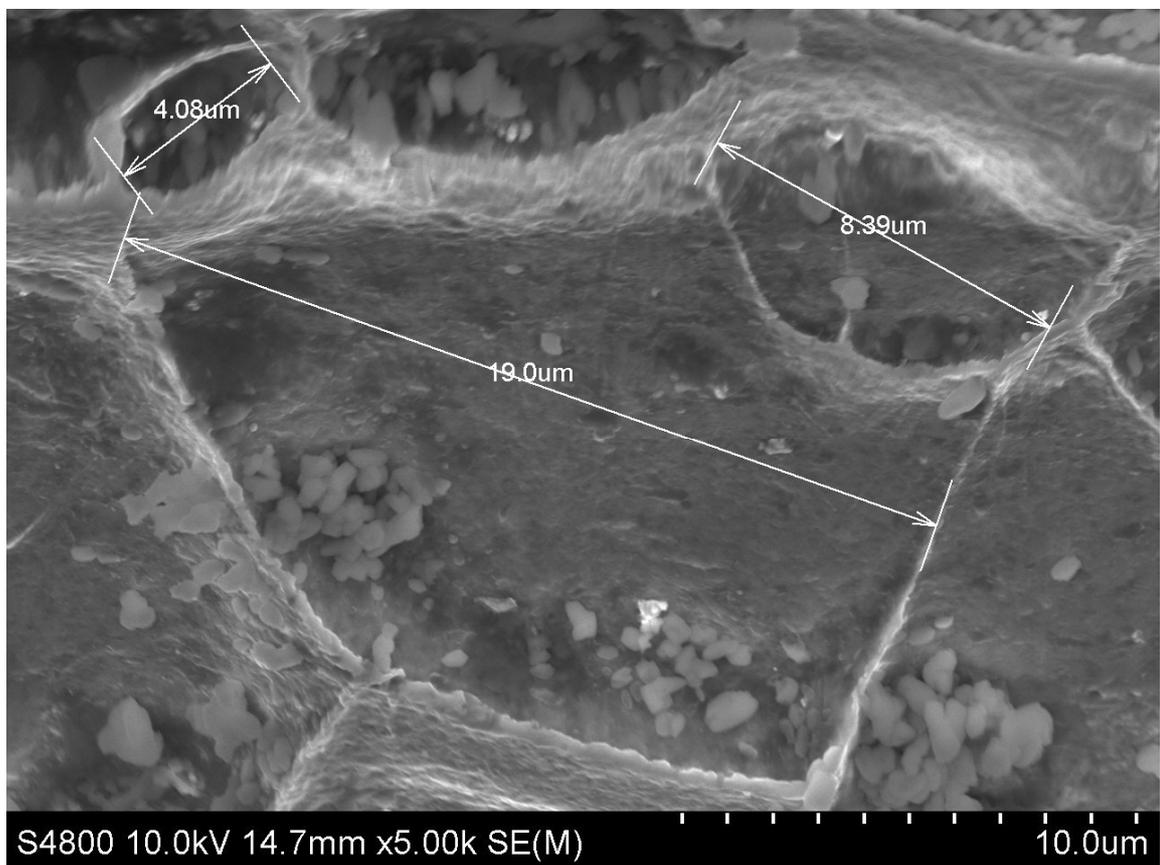
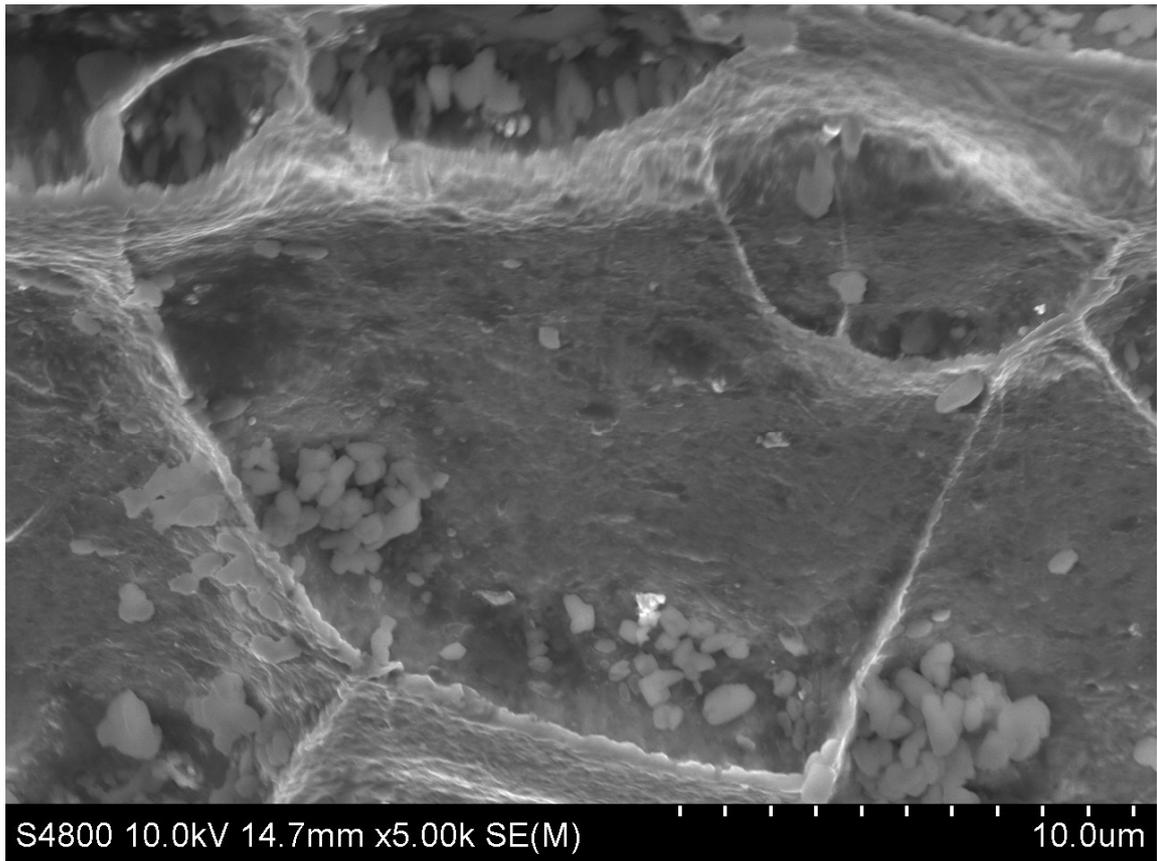
5- RESULTADOS ENSAYO SEM (MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO)

Ti-4Al-7Nb (Sin Tratamiento):









CAPITULO III

-RESULTADOS OBTENIDOS-

ENSAYOS IN VIVO



CAPÍTULO. III- ENSAYOS IN VIVO

1) ENSAYO EDX MUESTRAS IN VIVO (DIFRACCIÓN DE RAYOS X)

5.1- Ti-6Al-7Nb (Sin Pulir):

5.2 - Ti-6Al-7Nb (Punta):

5.3- Ti-6Al-7Nb (Tornillo-Hueso):

5.3- Ti-6Al-7Nb (Pulida-Punta)

2) ENSAYO ABSORCIÓN ATÓMICA

Ti-6Al-7Nb

1) ENSAYO EDX MUESTRAS IN VIVO (DIFRACCIÓN DE RAYOS X)

Las muestras utilizadas para la realización de estos ensayos “in vivo” fueron injertadas en diferentes cerdos para poder investigar posteriormente su adaptación al cuerpo, osteointegración así como la posible existencia de toxicidad de la muestras en el hueso.

Tras permanecer el tiempo correspondiente a cada estudio en el hueso del animal, las muestras fueron tratadas en el laboratorio y sometidas a los diferentes ensayos necesarios para comprobar su perfecta biocompatibilidad. Para la realización de mi estudio, la mayoría de los ensayos fueron realizados con muestras “inertes” de material, sin haber sido sometidas a un estudio “in vivo”.

Como se ha comprobado en los resultados aportados anteriormente y tras observar que los materiales tienen un comportamiento apto para su utilización como prótesis, se utilizaron muestras del mismo material, Ti-6Al-7Nb, para ensayos “in vivo”. Los resultados aportados por este ensayo EDX nos mostrarán la posible contaminación en la interfase hueso-prótesis y prótesis-tejido. Así se podrá determinar el grado de toxicidad que pudiera darse tras implantarlo en el cuerpo humano.

1.1 Ti-6Al-7Nb (Sin Pulir):

La *Figura 1.1* pertenece a una radiografía de la parte del cuerpo donde el animal tenía el implante, se observa perfectamente la parte correspondiente al hueso y la de placa-tornillo.



Figura 1.1 Radiografía del implante

En la *Figura 1.2* se observa una imagen ampliada de lo que sería una muestra de hueso-tejido. Esta será sometida a un ensayo de difracción por rayos X comprobando la composición del material en diferentes zonas. En este caso se puede observar perfectamente en la imagen dos partes bien diferenciadas, una zona lisa que pudiera corresponder a la parte de tejido y una parte más abrupta que parece haber sido arrancada dejando al descubierto ciertas protuberancias pertenecientes a una formación ósea.

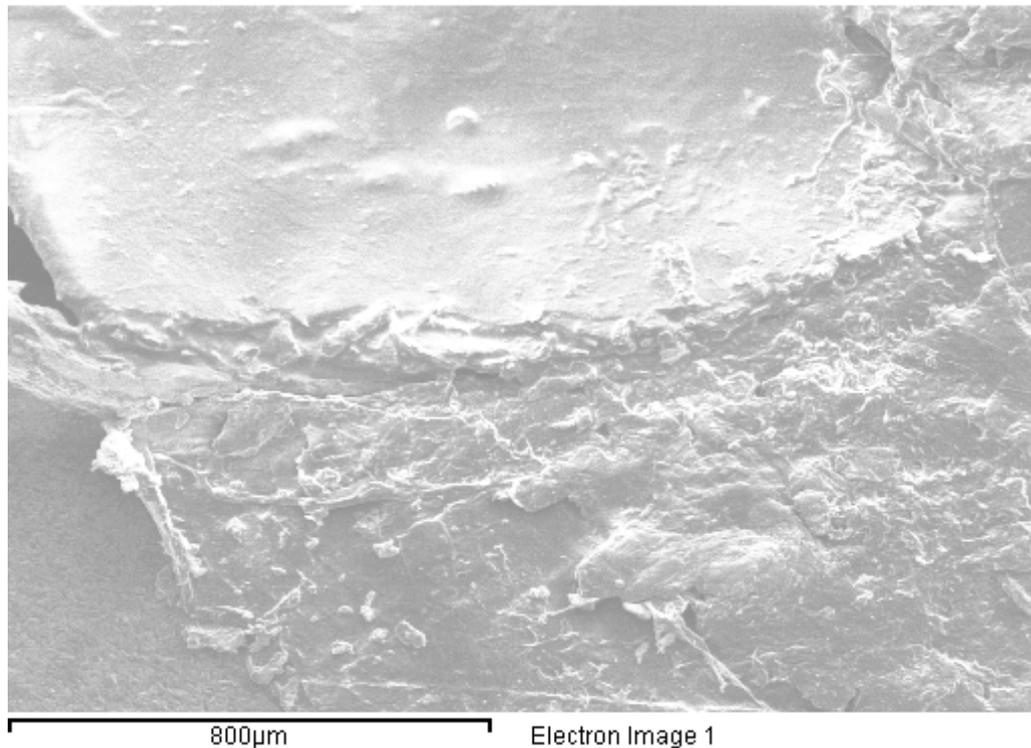
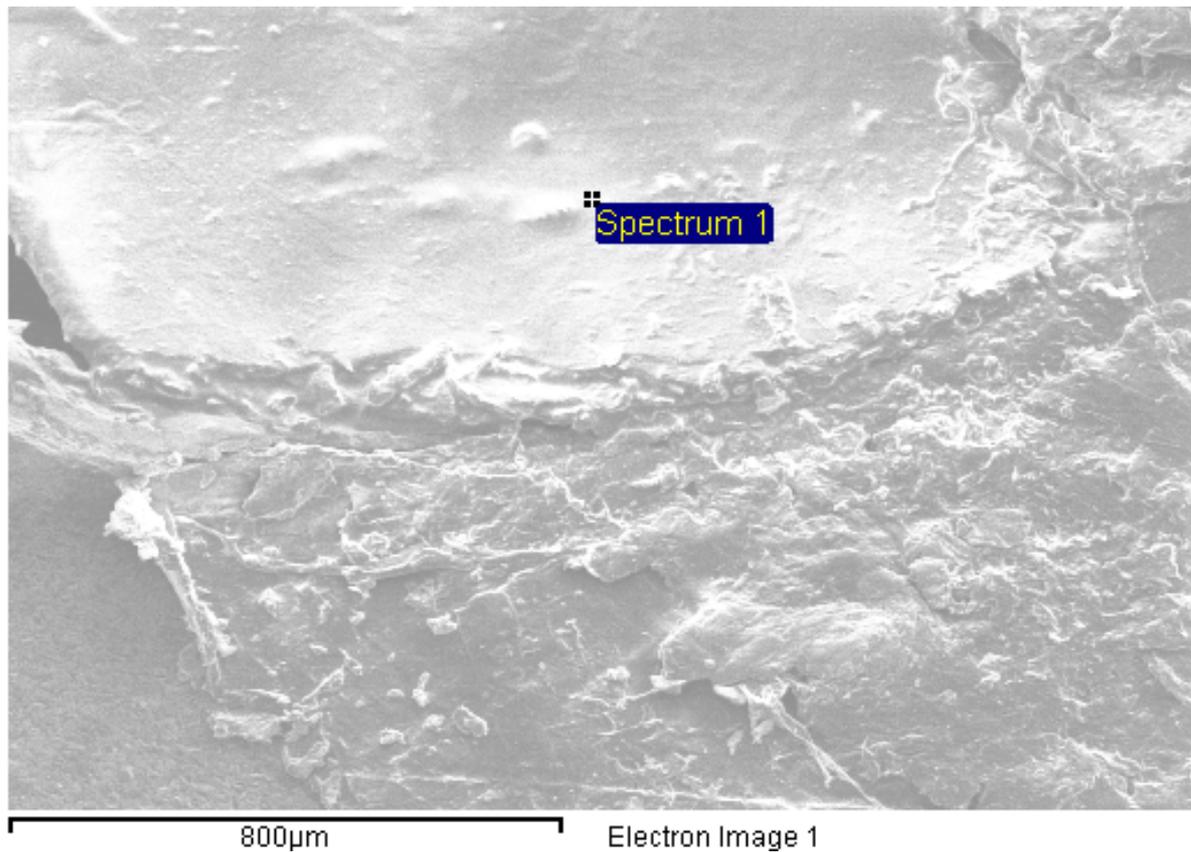


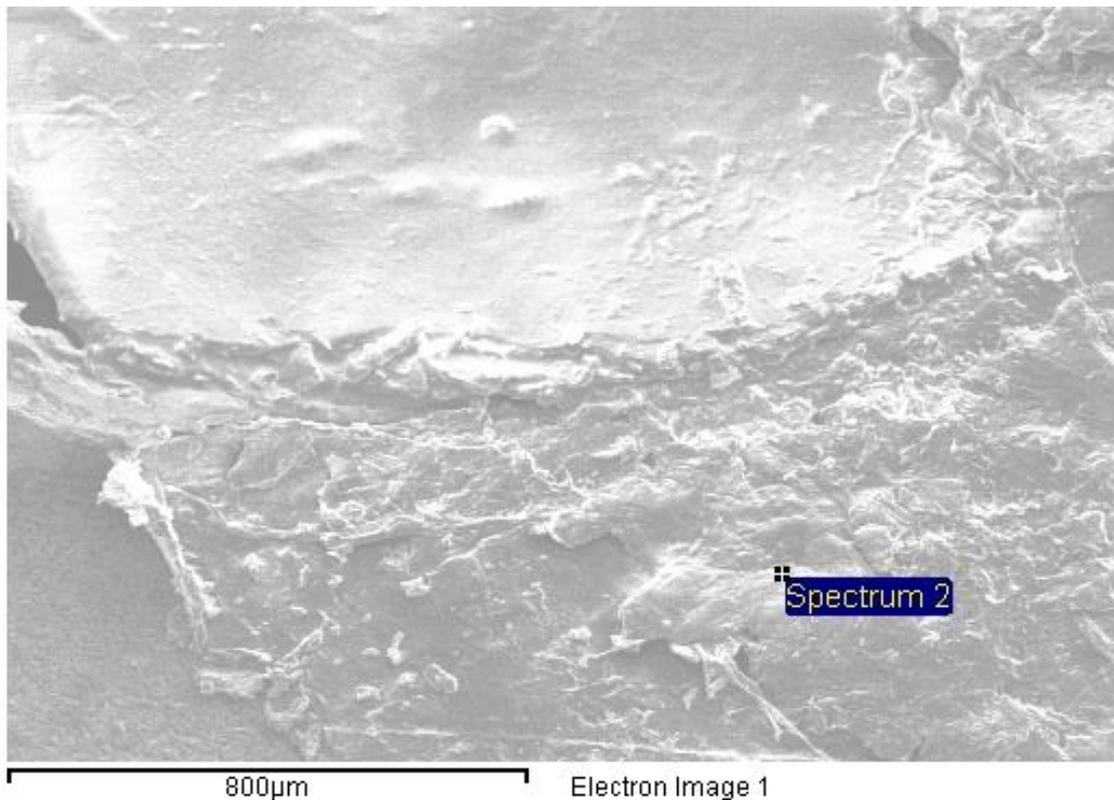
Figura 1.2 Fotografía ampliada mediante un ensayo de EDX

Los estudios correspondientes a la composición expuestos a continuación nos mostrarán si realmente las dos partes que se observan en la *Figura 1.2* corresponden realmente a la parte del hueso y la parte de tejido.



Element	Weight %	Atomic %
C K	77.55	82.92
O K	20.50	16.45
P K	0.00	0.00
Ca K	1.96	0.63
Totals	100.00	

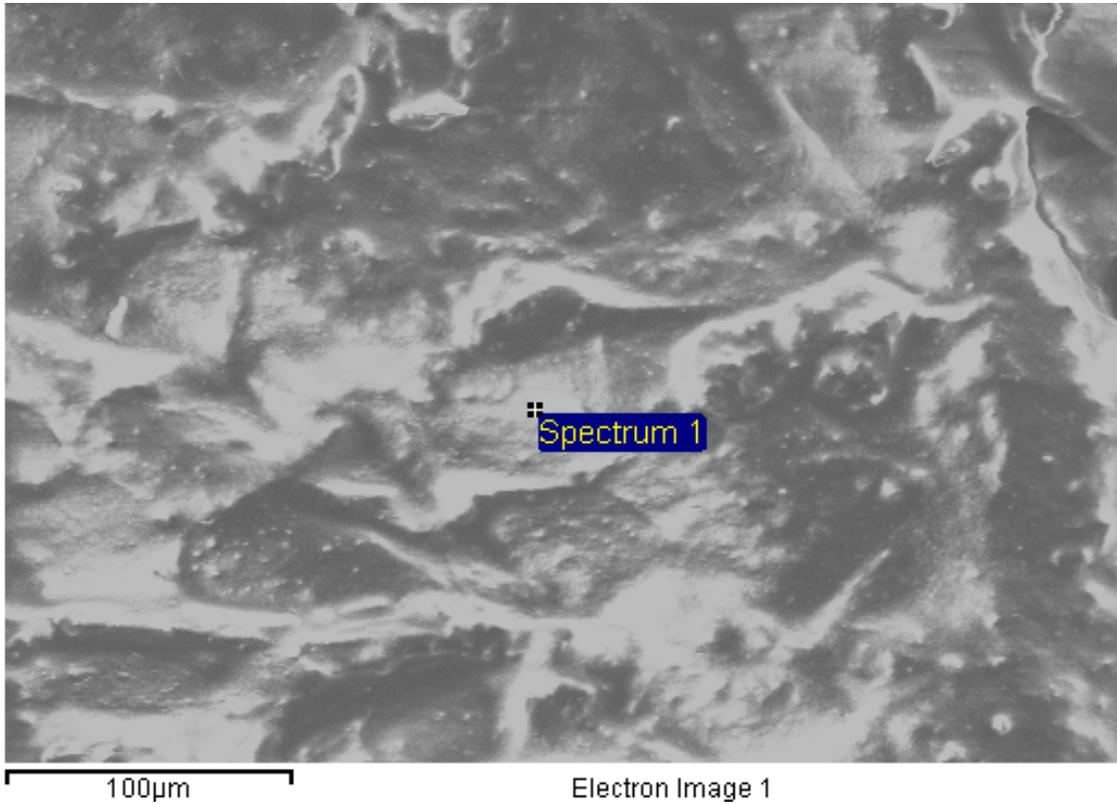
En el punto analizado (Spectrum 1), la técnica utilizada nos permite identificar perfectamente la presencia de un tejido blanco (Composición de carbono y oxígeno) sin formación de hueso. Como se puede ver en los resultados, no existe ninguna formación ósea, los valores de fósforo y calcio son insignificantes o nulos.



Element	Weight %	Atomic %
C K	30.85	42.97
O K	42.62	44.56
Na K	1.35	0.98
P K	7.93	4.28
Ca K	17.25	7.20
Totals	100.00	

En el punto analizado (Spectrum 2) en esta imagen se observa una serie de protuberancias sobre la superficie. Los resultados obtenidos, determinan una composición química que identifica la presencia de calcio (Ca) y de fósforo (P). Para identificar la fase mineral de hidroxiapatita del hueso se necesita aplicar una ecuación para tener una referencia.

En nuestro caso la proporción ($17.25/7.93=2.17$) está dentro de los valores admitidos lo que identifica la formación ósea en el punto analizado. La presencia de carbono y oxígeno es algo normal por ser los elementos principales de estructuras orgánicas.



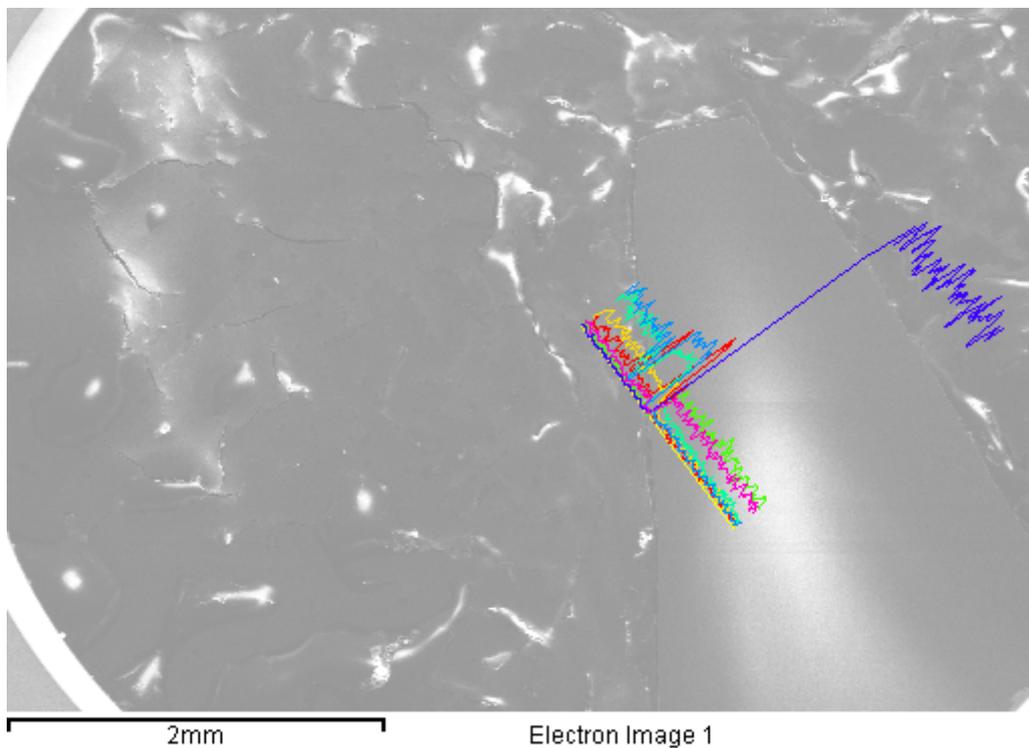
Element	Weight %	Atomic %
C K	55.56	66.33
O K	32.96	29.54
P K	0.19	0.09
Ca K	11.29	4.04
Totals	100.00	

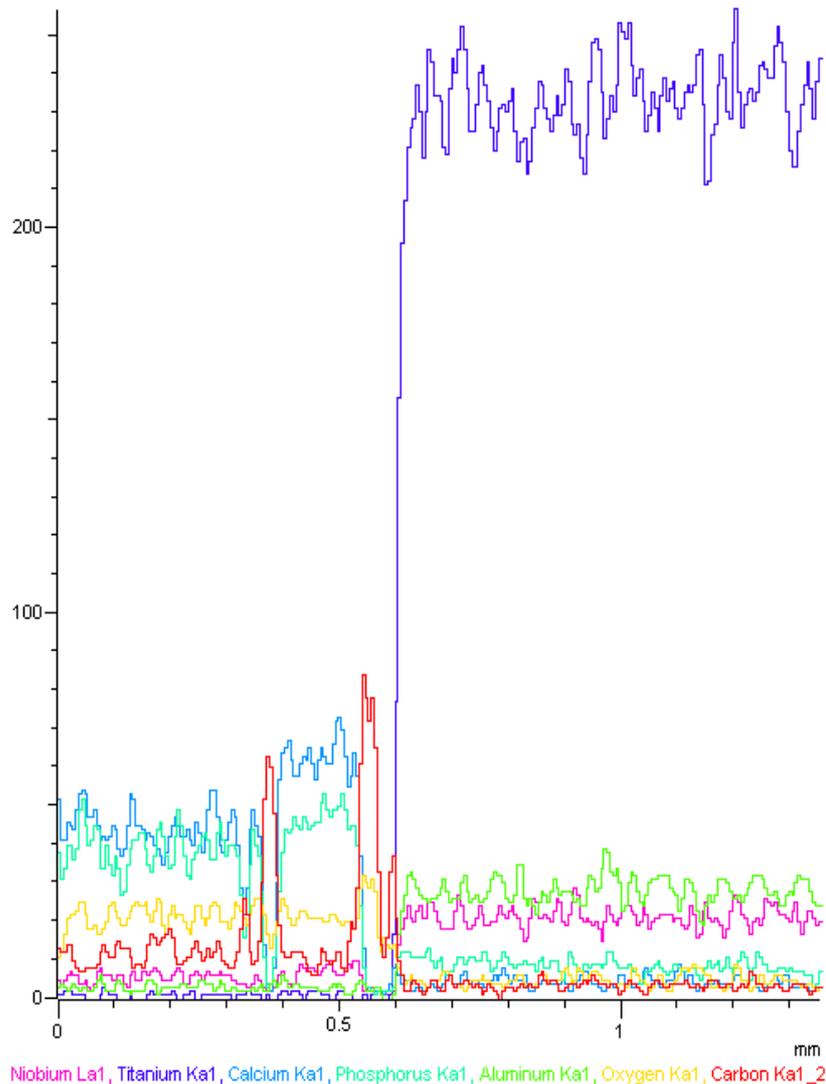
En este punto con una imagen más ampliada que las anteriores también se observa unas proporciones de calcio/fósforo que entran dentro de los valores admitidos para tratarlo como formación ósea ($11.29/0.19=38.93$). Este punto entonces pertenece a la parte mineral del hueso lo que demuestra una buena oseoinducción del material.

1.2 Ti-6Al-7Nb (Pulida en punta):

Barrido en punta:

En esta imagen se analiza una de las muestras pulidas de Ti-6Al-7Nb. Se pueden diferenciar perfectamente dos partes que corresponden a la zona metálica del implante y a la zona correspondiente al hueso y tejido orgánico. Los resultados se analizan mediante un barrido de 1.5 mm, este análisis recoge puntos de la parte ósea, de la interfase hueso-metal y del metal. Es importante examinar con detenimiento la interfase por si existe contaminación del metal en la estructura ósea-orgánica.





En este gráfico, que corresponde al barrido realizado en la muestra, se determina la proporción de cada microelemento en la zona donde se encuentra. Hay que diferenciar tres partes para poder realizar el análisis:

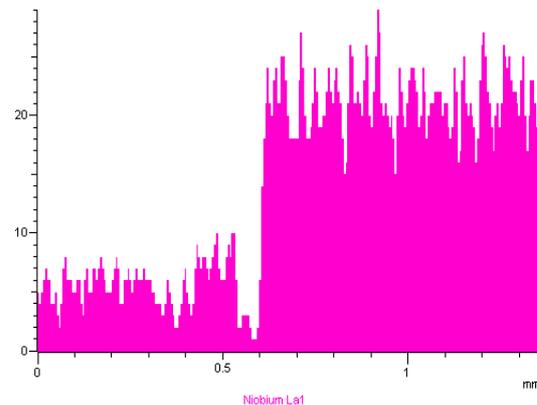
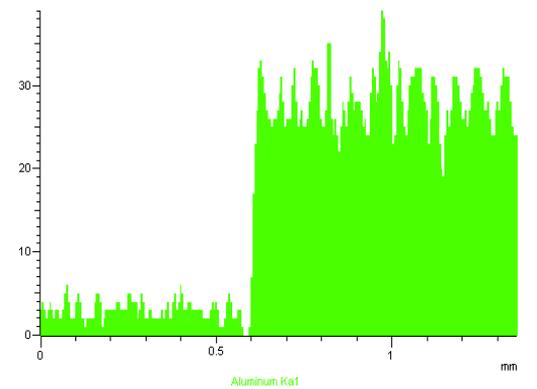
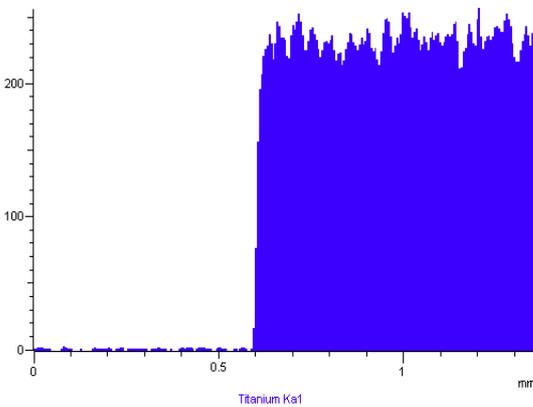
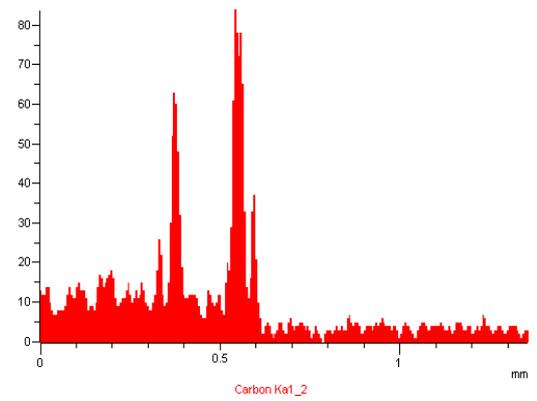
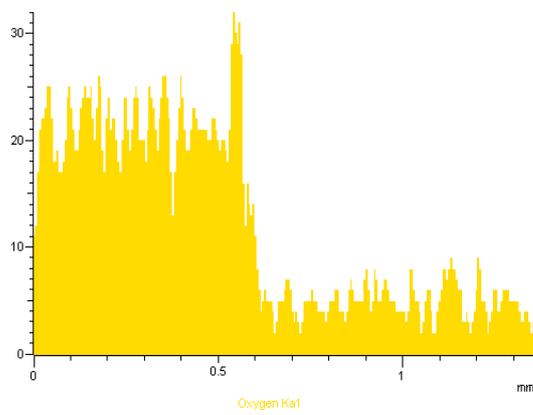
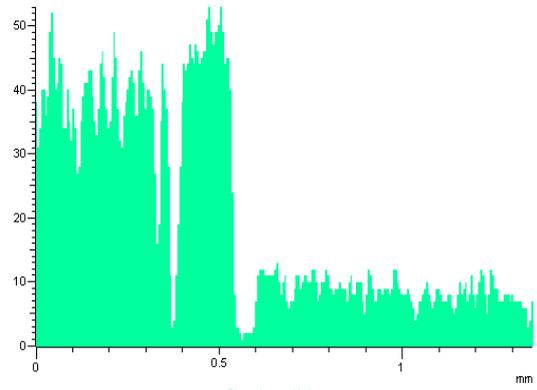
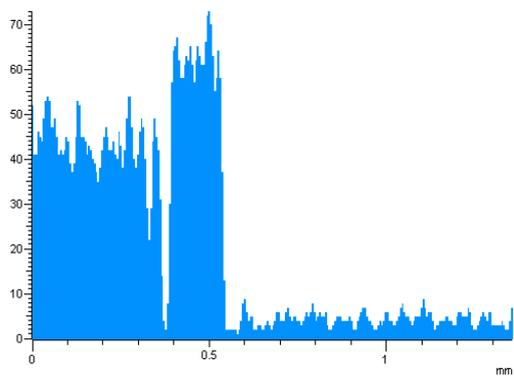
Zona 1: (0 mm-0.5 mm) Formación ósea

Zona 2: (0.5 mm-0.6 mm) Interfase

Zona 3: (0.6 mm- 1.4 mm) Implante metálico

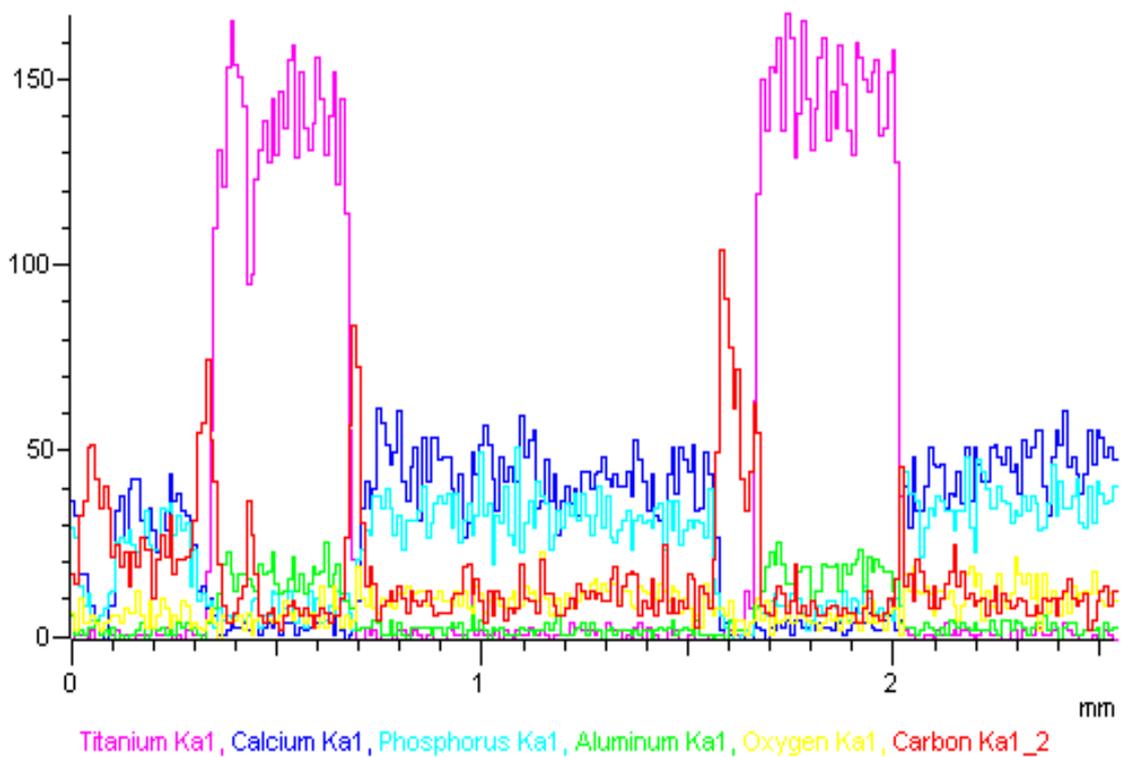
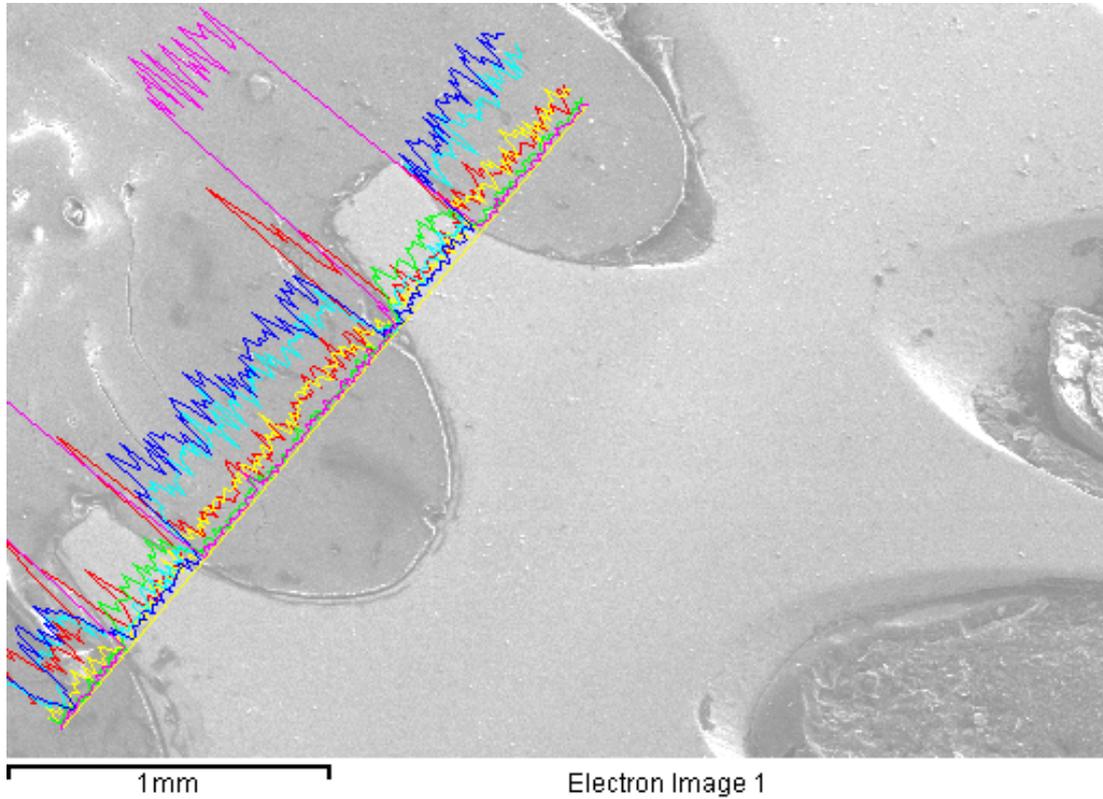
Se puede ver tras examinar la gráfica que los valores son correctos. En la *Zona 1*, perteneciente a la formación ósea, la composición es principalmente calcio, fósforo, oxígeno y carbono. La *Zona 2* de la interfase hueso-metal contiene en su mayor parte carbono y oxígeno y la última zona, parte metálica, está formada por titanio, aluminio y niobio como corresponde.

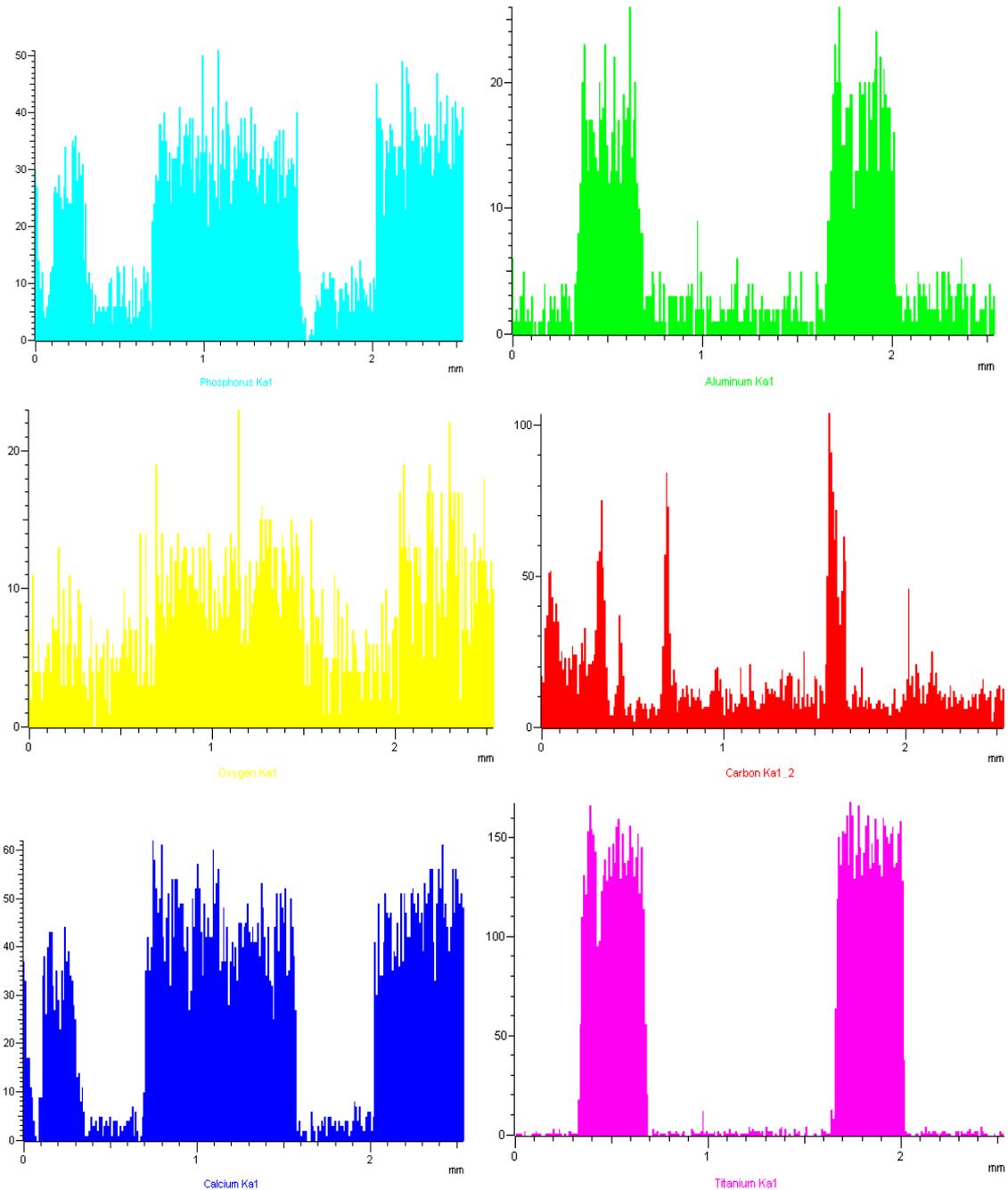
Los gráficos que se presentan a continuación ofrecen información individual de los diferentes elementos que constituyen el barrido.



1.3 Ti-6Al-7Nb (Pulida Tornillo-Hueso):

Barrido tornillo y hueso:

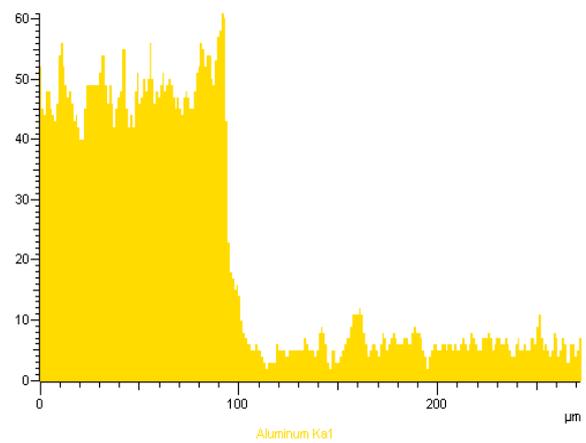
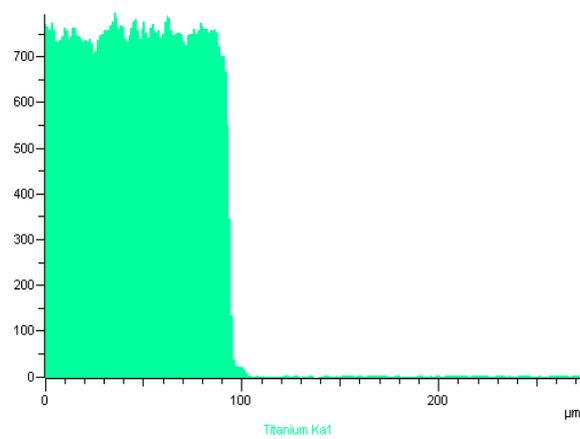
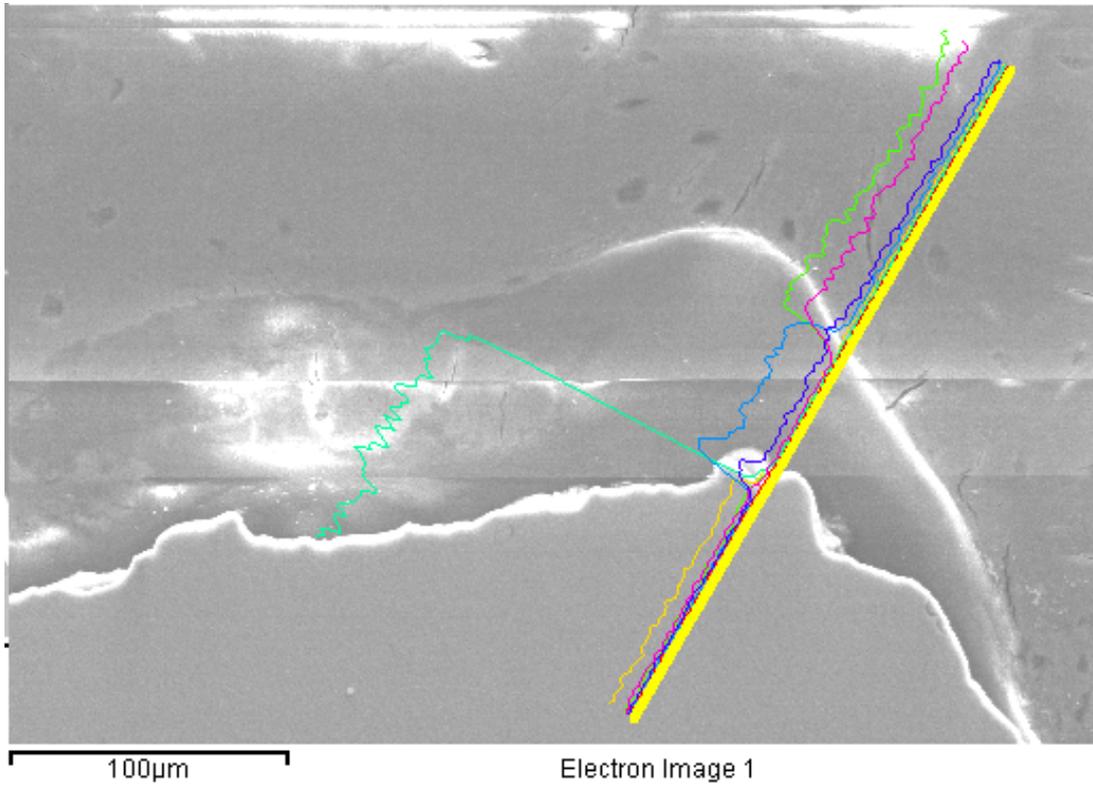


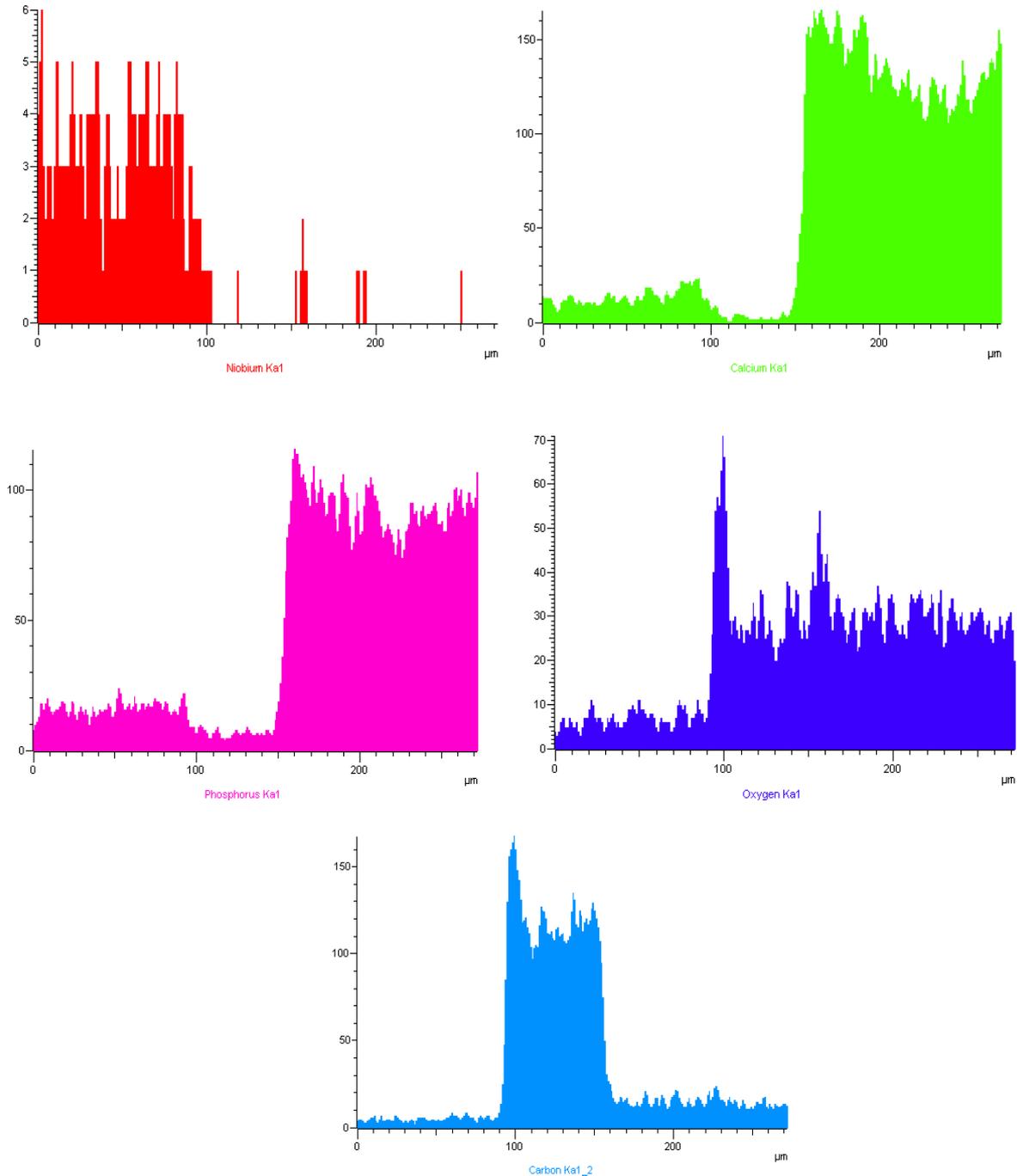


Al igual que en la gráfica anterior aquí se puede perfectamente interpretar la cantidad de microelementos que se recogen en el barrido. En este caso el barrido atraviesa dos partes diferenciadas de metal y dos de tejido óseo junto con partes orgánicas. Hay que examinar las zonas que se encuentran en la interfase y tras recoger los datos y observarlos, no se aprecia contaminación.

Se puede destacar que el aluminio recoge ciertos valores en las zonas que no son del metal, aunque son tan insignificantes que no los tendremos en cuenta.

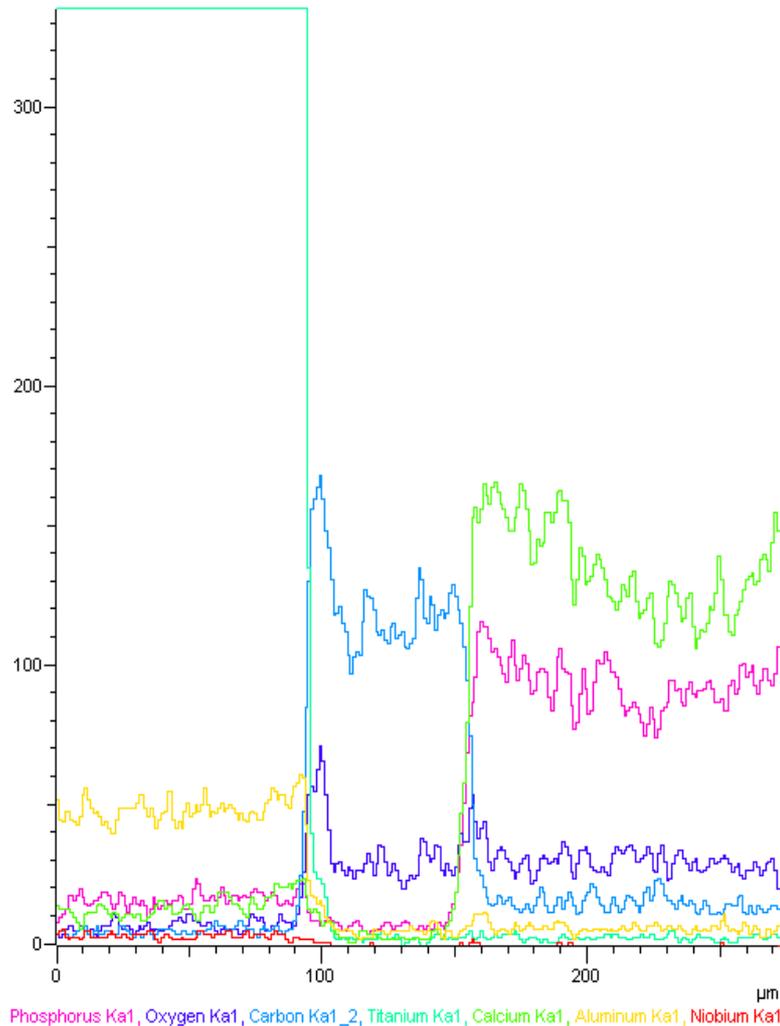
1.4 Ti-6Al-7Nb (Pulido Punta-Placa):





Al igual que en las gráficas anteriores la interpretación sobre la contaminación de los diferentes tejidos es nula. En este caso el rango de barrido es mucho mejor y la escala se ha reducido a 280µm. Se observa perfectamente una diferenciación entre la parte metálica y la formación ósea.

En este caso cabe destacar la zona de la interfase con contenidos en carbono y oxígeno. Es apreciable la falta de tejido óseo (calcio y fósforo) y también falta de elementos metálicos (Titanio, aluminio, niobio) en esta zona.



2) ENSAYO ABSORCIÓN ATÓMICA

Ti-6Al-7Nb

Este ensayo trata de identificar la cantidad de residuos de aluminio que se han encontrado en distintos órganos del cerdo tratando de evaluar los posibles daños futuros por toxicidad. El aluminio se ha presentado como un elemento perjudicial para el cuerpo humano cuando los niveles son elevados. Estudios publicados hace algún tiempo en la revista médica Lancelot (Vol. 343, 23-Ab-94) mencionan al aluminio como la toxina responsable de algunas enfermedades mentales, principalmente de padecer Alzheimer (DSTA).

Aunque estos estudios no han sido debatidos por muchos centros de investigación médica se da por sentado que el aluminio no obtiene la categoría de material biocompatible. El aluminio como

elemento no es un nutriente, se puede encontrar en el agua, tierra, aire incluso en muchos alimentos y medicinas. El principal problema es que el cuerpo lo absorbe y acumula por lo que las cantidades que puede ingerir una persona a lo largo de toda una vida pueden llegar a causar ciertos problemas. Aún así, la proporción de aluminio que afecta al ser humano por llevar un implante es tan ínfima que no se puede considerar como algo perjudicial.

En la *Tabla 2.1* se observan los diferentes niveles de aluminio que presentan los animales con implantes en los diferentes órganos. Tras determinar los valores medios, máximos y mínimos se llega a la conclusión de que la contaminación que puede hacer el aluminio de los implantes por estar en contacto con el hueso es despreciable si se compara con los niveles de aluminio encontrados en el pienso alimenticio. Para ello se puede observar la diferencia que existe entre los niveles de concentración de aluminio en el hígado de los diferentes animales tratados (~22 mg/kg) y el nivel de aluminio de un hígado de cerdo sin tratar (44.8 mg/kg).

Los valores tan altos dados en el animal sin tratar se deben principalmente a su alimentación (pienso), dado que los niveles de aluminio de este alimento son muy altos. Los animales sin tratar estaban sometidos a controles más estrictos en cuanto alimentación por lo que sus valores son mucho menores.

Esta diferencia aclara mucho los datos y nos ofrece conclusiones muy importantes sobre la insignificancia que suponen los valores de aluminio debido a las prótesis comparados con la difusión de este elemento en ingestas alimenticias.

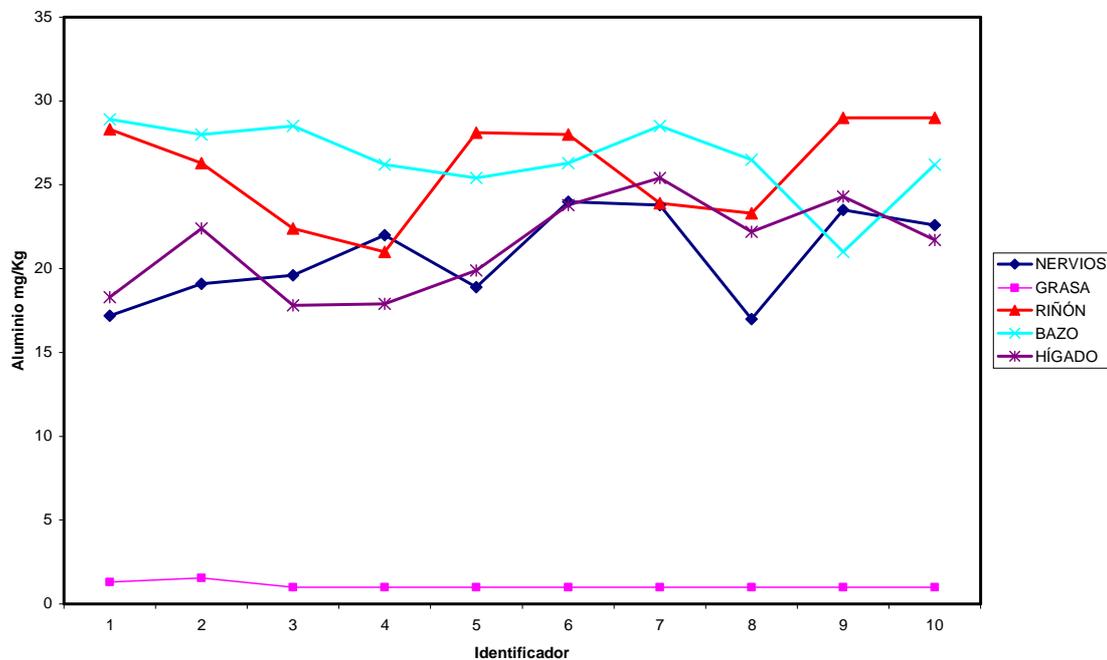
Tabla 2.1 Residuos de Aluminio en distintos órganos del cerdo (mg/Kg)

IDENTIFICADOR	NERVIOS (mg/kg)	GRASA (mg/kg)	RIÑÓN (mg/kg)	BAZO (mg/kg)	HÍGADO (mg/kg)
7	17,2	1,3	28,3	28,9	18,3
13	19,1	1,5	26,3	28	22,4
15	19,6	<1	22,4	28,5	17,8
17	22	<1	21	26,2	17,9
18	18,9	<1	28,1	25,4	19,9

24	24	<1	28	26,3	23,8
25 (placebo)	23,8	<1	23,9	28,5	25,4
26	17	<1	23,3	26,5	22,2
27	23,5	<1	29	21	24,3
34	22,6	<1	29	26,2	21,7
MEDIA	20,77	1,085	25,93	26,55	21,37
MAX.	24	1,55	29	28,9	25,4
MIN.	17	1	21	21	17,8
DESV.TÍP.	2,57955423	0,1789553	2,85308605	2,18323155	2,62604265
C.V. PEARSON	0,12419616	0,16493576	0,11003031	0,08223094	0,12288454

Nota: Concentración de Aluminio en el pienso: (120 mg/Kg)

Concentración de Aluminio en hígado de un cerdo sin tratar: (44.8 mg/Kg)



En la gráfica no se obtienen resultados significativos, se puede observar que todos los valores no superar los 30 mg/kg, destacar que los niveles de aluminio en grasa son nulos.

CAPITULO IV

-BIBLIOGRAFÍA-



CAPÍTULO. IV- BIBLIOGRAFÍA

- [1]- **N.Thompson, M. Yunovich and d. J. Dunmine**, *Mater. Prot* (2005), p 16.
- [2]- **Hoar**, *Report of the committee on Corrosion and Protection*; Dept. of Trade and Industry. Londres, HMSO, 1971
- [3]- **R.Martinez**. "Inhibidores de corrosión para hormigón armado". 1998, p 48.
- [4]- **Experimental Researches in Electricity by Michael Faraday Volume I**. Taylor and Francis. London 1839.
- [5]- **J.A González Fernández**. "Teoría y Práctica de la Lucha contra la Corrosión". CSIC, Madrid (1984).
- [6]- **N.B. Pilling, R. E. Bedworth**, "The Oxidation of Metals at High Temperatures". *J. Inst. Met* 29 (1923), p. 529-591.
- [7]- **Internacional Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)**, 1956. Stockholm
- [8]- **Miguel Ángel Guillén**. "Corrosión y Protección en la Industria". Instituto Español de corrosión y Protección. Madrid (2000).
- [9]- **Buddy D. Ratner, Allan S. Hoffman, Frederick J. Schoen, Jack E. Lemons**; "Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine", 2004.
- [10]- **Pedro Vera, Juan V. Hoyos, Justo Nieto**. "Biomecánica del Aparato Locomotor. Fundamentos" Martín Impresores Valencia (1985).
- [11]- **STM F2150-02e1 Standard Guide for Characterization and Testing of Biomaterial Scaffolds Used in Tissue-Engineered Medical Products**
- [12]- **Buddy D. Ratner, Allan S. Hoffman, Frederick J. Schoen, Jack E. Lemons**; "Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine", 2004.[p.37]
- [13]- **Carl E. Misch** "Prótesis dental sobre implantes", "Dental Implant Prosthetics", 2007.[p.330]
- [14]- **Hobo S; Ichida E; Garcia L.T.** "Osteointegración y rehabilitación oclusal", Suecia (1995).
- [15]- Final Project Report, Phase 1, ASTM Strength Revision Project 151-02, October 15, 2003, Materials Technology Institute of the Chemical Process Industries.
- [16]- **Chu P.K; Chen J.Y; Wang L.P and Huang N**. *Mater. Sci. Eng R* 36, pp. 143-206. Artículo (2002)
- [17]- **Welsh G; Boyer R; Collins E.W.** "Material properties handbook: Titanium allows", ASM, Ohio; EEUU (1994).
- [18]- **Polmear I.J.** "Light alloys, metallurgy of the light metals (3rd edition)", Ed. Arnold, Great Britain, pp 248-314 (1995).
- [19]- American Society for Testing and Materials. Anual Book. ASTM Standards 2000. "Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Forgings"

- [20]- **Guillén M.A.** "Corrosión y protección en la industria". Instituto Español de corrosión y protección. Madrid (2000)
- [21]- www.prodigyweb.net.mx/degcorp/quimica/Platino.htm
- [22]- www.r0.untad.org/infocomm/espagnol/platino/descripc.htm
- [23]- **Vera P; Hoyos J.V; M Nieto J.** "Biomecánica del aparato locomotor. II Reparación". Martin Impresores. Valencia (1985).
- [24]- **Kokubo T and Takadama H.** "How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?" *Biomaterials* 27, pp 2907-2915. Article (2006).
- [25]- **Mansfeld F.** "Corrosion 36", p31. (1981).
- [26]- **Mansfeld F.** "Corrosion 29", p31. (1981).
- [27]- **Cárdenes Martin J.F; Mirza Rosca J.C.** "Introducción a la corrosión". Departamento de Ingeniería Mecánica, ULPGC (2003)
- [28]- **Hobo S; Ichida E y García L.T.** "Osteointegración y rehabilitación oclusal" Editado por Quintessence Publishing Co, Ltd. Tokio, Japón (1997).
- [29]- **Cole K.S; Cole R.H; Phys J.** Chem, 9, p. 341. (1941)
- [30]- **Souto R.M; Burnstein G.T; Mater J.** Sci: Mater. Med, 7, p. 337 (1996)
- [31]- **Thermo Elemental.** *Which technique Should I use? United Kingdom, p2-10 (2001)*
- [32] **Serway, Raymond A.** *Física, Cuarta Edición. Editorial McGraw-Hill 1996*
-