



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA  
BARCELONATECH  
Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

TREBALL DE FI DE GRAU

**Grau en Enginyeria Biomèdica**

**ESTUDI COMPARATIU DE FABRICACIÓ D'ALIATGES  
BIOCOMPATIBLES AMB MANUFACTURA ADDITIVA**



**Memòria i Annexos**

**Autor:** Clàudia Tallero Martí  
**Director:** Daniel Rodríguez Rius  
**Convocatòria:** Juny 2017



## Resum

De tots els biomaterials que existeixen, un dels més investigats en quant a la seva interacció i unió amb els teixits és el titani, amb la finalitat de millorar les seves propietats físiques, químiques i mecàniques. Però també s'ha avançat molt en els diferents mètodes d'obtenció del titani i els seus aliatges, passant per mètodes tradicionals com seria la utilització del forn d'arc voltaic fins arribar a la fabricació additiva i rapid prototyping en 3D.

El present projecte compara l'obtenció de peces de titani i aliatges de titani-zirconi i titani-zirconi-niobi mitjançant el forn d'arc voltaic i la fabricació additiva i rapid prototyping en 3D, realitzant diferents processos de caracterització per estudiar-ne les diferències entre les propietats físiques, químiques i mecàniques que han adoptat. S'han pogut obtenir peces amb ambdós processos i s'han obtingut resultats positius pels mètodes de caracterització als quals han estat sotmeses. Al final del projecte, es proposa una continuïtat d'investigació i de millora.

## Resumen

De todos los biomateriales que existen, uno de los más investigados en cuanto a su interacción y unión con los tejidos es el titanio, con la finalidad de mejorar sus propiedades físicas, químicas y mecánicas. Pero también se ha avanzado mucho en los diferentes métodos de obtención del titanio y sus aleaciones, pasando por métodos tradicionales como sería la utilización del horno de arco voltaico hasta llegar a la fabricación aditiva i rapid prototyping en 3D.

El presente proyecto compara la obtención de piezas de titanio i aleaciones de titanio-zirconio i titanio-zirconio-niobio mediante el horno de arco voltaico i la fabricación aditiva y rapid prototyping en 3D para estudiar las diferencias entre las propiedades físicas, químicas y mecánicas que han adoptado. Se han podido obtener piezas con ambos procesos i se han obtenido resultados positivos para los métodos de caracterización cuyos han sido sometidas. Al final del proyecto, se propone una continuidad de investigación y de mejora.

## **Abstract**

Among all biomaterials that exist, titanium is one of the most investigated materials in terms of its interaction and union with tissues with the purpose of enhance its physical, chemical and mechanical properties and qualities. Also, the different methods and processes to obtain titanium and its alloys have advanced too, beginning with traditional methods like the use of the arc furnace and arriving nowadays to the additive fabrication and in 3D rapid prototyping.

This project compares obtaining titanium pieces and alloys formed by titanium-zirconium and titanium-zirconium-niobium between the use of the arc furnace and the additive fabrication and in 3D rapid prototyping, doing different characterisation processes to study the differences among physical, chemical and mechanical properties that they have adopted. It has been able to obtain pieces from both processes and to obtain positive results from the characterization methods that the alloys have been submitted. At the end of the project, a continuity for investigation and for improve this research process has been proposed.



## **Agraïments**

Estic molt agraïda per tot el suport que m'ha aportat el meu tutor del TFG, el Dr. Daniel Rodríguez, per tots els recursos que m'ha facilitat per poder-lo realitzar, per escoltar les meves decisions durant el transcurs del projecte i per creure en mi en el seu desenvolupament.

Donar les gràcies, també, a l'Èlia Vidal i en Giuseppe Scionti, per haver-me ensenyat i ajudat amb tots els dubtes que em sortien, haver dedicat el seu temps en mi i per aconsellar-me sempre, i també vull donar-li les gràcies a en Diego, per tota la feina que ha fet per mi, per aconsellar-me i per donar-li sentit al projecte.

Estic especialment agraïda a l'Isaac López, per tot el que m'ha ensenyat al laboratori de microscopia òptica, per tot el temps dedicat per mi i per seu sentit de l'humor, i a en Kim, per sempre trobar solucions per tot.

També als companys del departament de BBT, als companys de laboratori, en especial a l'Àlex Millán i la Clàudia Pijoan, per donar-me un cop de mà amb les impressions i càlculs realitzats, i a tota la meua família i amics, que sense el seu suport i recolzament no hauria arribat fins aquí.

# Índex

<b>RESUM</b>	<b>I</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>II</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>III</b>
<b>AGRAÏMENTS</b>	<b>V</b>
<b>1. INTRODUCCIÓ</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJECTIUS</b>	<b>3</b>
<b>3. INTRODUCCIÓ I ESTAT DE L'ART</b>	<b>5</b>
3.1. La ciència i l'enginyeria dels materials .....	5
3.2. Fonaments .....	8
3.2.1. Els materials .....	8
3.2.2. Estructures cristal·lines dels metalls.....	12
3.2.3. Els diagrames de fase.....	13
3.2.4. Els aliatges .....	15
3.3. El titani, el niobi i el zirconi .....	16
3.3.1. Introducció .....	16
3.3.2. El titani.....	16
3.3.3. El niobi .....	19
3.3.4. El zirconi .....	20
3.3.5. Aliatges amb titani, niobi i zirconi .....	21
3.4. Mètodes de fabricació estudiats en aquest projecte .....	22
3.4.1. Introducció .....	22
3.4.2. Forn d'arc voltaic.....	22
3.4.3. Fabricació additiva i rapid prototyping en 3D .....	23
3.5. Mètodes de caracterització .....	24
3.5.1. Introducció .....	24
3.5.2. Taula de mètodes de caracterització.....	25
<b>4 MATERIALS I MÈTODES</b>	<b>29</b>
4.1. Introducció.....	29
4.2. Preparació de les mostres en el forn d'arc voltaic.....	29
4.2.1. Preparació de la pols.....	29
4.2.2. Compactació .....	31



4.2.3	Procés de fusió de la pols al forn d'arc voltaic.....	31
4.3	Preparació de les mostres de rapid prototyping amb impressió 3D .....	33
4.3.1	Preparació de la tinta .....	33
4.3.2	Preparació de la impressora RepRap BCN 3D.....	35
4.3.3	Sinterització .....	36
4.4	Caracterització .....	37
4.4.1	Polir les mostres .....	38
4.4.2	Atac químic superficial .....	38
4.4.3	Microscopia òptica .....	40
4.4.4	Microduresa Vickers (HV).....	40
4.4.5	Microscopia d'Escaneig d'Electrons (SEM) amb Espectroscopia de dispersió d'Energia (EDS) .....	41
4.4.6	Anàlisi d'imatge .....	42
4.4.7	Rugositat .....	43
4.4.8	Test de citotoxicitat .....	43
4.4.9	Assaig mecànic de compressió.....	45
<b>5</b>	<b>RESULTATS I DISCUSSIONS</b> .....	<b>49</b>
5.1	Microscopia òptica.....	49
5.2	Microduresa Vickers (HV) .....	52
5.3	Microscopia d'Escaneig d'Electrons (SEM) amb Escaneig per Sonda d'Electrons (EDS) .....	56
5.4	Anàlisi d'imatge.....	68
5.5	Rugositat .....	79
5.6	Test de citotoxicitat.....	82
5.7	Assaig mecànic de compressió .....	84
<b>6.</b>	<b>ANÀLISI DE L'IMPACTE AMBIENTAL</b> .....	<b>89</b>
	<b>CONCLUSIONS I ESTUDIS FUTURS</b> .....	<b>91</b>
	<b>PRESSUPOST</b> .....	<b>93</b>
	<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>97</b>
	<b>ANNEXOS</b> .....	<b>103</b>
	ANNEX I – Especificacions del forn OROTIG TITEC 205M .....	103
	ANNEX II – Especificacions de la impressora RepRap BCN 3D.....	104

ANNEX III – Funcionament del programa Analysis OLYMPUS per microscopia òptica .....	105
ANNEX IV – Anàlisi d'imatges per detectar informació sobre els grans i els seus límits .....	107
ANNEX V – Gràfiques dels mòduls elàstics de les mostres en els assajos de compressió .....	111
ANNEX VI – Dades extretes de l'espectrofotòmetre pel test de citotoxicitat.....	117

# 1. INTRODUCCIÓ

L'enginyeria de materials enfocada en l'àmbit mèdic cada cop està creixent més: molts materials que són utilitzats des de fa molts anys es continuen utilitzant gràcies a la seva efectivitat i grans resultats que s'obtenen. Aquest és el cas del titani, un metall que no tan sols per les seves adients propietats físiques, sinó també per l'habilitat de ser biocompatible en humans, ha permès realitzar bona part de les pròtesis mèdiques i odontològiques, resultant ser molt funcionals.

Tot i així, encara que el titani sigui un material fiable, sempre convé millorar les seves propietats per poder-ne obtenir resultats més bons. D'aquesta manera, no tan sols s'estudien les seves característiques físiques i químiques per ser modificades, sinó que també s'estudia la possibilitat d'incorporar nous components que permetin millorar les característiques d'un element base, com seria el cas del titani, i poder obtenir aliatges amb una estabilitat estructural millorada, una rugositat bona, una millor interacció amb els teixits, entre d'altres característiques.

A partir d'aquesta gran via per a la investigació sorgeix la motivació d'iniciar-se en un projecte de recerca basat en l'estudi, la comparació i l'avaluació de la fabricació d'aliatges biocompatibles amb titani, niobi i zirconi, mitjançant prototipatge ràpid i fusions a altes temperatures amb forns d'arc voltaic, amb la possibilitat de poder ser incorporats en el món de la bioenginyeria i ser estudiats en projectes de futur. Abans d'iniciar el projecte, però, és necessari tenir una base de coneixements sobre la ciència i la enginyeria de materials, concretament els biomaterials, fer recerca sobre l'estat de l'art del titani i els seus aliatges i tenir coneixements de física i química.

El cos del projecte consta de dues parts principals. Per començar, i com a estudi previ essencial per realitzar la resta del projecte, una part teòrica que s'hi expliquen les propietats més rellevants dels tres metalls a estudiar, ja siguin propietats químiques, físiques i mecàniques. També s'exposen les característiques principals dels seus aliatges per poder comprendre de quina manera s'uneixen amb altres materials i poder adoptar aquestes propietats que els fa bons en aquest camp de la bioenginyeria. Es defineixen els processos de caracterització que es duran a terme i s'expliquen els dos processos d'obtenció dels aliatges corresponents.

Com a part pràctica, s'explica detalladament, per una banda, el procés de realització de la mescla dels metalls i tot el conjunt de passos que s'han seguit per obtenir els aliatges amb el forn d'arc voltaic; per altra banda, també s'exposa el segon mètode que consisteix en l'obtenció dels aliatges mitjançant la fabricació additiva de ràpid prototipatge en 3D. Per finalitzar l'apartat, s'expliquen els processos de caracterització seguits per cadascuna de les mostres, concretant quins materials i quins mètodes s'han seguit.

Ja per acabar, s'obtenen els resultats experimentals que són discutits al llarg del projecte i se n'extreuen unes conclusions, determinant si s'han arribat a complir els objectius proposats o no. Es poden consultar les referències llistades i els annexos al final de projecte.

## 2. OBJECTIUS

Aquest projecte pretén assolir l'objectiu principal de poder comparar les característiques de tres aliatges diferents, creats a partir de dos processos diferenciats, i determinar-ne els seus usos i possibles estudis futurs en el camp de la bioenginyeria. Per poder arribar-hi s'han d'assolir uns altres objectius al llarg de tot el procés de realització del projecte que estan exposats a continuació:

- Determinar l'estat de l'art del titani, el niobi i el zirconi en el camp de l'enginyeria biomèdica, a nivell d'utilització, aplicacions, relacions de pes entre els aliatges, resultats i condicions finals.
- Consultar i cercar articles científics i d'investigació per determinar la millor relació de pes per a cada aliatge.
- Aprofundir en les tècniques del prototipatge ràpid en la impressió 3D per l'elaboració de l'aliatge final i també millorar i comprendre la utilització del forn d'arc voltaic de fusió de titani.
- Determinar el millor procés d'entre els dos exposats en el punt anterior.
- Utilitzar els aparells i tècniques de caracterització més adients per determinar i estudiar les característiques més rellevants i comparar-los.
- Raonar estudis futurs sobre els resultats obtinguts per possibles insercions del material en el món de la bioenginyeria.



## **3. INTRODUCCIÓ I ESTAT DE L'ART**

### **3.1. La ciència i l'enginyeria dels materials**

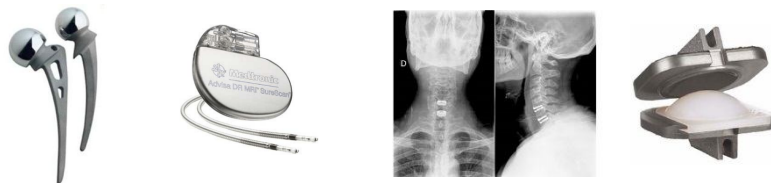
En aquest apartat s'explica què és la ciència i l'enginyeria de materials i se n'exposen els factors més rellevants avaluant-ne el seu estat actual, concretament pels materials que s'utilitzaran en aquest projecte: el titani, el niobi i el zirconi, des del seu estat en pols fins a obtenir-ne la peça final. Els processos intermedis estan explicats més detalladament en els seus apartats corresponents. Per acabar, també s'esmenten els estudis d'investigació que es duen a terme actualment per aliatges metàl·lics.

La ciència de materials es compon per totes aquelles disciplines que estudien els coneixements fonamentals sobre els materials, essent aquelles propietats físiques macroscòpiques que més endavant podran ser aplicades en grans àrees com la ciència o l'enginyeria; és a dir, té un enfoc descriptiu dels materials. De tota aquesta base sorgeix el concepte d'enginyeria de materials, el qual es fonamenta per relacionar aquestes propietats amb les seves estructures i dissenys geomètrics a fi d'aconseguir un conjunt predeterminat de propietats; és a dir, que també s'hi inclou una aplicació concreta pel món, afegint-hi una visió tecnològica, social i econòmica [1].

Els camps més importants en què es mou aquesta enginyeria són:

- Aeronàutica
- Biomèdica
- Construcció
- Energia
- Electrònica i Telecomunicacions
- Gestió de qualitat i fiabilitat de materials

Aquest projecte se centra en el camp de l'enginyeria de materials destinats a la biomedicina; és a dir, l'estudi de totes aquelles propietats dels materials que poden ser incorporats al cos i que puguin ajudar i facilitar la vida de les persones que els necessitin. Són els anomenats biomaterials: qualsevol superfície, material o construcció artificial que interacciona amb sistemes biològics i que pot arribar a tenir un propòsit mèdic, ja sigui per fins terapèutics com per diagnòstic [2]. En són alguns exemples aquells materials que esdevindran pròtesis o teixits sintètics que s'incorporaran al cos humà, així com també formar part d'aquells aparells elèctrics que s'introduiran en el cos.



**Figura 3.1.** Exemples de pròtesis fetes amb materials biocompatibles. D'esquerra a dreta: pròtesi de maluc, marcapassos, disc vertebral [3.1]

Avui en dia també s'estudia la possibilitat d'addició d'un recobriment sobre la superfície dels materials amb fins biomèdics perquè no tan sols substitueixin la funció de la part del cos on es troba, si no que també puguin arribar a tenir fins curatius i millorar la qualitat de vida de les persones.

El procés d'obtenció d'aquests materials ha passat per diferents processos, que actualment n'hi ha de més moderns, ràpids i actualitzats que permeten obtenir el mateix resultat en menys temps. En el cas del titani, el niobi i el zirconi, majoritàriament estan sotmesos a processos químics per poder-los obtenir en estat en pols. Pel que fa el titani, considerat en aquest projecte com el material base de tots els aliatges que es duren a terme, s'exposa a continuació el seu mètode més utilitzat d'obtenció per reducció i aconseguir-lo en forma de metall, el qual és el procés de *Kroll* [15], i segueix els passos següents: primer, es realitza la cloració del  $\text{TiO}_2$  a  $1000^\circ\text{C}$  sobre una superfície horitzontal que conté carboni (C) i que provocarà clorurs de metalls ( $\text{MCl}_x$ ),  $\text{CO}_2$  i  $\text{TiCl}_4$  (veure Eq. 1.1 i 1.2).



Després se segueix un procés d'eliminació d'impureses de baix i alt punt d'ebullició i s'obté el  $\text{TiCl}_4$  purificat, amb un punt d'ebullició de  $136^\circ\text{C}$  i s'emmagatzema sota un gas inert. Finalment, per obtenir el titani de forma elemental en forma d'esponja es realitza una reducció del  $\text{TiCl}_4$  amb Mg metàl·lic en un reactor a  $800 - 850^\circ\text{C}$  (veure Eq. 1.3).



Per acabar, s'eliminen els residus de  $\text{MgCl}_2$  de l'esponja de titani mitjançant un procés de destil·lació al buit a temperatures d'entre  $700$  i  $850^\circ\text{C}$ . L'esponja es trosseja per poder ser presentada en forma de



pols. Algunes de les marques més conegudes que les comercialitzen, per exemple, són ALFA AESAR o ESPI METALS, entre d'altres.

Tot i així, aquesta no és l'única via d'obtenció del titani de forma elemental: actualment, existeix un procés anomenat *Armstrong* [16] que es tracta d'una modificació del procés *Kroll* per convertir-lo en un procés continu per obtenir la pols de titani, ajudant a millorar l'economia del mètode original. Altres processos d'obtenció de titani que algunes empreses han desenvolupat, però en altres estats que no sigui en pols directament, són: MER Corporation (bloc sòlid de pols); GTT s.r.l. Ginatta (Ti líquid o solidificat en barra); MIR Chem (partícules); entre d'altres [15]. Actualment, s'està estudiant l'obtenció mitjançant mètodes electrolítics que semblen ser prometedors, esdevenint més econòmics perquè es partiria pràcticament de l'òxid de titani.

Quan a processat del titani per obtenir-lo en estat sòlid i també pels seus aliatges, existeixen diferents processos, on s'exposen a la següent llista:

- Obtenció de peces de titani i aliatges de titani mitjançant un forn que treballa a altes temperatures i, amb l'ajuda d'un elèctrode col·locat sobre la pols, crea un arc voltaic molt potent que fusionarà tot el material en poc temps fins a obtenir una peça de petites dimensions del material fusionat. És un mètode ràpid i senzill, però s'ha de tenir molta cura en l'ús de la maquinària i s'ha de seguir un protocol d'utilització.
- Obtenció de peces de titani i aliatges de titani mitjançant màquines de fabricació additiva i prototipatge ràpid, com per exemple la impressió 3D de diferents geometries. En aquest cas, la pols de metall va combinada amb plurònic que permet obtenir la tinta de la impressora. Un cop s'obté la peça impresa s'ha d'escalfar en un forn especial per poder obtenir-la dura i ben estable. És un mètode innovador i molt actual, però per obtenir el producte final es triga un cert temps. Algunes empreses que les comercialitzen són BCN3D TECHNOLOGIES, RepRap BCN, etc.
- En processos industrials, on les peces que es volen obtenir són de grandàries extremes, la maquinària es basa en forns d'arc voltaic molt grans per obtenir la fusió de tot el material i un seguit de passos que li permetrà a la mescla obtenir la forma desitjada, com la compactació, el colat, l'extrusió, el refredament i solidificació, etc.
- Obtenció de peces de titani i aliatges de titani per pulvimetal·lúrgia [15], procés de fabricació que, partint de pols fina i després de la seva compactació per donar-les una forma determinada, s'escalfen a una atmosfera controlada per l'obtenció de la peça. Dins de la pulvimetal·lúrgia existeixen tres mètodes d'obtenció de peces finals:
  - Premsat, sinterització i processat secundari: aplicable per pols irregular.

- Premsat isostàtic en calent: obtenció de peces amb densitat total, el qual pot ser aplicat al final del primer mètode o partint directament de la pols encapsulada al buit per ser introduir a la premsa.
- Modelatge per injecció de pols: tecnologia "near-net-shape"<sup>1</sup> que permet obtenir satisfactòriament peces metàl·liques i ceràmiques a gran escala, amb formes geomètriques complexes i amb un cost de producció òptim.
- Conformat per làser (Laser forming): mètode emprat per col·laborar en la producció d'avions.

Un cop s'han obtingut les peces es procedeix a caracteritzar-les mitjançant diferents mètodes com la microdureza, la microestructura, la composició química, etc.

Pel que fa als estudis d'investigació d'aliatges metàl·lics, és un camp en continu renovament i actualització, ja que sempre s'intenta millorar i aconseguir la millor proporció d'elements en els aliatges per aconseguir les propietats desitjades. S'han realitzat nombrosos experiments i proves per determinar-ne les característiques i poder-ne avaluar els resultats. En el cas dels aliatges relacionats amb el titani, el niobi i el zirconi, són tres elements molt estudiats i que se'n coneixen bé les seves propietats. Actualment, existeixen articles d'investigació que tracten de trobar la millor combinació dels tres elements per poder-se assimilar a una pròtesi òssia petita que pogués substituir-se en el cos humà, i les projeccions de futur d'aquest aliatge en el camp biomèdic són bones.

## 3.2. Fonaments

Per poder comprendre els diferents apartats del projecte és essencial descriure alguns conceptes bàsics i conèixer-ne els seus significats. En el següent apartat es presenten:

### 3.2.1. Els materials

Els materials són substàncies que posseeixen estructures i propietats homogènies amb la finalitat de fabricar productes de tot tipus, incloent habitatge, transport, medicina, comunicacions, alimentació,

---

<sup>1</sup>Tècnica de manufactura industrial on la producció inicial de l'objecte és molt a prop de la producció final, reduint la necessitat d'un acabat superficial.

oci, etc. Actualment, existeix una gran varietat de materials naturals que s'han emprat des de les primeres civilitzacions de la prehistòria, com serien la pedra, la fusta, l'argila i el cuir; però, actualment, n'existeixen de desenvolupats artificialment que gràcies a les noves tecnologies han pogut ser creats i se'n poden crear molts més. És per aquesta raó que l'enginyeria de materials cada vegada està creixent més i té l'objectiu de seguir innovant dia rere dia.

Els materials es poden classificar en molts grups: naturals o artificials, sòlids o no-sòlids, simples o compostos, els simples en metàl·lics, ceràmics i polímers. A la figura 3.2 es pot veure de forma representativa com s'organitzen. Com que el projecte se centra en els materials metàl·lics, es classificaran en els diferents tipus de materials simples esmentats anteriorment.

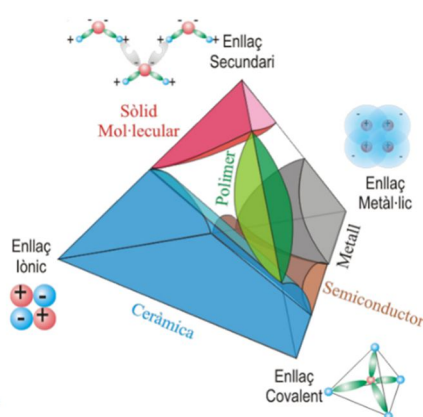


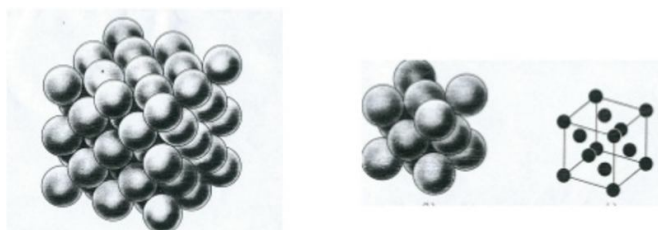
Figura 3.2. Representació visual de la classificació dels materials [3.2]

### 3.2.1.1. Metalls

Els metalls són materials que tots ells formen un dels grups més importants i principals de la taula periòdica, juntament amb els no metalls, els semimetalls i els gasos nobles. Tenen la capacitat de poder formar dos tipus d'enllaç entre elements. El primer enllaç és el iònic: unions entre dos elements amb electronegativitats molt diferents, havent-hi un element electropositiu i un altre electronegatiu, que es crea una atracció electrostàtica entre ells provocant que el material estigui compost per xarxes cristal·lines iòniques formades per un gran nombre d'anions i cations. L'altre enllaç és el que forma enllaços metàl·lics, els propis entre metalls, on els electrons externs dels metalls estan lligats lleugerament als àtoms formant un "mar" d'electrons de molta mobilitat que envolta els àtoms.

Les característiques i propietats dels metalls són: la seva gran brillantor, la densitat que posseeixen és alta, així com també el seu punt de fusió, són opacs, són mal·leables i dúctils i molt bons conductors de l'electricitat i la calor. Quan a la seva estructura, es regeix per ser cristal·lina, ordenada, igual i com a conseqüència, simètrica en l'espai, d'on procedeix l'organització final anomenada xarxa cristal·lina i és

pròpia de cada element; és a dir, cadascun té la seva estructura característica. L'element més petit representatiu de la simetria de la xarxa és la cel·la unitat i es pot veure perfectament representat a la figura 3.3. Tot i així, existeixen metalls que posseeixen estructures amorfes i no tenen estructures cristal·lines, com els vidres metàl·lics.



**Figura 3.3.** Representació estructural dels metalls. D'esquerra a dreta: Representació de la xarxa cristal·lina i ordenada dels àtoms que formen els metalls; Representació de la cel·la unitat que servirà com a model de repetició de l'estructura final del metall; Representació més precisa de l'organització dels àtoms en formar la cel·la unitat repetitiva [3.3]

### 3.2.1.2. Ceràmics

Els materials ceràmics són compostos químics formats per la unió d'elements no metàl·lics amb metàl·lics units principalment per enllaços iònics i/o covalents. Aquest últim consisteix en la compartició d'un o més parells d'àtoms per part dels dos elements units, de tal manera que la capa electrònica externa quedi plena. Així doncs, els dos àtoms units tenen electronegativitats altes i molt similars i cap té tendència a guanyar o perdre electrons. Encara que posseeixi grans forces d'unió entre els àtoms i així poder crear grans molècules, és molt similar quan a força amb l'enllaç iònic.

L'estructura d'aquests elements no inclou electrons que l'envoltin i que llisquin entre els àtoms lliurement, com seria el cas dels metalls, fent que els ceràmics siguin materials no conductors de l'electricitat i bons aïllants tèrmics (veure figura 3.4). Tot i així, posseeixen una estructura adequada per ser materials durs, difícilment deformables i fràgils, ja que es poden trencar amb facilitat. A més, a altes temperatures o ambients agressius són més resistents que els polímers i que els metalls.

En són alguns exemples l'alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), el carbur de silici ( $\text{SiC}$ ), el grafit ( $\text{C}$ ) i el nitrur de silici ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Les seves aplicacions són en el món de la construcció, en recobriments per alguns materials i per fabricar eines o objectes de tall, entre d'altres.

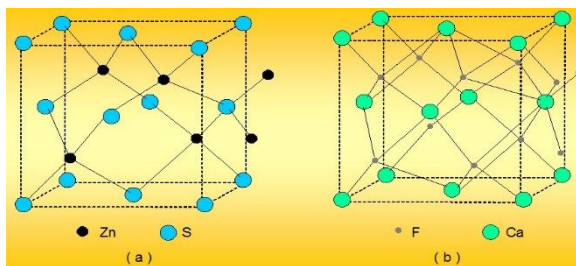


Figura 3.4: Estructura cristal·lina de dos materials ceràmics. a) ZnS. b) CaF<sub>2</sub> [3.4]

### 3.2.1.3. Polímers

Els polímers són compostos orgànics formats per la unió de molècules petites anomenades monòmers, els quals formen cadenes molt llargues d'àtoms que quan s'uneixen formen grans molècules anomenades macromolècules. Una característica dels polímers és que es repeteix la seva estructura tantes vegades com sigui possible per formar una cadena llarga de diferents unions d'elements. Les unions entre els àtoms que formen els monòmers estan formades per enllaços covalents; per tant, són enllaços forts difícils de trencar i resistent. En canvi, els enllaços entre les macromolècules estan formats per enllaços secundaris, enllaços molt més dèbils i febles. Així, davant l'acció d'un esforç, l'enllaç secundari es trenca, possibilitant que els polímers exhibeixin un elevat comportament plàstic, però l'enllaç principal, el covalent, resisteix.

Algunes característiques principals són: tenir una gran facilitat en processos d'obtenció del producte final; una gran estabilitat química, depenent del polímer; una baixa conductivitat tèrmica i elèctrica; una densitat baixa; el cost d'obtenció d'alguns d'ells és baix; una baixa resistència i rigidesa i poden ser molt afectats mecànicament per les condicions de temperatura. Al ser un material que pot variar força la seva estructura, pot presentar zones amorfes i zones cristal·lines i ordenades, com es pot veure en la figura 3.5. Alguns exemples de polímers que existeixen són el polietilè-(PE), polipropilè-(PP), cel·luloses, polièsters, poliamides (Nylon©), entre d'altres.

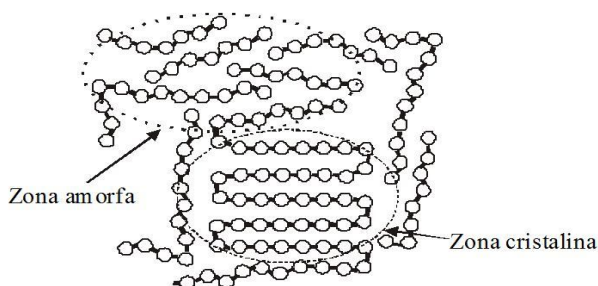
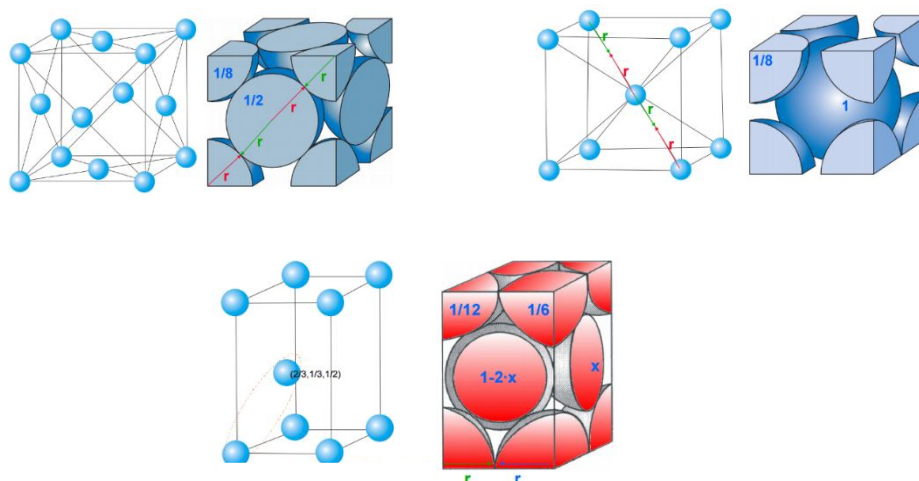


Figura 3.5: Zones amorfes i semicristal·lines d'un material polímer semicristal·lí [3.5]

### 3.2.2. Estructures cristal·lines dels metalls

Per entendre millor com s'organitzen els àtoms per formar les estructures metàl·liques, a continuació s'exposen les més comunes [21]:

- Xarxa cúbica centrada en les cares (FCC): els àtoms estan situats en els vèrtexs de la cel·la unitat i al centre de les seves cares. El número d'àtoms que conté la cel·la unitat és:  $\left(\frac{1}{2} * 6\right) + \left(\frac{1}{8} * 8\right) = 4$  ; correspon a la suma dels àtoms del centre de les cares més els àtoms en els vèrtexs. El número de coordinació és 12, ja que són els àtoms que rodegen un sol àtom (veure figura 3.7).
- Xarxa cúbica centrada en el cos (BCC): els àtoms estan situats en els vèrtexs de la cel·la unitat i en el centre. El número d'àtoms que conté la cel·la unitat és:  $1 + \left(\frac{1}{8} * 8\right) = 2$ . El número de coordinació és 8 (veure figura 3.7).
- Xarxa hexagonal compacta (HCP): els àtoms ocupen els vèrtexs d'un prisma hexagonal regular, els centres de les bases i els centres dels triangles en què es pot descompondre la secció intermèdia del prisma. El número d'àtoms que conté la cel·la unitat és:  $\left(\frac{1}{2} * 2\right) + (1 * 3) + \left(\frac{1}{6} * 12\right) = 6$  ; correspon a la suma dels àtoms en el centre de les bases, més la capa intermèdia i els vèrtexs del prisma. El número de coordinació és 12 (veure figura 3.7).



**Figures 3.6:** D'esquerra a dreta: Xarxa cúbica centrada en les cares (FCC); Xarxa cúbica centrada en el cos (BCC); Xarxa hexagonal compacta (HCP) [3.6]

### 3.2.3. Els diagrames de fase

Un diagrama de fase<sup>1</sup> és la representació gràfica dels límits o fronteres dels diferents estats d'agregació de la matèria d'un sistema<sup>2</sup>. Permet identificar en quin estat es troba la matèria en qüestió, en funció de la temperatura i la pressió, tot i que per materials més complexos i aliatges les variables poden canviar a temperatura i concentració en massa. Existeixen molts tipus de diagrames de fase, ja que es classifiquen segons el nombre de components<sup>3</sup>, però els més comuns de trobar són els de la taula 3.1.

Per poder identificar el número de fases microscòpiques que coexisteixen en una temperatura, una pressió i una composició donada existeix la Regla de les fases de Gibbs [19], que ve donada per l'equació 1.4:

$$F + L = C + 2 \quad \text{(Eq. 1.4)}$$

on F és el número de fases que coexisteixen; L és el número de graus de llibertat/variables<sup>4</sup> independents que es poden modificar sense alterar l'estat de la fase en equilibri i C és el número de components del sistema (elements, compostos estequiòmètrics, etc.).

En cas dels metalls, quan es parla de diagrames de fase, si es troben en estat pur tindran un diagrama de fase senzill i fàcil d'interpretar, mentre que en el cas dels aliatges metàl·lics el seu diagrama esdevé binari o ternari, però sempre depenent de la seva solubilitat, la qual podrà ser limitada o il·limitada. És un bon mètode per poder identificar:

- Les fases presents en l'aliatge en funció de la temperatura i la composició química.
- La composició química de les fases presents.

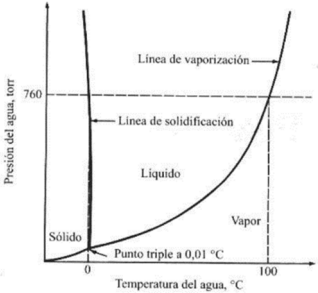
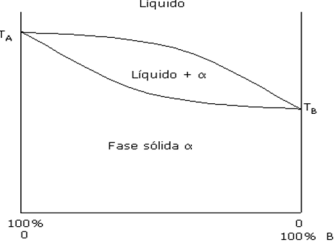
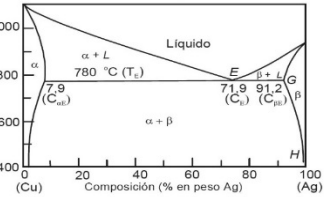
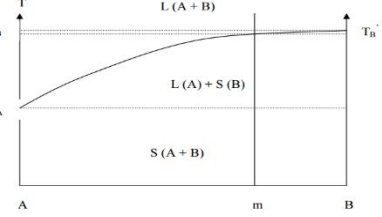
---

<sup>1</sup> Qualsevol porció del sistema físicament homogènia i separada per una superfície mecànicament separable d'altres porcions. [19]

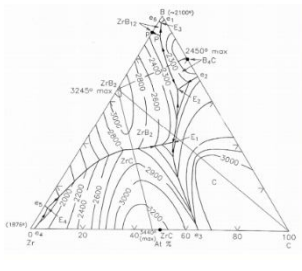
<sup>2</sup> Qualsevol porció de l'univers material que es pot aïllar completa i arbitràriament de la resta, considerant els canvis que puguin ocórrer al seu interior i sota unes condicions variants. [19]

<sup>3</sup> Elements que constitueixen una aliatge [18].

<sup>4</sup> Pressió, temperatura i composició [19]

Tipus de Diagrama	Descripció	Imatge
<p><b>Diagrama de fases d'una substància pura</b></p>	<p>És el diagrama més senzill que es pot trobar. Generalment, per una pressió i una temperatura donades, el cos presenta una única fase ja que la composició és fixa. S'hi troben:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Zones bivariants: zones on només hi està present una fase, a diferents pressions i temperatura, tals com líquida, sòlida o vapor.</li> <li>- Línies univariants: hi ha dues fases presents. Hi coexisteixen dues fases i per cada temperatura existeix una pressió determinada.</li> <li>- Punts invariants o punt triple: hi coexisteixen tres fases.</li> </ul>	 <p><b>Figura 3.7:</b> Diagrama d'equilibri de fases P-T per l'aigua pura [3.7]</p>
<p><b>Diagrama de fases binari</b></p>	<p>És el diagrama que sorgeix quan hi apareixen dues substàncies, on hi té molt en joc la solubilitat del material. Existeixen els sistemes binaris de:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Solubilitat total (Sistemes isomorfs): on hi conviuen dues fases monofàsiques amb una de bifàsica entre elles (veure figura 7.7)</li> <li>- Solubilitat parcial: per una determinada composició existeix una estabilitat líquida que "retarda" el procés de solidificació. A la temperatura que té lloc se l'anomena Temperatura Eutèctica. (veure figura 7.8)</li> <li>- Insolubilitat total: es presenta quan els dos components són totalment insolubles entre si en estat sòlid (veure figura__)</li> </ul>	 <p><b>Figura 3.8:</b> Diagrama de fases binari de solubilitat total [3.8]</p>  <p><b>Figura 3.9:</b> Diagrama de fase binària de Ag-Cu amb solubilitat parcial [3.9]</p>  <p><b>Figura 3.10:</b> Diagrama de fases d'un material amb insolubilitat total [3.10]</p>



<p><b>Diagrama de fases ternari</b></p>	<p>És el diagrama en forma de triangle equilàter que sorgeix quan conviuen tres components en un mateix material, on el resultat de la suma de les tres variables que el formen és un valor constant donat. A cada extrem hi ha la composició màxima de cada element que el forma.</p>	 <p><b>Figura 3.11:</b> Diagrama de fases ternari de Zr-C-B [3.11]</p>
---	--	---

**Taula 3.1:** Resum dels principals diagrames de fase que existeixen.

- La quantitat de cada fase, en fracció o percentatge, amb respecte a la massa total de l'aliatge.

El fet que molts metalls puguin crear aliatges entre ells és degut al seu canvi d'estructura interna, o canvi de la xarxa cristal·lina, depenent de molts factors com: la temperatura a la que es trobin, el punt de fusió del propi material, la conductivitat elèctrica, etc. Aquests metalls s'anomenaran politròpics i cadascun dels sistemes en què cristal·litza el metall s'anomena estat al·lotròpic [37].

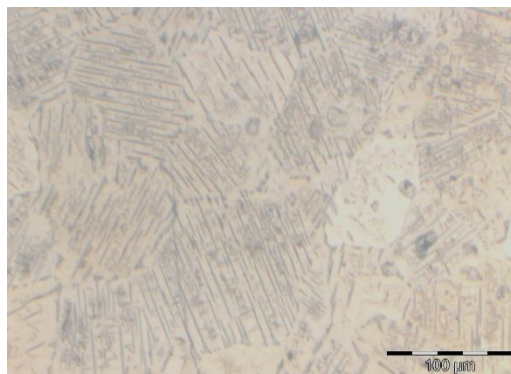
### 3.2.4 Els aliatges

En general, en els metalls i aliatges líquids, els quals s'escalfen considerablement per sobre del seu punt de fusió, els àtoms s'agrupen de forma irregular i quan se solidifiquen poden canviar l'estructura del metall. A mesura que el líquid es refreda i s'acosta al punt de solidificació, l'energia dels àtoms pot disminuir i com a conseqüència, la seva mobilitat dins la massa. És per això que poden ocupar una posició més orientada o no dins el metall. Tot i així, aquestes zones orientades, a mesura que passa el temps de refredament de l'aliatge, es crea una zona de creixement nuclear que crearà un patró pels àtoms veïns, amb possibilitat de poder arribar a crear dendrites [34]. Aquestes dendrites, quan es toquen unes amb les altres creen zones anomenades grans, que determinaran el comportament del metall segons la seva grandària [32]:

- Com més petits siguin els grans, més dur i estable és el metall, ja que adopten una forma geomètrica semblant i li proporcionen estabilitat.
- Com més grans són els grans, menys estable és el metall, ja que aquests tendeixen a fracturar-se i lliscar uns sobre els altres que comporta a formar esquerdes.



**Figura 3.12:** Exemple de dendrites



**Figura 3.13:** Exemple de grans

### 3.3 El titani, el niobi i el zirconi

#### 3.3.1 Introducció

En el camp de la bioenginyeria, l'estudi de noves tècniques i la utilització de nous biomaterials en la realització i manufactura d'implants biomèdics hi són molt presents. Un dels biomaterials més emprats, gràcies a les propietats i característiques que presenta, és el titani; però actualment n' existeixen d'altres que si es combinen i formen aliatges permeten aconseguir propietats molt més adients per a certes aplicacions biomèdiques. És el cas del niobi i el zirconi, dos metalls que en aquest projecte, juntament amb el titani, seran estudiats en diferents combinacions per identificar aquelles característiques bones de les quals destacaran i permetran pensar en futurs projectes biomèdics. A continuació, s'expliquen les característiques més importants dels tres metalls a emprar.

#### 3.3.2 El titani

El titani és un metall de transició de símbol Ti, amb el nombre atòmic 22 i se situa al grup 4 de la taula periòdica dels elements químics. És el novè element més abundant de l'escorça terrestre, normalment es presenta de color gris i té una densitat baixa respecte la resta de metalls, característica molt adient per a la fabricació de peces lleugeres. A més a més, és molt resistent a la corrosió [3].



**Figura 3.14:** Titani de grau 2 [3.14]

Aquest metall es pot presentar combinat amb l'oxigen i altres materials per formar diferents minerals, com per exemple la anatasa ( $\text{TiO}_2$ ), la perovskita ( $\text{CaTiO}_3$ ) o la ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ); o també es pot obtenir concentrat en pols, el qual s'obté a partir de la reducció del tetràclorur de titani ( $\text{TiCl}_4$ ) amb magnesi a uns  $800^\circ\text{C}$  sota una atmosfera d'argó [8]. Cal destacar que aquesta pols metàl·lica és pirofòrica i que s'ha de tenir especial precaució quan es treballi amb ella.

Avui en dia hi ha estàndards internacionals que defineixen una gran varietat de diferents graus de titani, cadascun essent característic per les diferents combinacions de diferents elements que el formen i per les seves propietats mecàniques. El grau més comú de titani que es pot trobar en el mercat, i també ser el més utilitzat en el camp mèdic, és el de grau 2, ja que és més fort que el de grau 1, presenta una molt bona relació resistència/densitat, un equilibri de propietats, ductilitat i soldadures excel·lents i és més mal·leable que el de grau 4 [4] [5]. Tot i així, des del grau 1 fins al grau 4 són considerats comercialment purs. Les propietats físiques, químiques i mecàniques més rellevants d'aquest metall es resumeixen a la taula 3.2.

Un aspecte que el fa característic en aplicacions biomèdiques és el seu estat inert. És molt emprat en implants dentals, que consisteixen en els cargols tractats superficialment que s'implanten dins el maxil·lar per a aconseguir una bona osteointegració amb el teixit dur. S'utilitza també en la composició de peces de les pròtesis òssies i el titani és un dels pocs materials que no induirà la formació d'una barrera de teixit fibrós quan estigui en contacte amb l'os. D'aquesta manera, s'aconseguirà una bona osteointegració.

Número atòmic	Pes atòmic (UMA)	Configuració electrònica	Punt de fusió	Punt d'ebullició	Duresa HV superficial	Resistència de tracció (MPa)	Densitat a $20^\circ\text{C}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Energia $K\alpha$ (keV)	Energia $L\alpha$ (keV)
22	47,88	[Ar] $4s^2 3d^2$	$1677^\circ\text{C}$	$3287^\circ\text{C}$	190	345	4,54	4,51	0,45

**Taula 3.2:** Propietats físiques, químiques i mecàniques rellevants del Ti cp grau 2. [5] [6]

### 3.3.2.1 Aliatges amb titani

La necessitat de crear aliatges amb el titani prové de fa més de 60 anys enrere, sobretot en l'àmbit aeroespacial per poder millorar la resistència dels aparells o també en equipament militar. La temperatura de fusió del titani era considerada bona per poder resistir grans temperatures i el fet que aquest metall tingui l'última capa de valència incompleta li permet combinar-se amb molts altres elements i crear combinacions estables [7].

El titani és un dels metalls lleugers que presenta dimorfisme, amb una estructura hexagonal compacta (HCP) i molt estable a temperatura ambient (fase  $\alpha$ ) i una estructura cúbica centrada en el cos (BCC) per sobre de 882°C (fase  $\beta$ ). La temperatura de transformació de fase  $\alpha$  a  $\beta$  s'anomena  $\beta$ -transus. Aquestes dues fases determinen el comportament i les propietats de l'aliatge que forma el titani, ja que venen determinades per la morfologia, la fracció de volum i les propietats individuals d'aquestes. Les diferències entre elles són les següents:

Primer es troba la fase  $\alpha$ , on el titani té molta resistència, li augmenta la fragilitat i si se li afegeixen  $\alpha$ -estabilitzadors el mantenen en aquesta fase i l'endureixen. Així doncs, la presència d'elements  $\alpha$ -estabilitzants provoquen un augment de la temperatura de transformació  $\beta$ -transus, poden arribar a canviar la grandària dels grans i és una fase difícil de modificar. Un exemple de titani en fase  $\alpha$  seria els comercialment purs i un exemple d'un  $\alpha$ -estabilitzador és l'alumini. Tot i així, els aliatges formats en aquesta fase presenten una resposta petita a tractaments tèrmics i si es troben per sota, però molt a prop de la temperatura de 882°C és possible que presenti una estructura  $\alpha/\beta$  si conté algun  $\beta$ -estabilitzador. Si no en té cap, només presentarà una fase  $\alpha$  [33].

Seguidament es troba la fase  $\beta$ , on aquesta presenta un bon conformat pel titani. Si se li afegeixen suficients  $\beta$ -estabilitzants es pot obtenir una estructura totalment  $\beta$  i bastant forta, si no n'hi ha suficients pot provocar un descens retornant novament a la fase  $\alpha$ . Un exemple d'un  $\beta$ -estabilitzant és el molibdè i un dels aliatges més comercialitzats és el Ti13V11Cr3Al [7]. Tot i així, aquesta transformació de fase a fase permet realitzar tractaments tèrmics amb transformació total en els aliatges de titani i permet obtenir aliatges amb microestructures de tipus  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\alpha/\beta$ , depenent dels components que estabilitzin una o altra fase [22] [33].

Finalment es presenta la barreja de fases  $\alpha/\beta$ , la qual ajunta les propietats de les fases  $\alpha$  i  $\beta$  o si més no les complementa. Per exemple, les limitacions en termes de força que presenten els aliatges en fase  $\alpha$  juntament amb la falta de resposta a tractaments calorífics han comportat la investigació de noves composicions que puguin ajudar a combatre les pitjors característiques que la fase  $\alpha$  presenta. L'aliatge més comú i venut d'aquest tipus és el conegut Ti6Al4V [7] [33].

En resum, les propietats generals que adquireixen els aliatges que contenen titani són:

- Alta resistència a la deformació plàstica
- Ductilitat baixa
- Anisotropia en propietats mecàniques i físiques
- Coeficients de difusió baixos
- Major resistència de fluència
- Resistència a la corrosió

Totes les propietats esmentades anteriorment són molt bones per grans màquines aeroespacials o en aplicacions a gran escala, però també serveixen en el camp de la enginyeria biomèdica. Alguns

exemples d'aliatges comuns que continguin com a metall base el titani i que estiguin relacionats amb la medicina es mostren a la taula 3.3:

Aliatge	Aplicació	Observació
Ti6Al4V [9]	La gran majoria de pròtesis, implants dentals.	A la llarga s'ha vist que el vanadi podia provocar problemes de citotoxicitat
Ti15Zr4Nb4Ta [9]	Pròtesis petites, implants dentals	Presenta una bona osteointegració, però no tant com el Ti15Mo5ZrAl
Ti55Ni [10]	Ortodòncia	Té memòria de forma, és pseudoelàstic i permet que la tensió romangui constant

**Taula 3.3:** Aliatges amb titani implantables en el cos.

### 3.3.3 El niobi

El niobi és un metall de transició de símbol Nb, amb el nombre atòmic 41 i se situa al grup 5 de la taula periòdica. Té com a característiques destacables la seva alta ductilitat, fet que el fa ser molt tou, el seu color gris-blavós i la poca abundància que se'n pot trobar. És un metall que es troba al mineral niobita i és molt utilitzat en aliatges amb altres metalls, sobretot amb l'acer, ja que els proporciona una alta resistència. Cal destacar, però, que la quantitat de Niobi que contenen aquests aliatges és molt reduïda. Les seves propietats físiques, químiques i mecàniques més rellevants d'aquest metall es resumeixen a la taula 3.4.



**Figura 3.15:** Niobi [3.15]

El niobi es troba des d'un bon principi combinat amb el tàntal i per poder-lo obtenir aïlladament cal una fase de separació de l'esmentat element. Mitjançant diferents dissolvents s'obté el pentaòxid de diniobi ( $Nb_2O_5$ ), que quan es redueix en carboni en dues etapes s'acaba obtenint el niobi pur i aïllat.

Moltes de les aplicacions possibles per aquets metall són: la producció d'acer, la creació d'imants superconductors, el revestiment del cristall dels vidres de les ulleres, de les lents de càmeres o pantalles (ja que els dona l'habilitat de difondre la llum sense absorbir-la ni refractar-la), la producció de joies, de monedes, entre d'altres [12]. Al ser un metall inert i no reaccionar amb el teixit humà, en el camp de la bioenginyeria és pot utilitzar, tot i que en petites proporcions, ja que encara és un metall que està entrant en el món mèdic.

Número atòmic	Pes atòmic (UMA)	Configuració electrònica	Punt de fusió	Punt d'ebullició	Duresa HV superficial	Resistència de tracció (MPa)	Densitat (g/cm <sup>3</sup> ) a 20°C	Energia K $\alpha$ (keV)	Energia L $\alpha$ (keV)
41	92,91	[Kr] 4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>	2468 ± 5°C	4742°C	160	585	8,57	16,61	2,04

**Taula 3.4:** Propietats físiques, químiques i mecàniques rellevants del niobi [11] [13].

### 3.3.3.1 Aliatges amb el niobi

El niobi és un metall que fàcilment es pot combinar amb altres metalls per produir aliatges amb propietats mecàniques molt fortes, sobretot si es combina amb l'estany (Sn) i el titani (Ti). S'aconsegueix un superconductor que pot treballar a camps magnètics alts, de de 15 a 30T i es pot trobar sobretot en el conjunt d'elements que formen les màquines de ressonància magnètica d'hospitals. En el cas de l'aliatge niobi-titani, també és un element clau per la construcció d'aparells aeroespacials, ja que al tenir punts de fusió i d'ebullició molt elevats provoca un augment de la força de resistència dels materials de què forma part. A més a més, és un material  $\beta$ -estabilitzant i provocarà un descens de la temperatura de transformació, causant inclús que la fase  $\beta$  sigui estable a temperatura ambient. N'és un exemple el niobi de l'aliatge Ti6Al7Nb.

### 3.3.4 El zirconi

El zirconi és un metall de transició de símbol Zr, amb el nombre atòmic 40 i se situa al grup 4 de la taula periòdica. A diferència dels altres metalls exposats anteriorment, el zirconi és un material que es presenta de color blanc-gris, amb una aparença similar a l'acer. És molt dur, resistent a la corrosió i molt utilitzat en reactors nuclears (per la seva baixa secció de captura de neutrons). A més a més, per la seva alta capacitat de resistència de la corrosió, és molt utilitzat en aliatges amb altres materials. Les seves propietats físiques, químiques i mecàniques més rellevants d'aquest metall es resumeixen a la taula 3.5.

Igual que els altres dos metalls anteriors, aquest també és inert al cos humà i a vegades s'utilitza en substitució al titani per pròtesis d'articulacions. Normalment es troba combinat amb un 1% i fins a un



**Figura 3.16:** Zirconium [3.16]

2'5% d'hafni, ja que el procés de separació d'aquest component és molt costós, però al ser un metall de transició amb unes característiques molt semblants al zirconium, no li afecta a les seves propietats. Si s'utilitza en combinació amb l'oxigen s'obté òxid de zirconium ( $ZrO_2$ ) i es pot emprar en el camp de l'odontologia per la confecció de pròtesis fixes, movibles i implants dentals.

Número atòmic	Pes atòmic (UMA)	Configuració electrònica	Punt de fusió	Punt d'ebullició	Duresa HV superficial	Resistència de tracció (MPa)	Densitat (g/cm <sup>3</sup> )	Energia K $\alpha$ (keV)	Energia L $\alpha$ (keV)
40	91,23	[Kr] 4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	1852 ± 5°C	4377°C	85-100	350-390	6,52	15,77	2,17

**Taula 3.5:** Propietats físiques, químiques i mecàniques rellevants del zirconium [14].

### 3.3.4.1 Aliatges amb el zirconium

La propietat més destacada del zirconium és la seva alta resistència a la corrosió, i aquest aspecte és molt positiu per reactors nuclears, ja que també té una baixa secció de captura de neutrons. Però actualment està essent una revolució pel camp biomèdic, en pròtesis i materials que s'implanten en el cos humà: presenta una capa d'òxid passiva que es forma sobre la superfície, posseeix una bona resistència a la corrosió, reuneix altes capacitats contra el desgast i té una densitat baixa. En el cas de l'aliatge titani-zirconium, aquest presenta isomorfisme en ambdues fases: a temperatura ambient presenta una estructura en fase  $\alpha$  comportant-se com un material neutre (endurint el material, però no provocant cap efecte en la temperatura  $\beta$ -transus, només retardant la seva velocitat de transformació); però si se superen els 863°C canvia a una estructura cúbica centrada en fase  $\beta$  que la conservarà fins al seu punt de fusió. Tot i així, es dissol normalment en fase  $\alpha$ . És escollit principalment per aplicacions a temperatures elevades i criogèniques [23] [25].

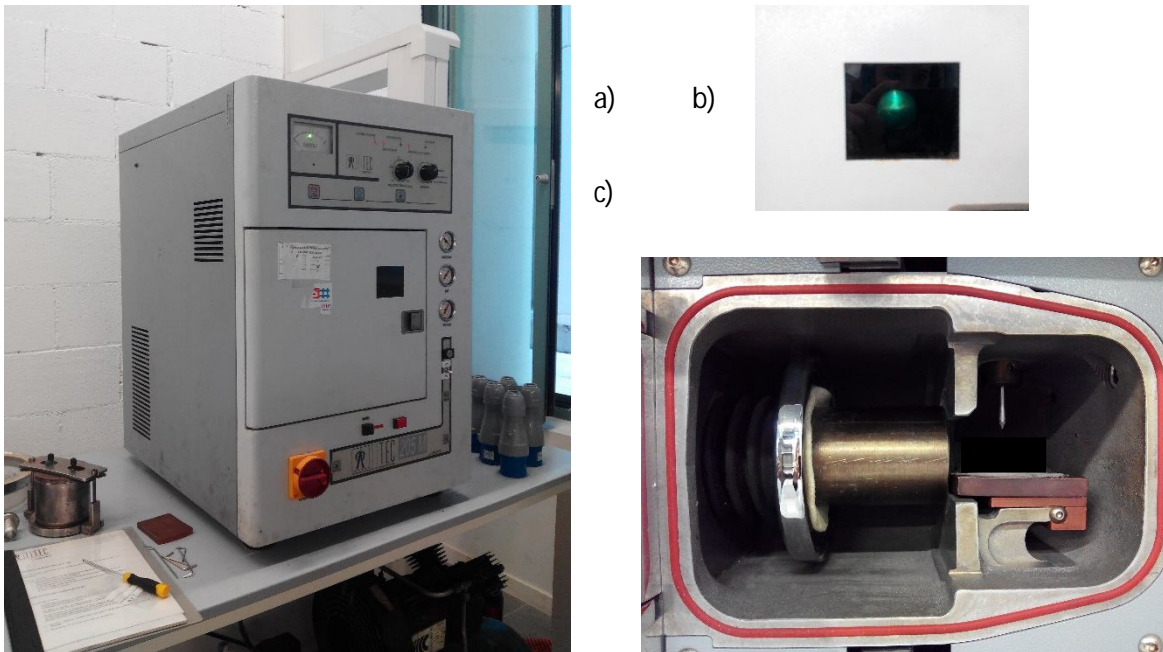
### 3.3.5 Aliatges amb titani, niobi i zirconium

Un dels objectius d'aquest projecte és aconseguir un aliatge amb enllaços metàl·lics i estructura cristal·lina amb aquests tres materials per tal d'estudiar-ne les seves propietats i així avaluar-ne els





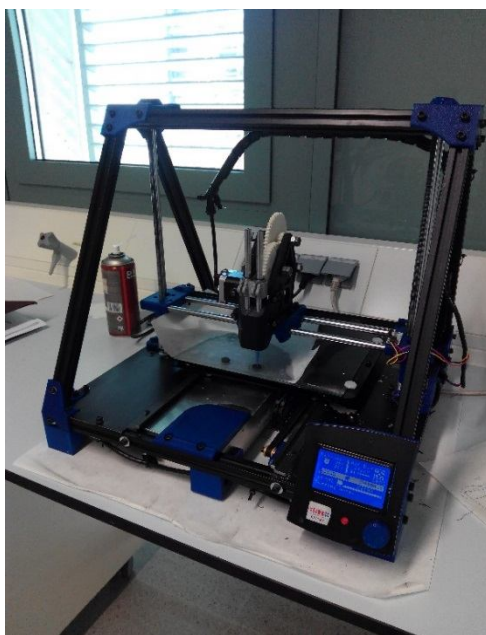
material de forma compactada a l'interior de la màquina, es tanca de forma hermètica, es comprova que les pressions de treball són les correctes, s'escull el temps que la màquina fondrà el material i, al cap d'uns 4-5 minuts després que ho hagi fos tot, es retira amb compte el material de l'interior.



**Figura 3.18:** Forn de fosa de titani TITEC 205M de OROTIG. a) Visualització del forn externament, amb els indicadors de pressió a la part dreta i els posicionadors de temps i emissió de gas a l'interior de la cambra a la part superior. b) Finestreta petita on es visualitza l'arc voltaic que emet l'elèctrode. c) Interior de la obertura del forn compost per un cilindre metàl·lic, on es dipositaran la resta de material que no es fusioni, una placa metàl·lica on es posa el material a fondre a sobre i l'elèctrode metàl·lic

### 3.4.3 Fabricació additiva i rapid prototyping en 3D

L'altre mètode que és utilitzat en aquest projecte per obtenir les peces metàl·liques dels corresponents aliatges és el basat en la fabricació additiva i ràpid prototipatge utilitzant una impressora 3D, concretament la que disposa el laboratori del Grup de Recerca BBT (Biomaterials, Biomecànica i Enginyeria de Teixits) a l'Escola d'Enginyeria de Barcelona Est, una RepRap BCN 3D modificada per fer impressions amb "tintes" enlloc de fil de fusió. Consisteix en una impressora fabricada i composta per peces obtingudes mitjançant la impressió 3D que, a partir de l'addició de la mescla del material que es vulgui obtenir imprès, surt d'una xeringa mitjançant un a peça que pressiona la mescla fins l'orifici de sortida. La tinta es diposita sobre la superfície de la màquina i anirà imprimint-se de la forma geomètrica dissenyada, la qual estarà ja establerta i guardada dins una targeta de memòria. Cal destacar que es necessita un procés de calibratge del sortidor de tinta abans de començar a imprimir, de manera que el procés general d'impressió és de durada llarga.



**Figura 3.19:** Impressora 3D RepRap BCN 3D

## 3.5 Mètodes de caracterització

### 3.5.1 Introducció

El present projecte pretén estudiar les característiques físiques, químiques i mecàniques dels aliatges metàl·lics que es duren a terme. Per poder obtenir aquestes dades es poden utilitzar uns mètodes de caracterització de materials que permeten obtenir informació a partir de la resposta d'un material al ser pertorbat per una senyal, analitzant les seves respostes i poder-los aplicar una utilitat en una aplicació del món de l'enginyeria de materials; o també mitjançant l'observació o processos químics en la superfície d'aquests. Així, es pot obtenir informació sobre la composició, l'estructura, la topografia, la morfologia, entre altres propietats. Aquests processos necessiten:

1. Tècnica instrumental o d'anàlisi, que comprèn tot el procés científic fonamental que proporciona informació de la caracterització de materials i/o substàncies.
2. Mètode instrumental o d'anàlisi, que implica l'aplicació específica de la tècnica instrumental per resoldre un problema determinat. Comporta:
  - i. Procediment: instruccions per realitzar el mètode (normes, processos normalitzats...)
  - ii. Protocol: procediment detallat que condueix als resultats comparables.

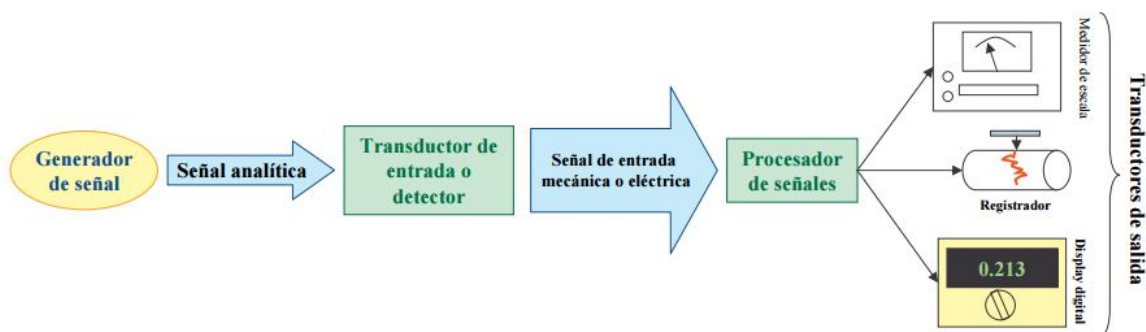


Figura 3.20: Esquema de funcionament de qualsevol equip per la caracterització i l'anàlisi de materials [3.20]

### 3.5.2 Taula de mètodes de caracterització

A continuació, es presenta en un quadre resum l'estat de l'art d'alguns dels diferents mètodes de caracterització que existeixen i que avui en dia s'utilitzen, especificant el seus aspectes més destacables i així poder-ne fer una comparativa entre ells.

Mètode	Tipus	Funcionament	Avantatges	Inconvenients
<b>Profilòmetre mecànic</b>	Topografia	S'estudia la rugositat i el perfil superficial d'un material passant-hi una punta molt fina per sobre	Com més fina és la punta, més precisa serà la mesura final de la superfície	Si la punta no es prou fina el perfil final pot no ser fiable. És un procés delicat i s'ha de tenir molta cura
<b>Microscopia Interferomètrica (IM)</b>	Topografia	S'estudia la rugositat i el perfil superficial d'un material sense tenir contacte amb la superfície i obtenint imatges en 3D. L'objectiu interferomètric disposa d'un divisor del feix que envia una part de la llum a la superfície de la mostra i l'altra a un mirall de referència. Mitjançant un escaneig vertical es localitzen els punts d'enfoc per cada punt de la mostra, generant així un mapa tridimensional de la superfície	No és necessari mantenir un contacte amb la superfície del material i s'evita una possible fissura de la superfície	És molt car, sobretot l'objectiu d'on surt la llum.

<b>Microscopia Òptica</b> [17]	Superficial	S'estudia la superfície del material mitjançant diferents objectius i lents	Molt senzill d'utilitzar i permet veure a simple vista com és la superfície del material	Només dóna informació de caràcter visual; com és l'aspecte del material
<b>Assaig de Microduresa Vickers (HV)</b>	Microduresa	S'estudia la duresa dels materials (resistència del material al ser penetrat) mitjançant un penetrador de diamant amb un angle de 136°	Constitueix una millora de l'assaig de duresa Brinell i pot utilitzar-se en superfícies no planes	No es pot llegir directament de la màquina; s'ha d'aplicar la fórmula 1.5: $HV = (1.8544 * F) / d^2 \quad (\text{Eq. 1.5})$ on d és la diagonal de la marca quadrada a la superfície i F és la força aplicada
<b>Microscopia de Força Atòmica (AFM) / Microscopia d'Efecte Túnel (STM)</b> [17]	Superficial i microestructura	S'estudia la rugositat i el perfil superficial d'un material mitjançant l'emissió d'un feix d'electrons sobre la superfície	S'aconsegueixen punts de mesura més petits i precisos	L'equipament és car perquè té molta precisió de detall en la mesura
<b>Microscopia d'Escaneig d'Electrons (SEM) amb Espectroscopia de Dispersió d'Energia (EDS)</b> [17]	Superficial, morfologia i microestructura	S'emet un feix d'electrons, el qual segueix una trajectòria en línies paral·leles, sobre una àrea determinada d'una mostra mentre en un monitor es visualitza la informació que procedeix de la superfície. Les dues radiacions resultants més importants de la interacció feix-mostra són:  - <i>Electrons secundaris</i> : de baixa energia (desenes d'eV) resultants de l'emissió per part dels àtoms més propers a la superfície degut a la col·lisió amb el feix incident  - <i>Electrons retrodispersats</i> : electrons que han xocat amb els àtoms de la mostra i han sigut reflectits.	Té molta precisió de mesura, amb una resolució alta, i permet obtenir moltes característiques detallades tant de la superfície com de la composició química de la mostra	Requereix treballar al buit i a vegades s'ha de recobrir la mostra per ser estudiada. També, la intensitat de l'emissió varia en funció de l'angle que forma el feix incident amb la superfície del material (topografia de la mostra)

		La irradiació de rajos X o emissió secundària que es genera a l'excitar una mostra amb una font emissora de rajos X en un detector permet obtenir: Un patró específic composicional de la mostra i/o una anàlisi semi-quantitativa composicional		
<b>Espectroscopia Fotoelectrònica de Raig X (XPS)</b> [17]	Gruix superficial i orientació/organització de les partícules	S'emeten raigs X sobre la superfície del material i els electrons que són expulsats de la superfície donen informació de la composició química superficial i d'energia	Amb poca fondària pot donar molta bona informació sobre la composició química superficial	Com més resolució es vulgui, més cara serà l'aparell de mesura
<b>Espectrofotòmetre de Transformada de Fourier (FTIR)</b> [17]	Orientació/organització de les partícules	S'emeten raigs infrarojos sobre la superfície del material. Un detector determina el canvi de longitud d'ona que es produeix i es provoca una absorció característica segons l'enllaç donat, tot mitjançant transformades de Fourier	Millora la resolució dels espectres, és un procés ràpid i s'obté una major sensibilitat	
<b>Difracció de raigs X (XRD)</b> [17]	Orientació/organització de les partícules en cristalls	S'emeten raigs X sobre un cristall. Els angles provocats i la intensitat d'aquests raigs contenen informació sobre la densitat dels electrons dins el cristall. Utilitzant la Llei de Bragg es troba el patró d'organització dels àtoms dins el cristall	Té molta precisió	El material ha de ser cristal·lí. No permet treballar amb estructures amorfes, gasos i dissolucions
<b>Angle de contacte / Energia lliure superficial</b> [17]	Forces superficials	Tècnica que permet identificar el caràcter hidrofílic o hidrofòbic d'un material en funció de l'angle d'una gota sobre la superfície i la tensió superficial	Tècnica fàcil i ràpida	S'ha de tenir molta cura en la seva utilització, ja que és un procés delicat
<b>Espectroscopia de masses (MS)</b>	Composició química, atòmica	S'emet un feix de ions contra la superfície del material i ordena els ions	És utilitzat en la indústria per analitzar	L'eficiència varia segons l'element

		en funció de la seva relació de massa/càrrega	semiconductors, biosensors i cadenes polimèriques complexes	d'anàlisi en diverses ordres de magnitud
<b>Espectroscopia d'ió-massa Secundària (SIMS) [17]</b>	Composició química	S'emet un feix de ions contra la superfície del material. Aquesta emet una energia que dispara ions secundaris carregats elèctricament i amb l'espectròmetre de masses es pot veure la composició del material	Pot determinar la llargada de les cadenes de polimers i si contenen algun residu	És molt cara
<b>Assaig mecànic de compressió</b>	Resistència i deformació	Es realitza un esforç de compressió en materials per poder determinar la resistència i la deformació que posseeixen	Es pot realitzar per qualsevol tipus de material	S'ha de col·locar la proveta el més centrada possible, ja que poden variar molt els resultats que s'obtinguin
<b>Test de citotoxicitat</b>	Toxicitat davant les cèl·lules	Es realitzen proves d'adhesió cel·lular als materials per comprovar la capacitat de les cèl·lules d'adherir-s'hi o no. Es pot comprovar el resultat amb un espectrofotòmetre, el qual s'utilitza per quantificar substàncies	Molt eficient i fàcil de realitzar	És un procediment car, llarg i s'ha de realitzar en càmeres de cultiu

**Taula 3.6:** Resum d'algunes tècniques de caracterització de materials

De tots els mètodes de caracterització exposats a la taula anterior, els que s'utilitzen en aquest projecte per estudiar les característiques dels aliatges creats són: la Microscopia Òptica, l'Assaig de duresa Vickers (HV), la Microscopia d'Escaneig d'Electrons (SEM) amb Espectroscopia de Dispersió d'Energia (EDS), la Microscopia Interferomètrica (IM), l'Assaig mecànic de compressió i el Test de citotoxicitat. També es realitzarà un anàlisi d'imatge per processar-les i facilitar el seu estudi de caracterització.

## 4 MATERIALS I MÈTODES

### 4.1 Introducció

Un dels objectius del present projecte és aconseguir la creació de peces de titani i d'aliatges de titani amb zirconi i titani, zirconi i niobi amb els recursos que es disposen al Grup de Recerca BBT (Biomaterials, Biomecànica i Enginyeria de Teixits) a l'Escola d'Enginyeria de Barcelona Est. Si s'acaba assolint l'objectiu, es podran estudiar les característiques físiques, químiques i mecàniques de les peces obtingudes i poder-ne fer estudis de futur.

Com ja s'ha esmentat a l'apartat 3.4, es recorren a dos processos diferents per obtenir les peces desitjades metàl·liques. El primer procediment explicat és el que s'utilitza el forn d'arc voltaic TITEC 205M OROTIG<sup>®</sup>; seguidament, s'explicarà el que s'utilitza una impressora RepRap BCN 3D modificada, de fabricació additiva i rapid prototyping en 3D. En ambdós casos es concreten i es descriuen les pautes seguides que permetran comprendre i avaluar tot el procediment realitzat fins a l'obtenció del producte final.

### 4.2 Preparació de les mostres en el forn d'arc voltaic

#### 4.2.1 Preparació de la pols

Aquest projecte treballa amb tres tipus de metalls i aliatges diferents: Ti cp de grau 2 -325 mesh<sup>1</sup> 99,5% (metal basis)<sup>2</sup>; Zirconi -325 mesh empaquetat en aigua i Niobi -325 mesh, 99,8% (metal basis); Ti cp de grau 2, TiZr i TiNbZr respectivament, on tots tres metalls són de la marca Alfa Aesar<sup>®</sup>.

Per poder crear cada aliatge s'estudien quines són les millors proporcions de cada component en pes per així obtenir el més adient i òptim, sense malgastar massa material. Segons el manual del forn, la quantitat mínima de material que pot fondre és d'uns 15-16g aproximadament. Totes les proporcions

---

<sup>1</sup> Dimensió de la malla

<sup>2</sup> La puresa del producte és determinada pel contingut de metall del material

de cada aliatge tenen un pes final de 15-16g. Les millors proporcions de realització de les mescles es troben a la taula 4.1, la qual es mostra a continuació:

	% Ti	% Zr	% Nb	Proporció final
<b>Ti cp de grau 2</b>	100	-	-	Ti
<b>TiZr</b>	85	15	-	Ti15Zr [24] [29]
<b>TiNbZr</b>	74	13	13	Ti13Nb13Zr [26] [28]

**Taula 4.1:** Relació de proporcions en % de cada metall per la realització de l'aliatge

### 1. Ti cp de grau 2

En una bàscula KERN KB 360-3N de precisió 0,001g es pesen 15-16g de titani mitjançant una espàtula sobre una safata de dimensions petites de plàstic. Seguidament, la pols es diposita dins un pot de 40 ml de capacitat màxima.

### 2. Ti15Zr

Es calculen els grams de pols necessaris per a cada component segons la proporció escollida. Suposant que es vol un pes de 15g de pols final:

$$15g Ti * \frac{85g Ti}{100g Ti} = 12,75g Ti \quad (\text{Eq. 1.6})$$

$$15g Ti - 12,75g Ti = 2,25g Zr \quad (\text{Eq. 1.7})$$

Els pesos finals són de 12,75g de titani i 2,25g de zirconi. El zirconi es troba en estat de pols sòlida immersa dins un líquid en un pot. Per tal d'obtenir la pols seca, es deixa evaporar una quantitat extreta amb una espàtula sobre d'un plat de vidre i dins una cambra de flux. Passats uns 40 minuts, la pols es troba seca i llesta per ser pesada. La pols sobrant es guarda en un pot tancat i segellat amb Parafilm M® dins l'armari de productes del laboratori. Els dos materials es pesen sobre una safata de dimensions petites a la balança de precisió i s'introdueixen en un pot de 40 ml de capacitat màxima, segellat amb Parafilm M®.

### 3. Ti13Nb13Zr

Es calculen els grams de pols necessaris per a cada component segons la proporció escollida. Suposant que es vol un pes de 15g de pols final:



$$15g Ti * \frac{74g Ti}{100g Ti} = 11,1g Ti \quad (\text{Eq. 1.8})$$

$$15g * \frac{13g}{100g} = 1,95g \text{ de Zr i } 1,95g \text{ de Nb} \quad (\text{Eq. 1.9})$$

El resultat de l'equació 1.7 correspon als grams que es necessiten pel zirconi i també pel niobi respectivament, que juntament amb els 11,1g de titani s'obtenen els pesos finals. Es pesen els corresponents valors en una bàscula de precisió sobre una safata de plàstic de dimensions petites i es dipositen dins un pot de 40 ml de capacitat màxima, reforçant el tancament amb Parafilm M®.

#### 4.2.2 Compactació

A fi que la pols no s'escampi per l'interior del forn, es preparen unes pastilles compactades de pols metàl·lica mitjançant una compactadora de pastilles Specac STAR. En qualsevol de les mescles de Ti cp de grau 2, Ti15Zr i Ti13Nb13Zr es realitzen pastilles d'entre 3 i 5g de pols, compactades amb 1t.

Un cop obtingudes les pastilles, es dipositen en un pot de 40ml de capacitat màxima amb l'objectiu de ser transportades al forn de fusió d'arc voltaic.

#### 4.2.3 Procés de fusió de la pols al forn d'arc voltaic

Abans d'encendre el forn OROTIG TITEC 205M© es comprova que la sortida de gas d'argó estigui oberta i el despregui de forma constant per poder treballar correctament. La sortida de gas proporciona 6 bar, però la màquina només necessita 4 bar. També es necessiten 6,5 bar d'aire. Les especificacions tècniques es poden consultar a l'annex I.

Se segueix el mateix protocol de funcionament del forn per obtenir el botó fusionat metàl·lic pels tres tipus d'aliatges diferents:

- Per mètodes de seguretat, és convenient utilitzar la màquina amb guants de làtex i mascareta.
- S'engega el forn i s'espera uns minuts a que la pressió d'aire i d'argó s'estabilitzi, mentre circula per l'interior de tota la màquina.
- S'obra l'obertura, que estarà en posició vertical, i es comprova que està neta per dins i no té cap agent contaminant que impedeixi una bona fusió del material.
- Es col·loca el cilindre sobre un paper de filtre i sobre una superfície circular i es premen els botons que permeten pujar la base circular cap amunt: el cilindre ha d'estar col·locat de forma que quan es realitzi la fusió, si cauen restes de material puguin

dipositar-se a dins seu, evitant que s'escampin per l'interior de la màquina. En aquest cas és possible que parts internes del forn puguin quedar malmeses.



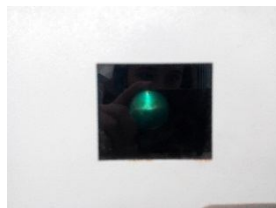
**Figura 4.1:** Cilindre col·locat sobre la base circular

- Es tanca l'obertura i es posiciona la forma de treball de l'interior del forn en "MANUAL"; és a dir, la màquina restarà de forma horitzontal durant tot el procés de fusió.
- S'obre l'obertura i es col·loca la pols compactada sobre la placa de coure: la distància de l'elèctrode de tungstè a les pastilles compactades ha de ser òptima perquè no es desprengui material per l'interior del forn. Es considera que la millor distància és l'equivalent al gruix de la placa metàl·lica on es diposita el producte final, tot i que s'ha anat variant depenent del resultat obtingut.



**Figura 4.2:** D'esquerra a dreta: Placa de coure; Posició de treball en horitzontal i determinació de la distància de l'elèctrode

- Es tanca l'obertura i s'escull el temps de fusió de cada aliatge: pel titani, el temps va ser de 22,5 segons (el temps mínim de fusió que disposa la màquina), per l'aliatge de Ti15Zr es va fer també amb 22,5 segons i en el cas de l'aliatge de Ti13Nb13Zr, es van fer dos fusions, ja que amb una sola, el resultat no era satisfactori. La primera fusió va ser de 25 segons i la segona de 22,5 segons.
- Transcorreguts uns 4 minuts a l'acabar la fusió s'obra l'obertura i amb unes pinces s'agafa la mostra i es diposita sobre una placa de coure. No es pot agafar mai amb les
-



**Figura 4.3:** Finestra petita on es visualitza l'arc voltaic que emet l'elèctrode

mans perquè es troba a una temperatura molt alta, sempre s'ha d'agafar amb unes pinces o estri per subjectar capaç d'aguantar-la i deixar-la refredar adequadament.

- En els tres casos s'han obtingut peces en forma de botó (veure figura 4.4) d'uns 2'5cm de diàmetre per 1cm d'alçada aproximadament. La capa externa ha quedat una mica oxidada, degut a l'oxidació quan s'acaba la fusió i es refreda, però no afecta a l'estudi posterior de caracterització.



**Figura 4.4:** Peça de titani fusionada en el forn TITEC 205M OROTIG©

## 4.3 Preparació de les mostres de rapid prototyping amb impressió 3D

### 4.3.1 Preparació de la tinta

La impressora RepRap BCN 3D que disposa el BBT treballa amb xeringues Nordson EFD Optimum® de 3cc de capacitat. La tinta que s'utilitza està formada per pols de metall i Plurònic® F-127 SIGMA®, un copolímer també anomenat poloxamer format per un bloc central hidrofòbic de poli(òxid de propilè) i a cada costat dos blocs de poli(òxid d'etilè), que es barreja en aigua i s'obté un gel que ajuda a mantenir unides i compactes les partícules de pols de metall. Segons els doctorands del laboratori, la proporció mínima perquè una estructura impresa s'aganti fermament és de 3,33g de pols més 1,5g de plurònic.

1. Ti cp de grau 2

Per la preparació de la pols de titani es pesen 3,33g de material sobre una safata de dimensions petites en la bàscula de precisió. La pols es diposita dins un pot preparat per ser introduït posteriorment en una mescladora d'alta velocitat SpeedMixer DAC 150.1 FVZ (veure figura 4.5).

Paral·lelament, es prepara el gel de plurònic al 30% en volum. Se'n pesen 1'5g a la bàscula de precisió sobre una safata de plàstic i de petites i es diposita dins el pot que conté la pols metàl·lica. Finalment, el pot s'introdueix dins la mescladora d'alta velocitat a 3500 rpm durant 2 minuts. Si la mescla surt encara molt dura o no s'ha acabat de barrejar tot, amb una espàtula es barreja manualment i s'acaba de homogeneïtzar tota i es torna a col·locar dins la mescladora durant 1 minut més, fins que acabi de sortir bé. Es deixa reposar i refredar uns minuts.

## 2. Ti15Zr

Es calculen els grams de pols necessaris per a cada component segons la proporció escollida. Suposant que es vol un pes de 3,33g de pols final:

$$15\% * \frac{3,33g \text{ Ti}}{100\%} = 2,83g \text{ Ti} \quad (\text{Eq. 1.10})$$

$$3,33g \text{ Ti} - 2,83g \text{ Zr} = 0,5g \text{ Zr} \quad (\text{Eq. 1.11})$$

Els resultats finals són de 2,83g de Ti més 0,5g de Zr. El plurònic que s'utilitza és el mateix que s'ha preparat per la tinta de titani i el pes és el mateix. Es realitza el mateix procediment amb la mescladora d'alta velocitat.

## 3. Ti13Nb13Zr

Es calculen els grams de pols necessaris per a cada component segons la proporció escollida. Suposant que es vol un pes de 3,33g de pols final:

$$74\% * \frac{3,33g \text{ Ti}}{100\%} = 2,48g \text{ Ti} \quad (\text{Eq. 1.12})$$

$$3,33g - 2,48g \text{ Ti} = 0,85g \text{ Nb i Zr} \quad (\text{Eq. 1.13})$$

$$\frac{0,85g}{2} = 0,425g \text{ de Nb i } 0,425g \text{ de Zr} \quad (\text{Eq. 1.14})$$



**Figura 4.5:** SpeedMixer DAC 150.1 FVZ

Els resultats finals són de 2,48g de Ti, 0,425g de Nb i 0,425g de Zr. El plurònic que s'utilitza és el mateix que s'ha preparat per la tinta de titani, i el pes és el mateix. Es realitza el mateix procediment amb la mescladora d'alta velocitat.

#### **4.3.2 Preparació de la impressora RepRap BCN 3D**

Abans d'engegar la impressora és convenient comprovar que tot està ben connectat, tot es troba en bon estat i no hi ha cap rodeta de l'engranatge de la màquina malmesa o en mal estat. Si és així, no es pot utilitzar la impressora, ja que són peces molt delicades i es poden trencar fàcilment. Les especificacions tècniques es poden consultar a l'annex II.

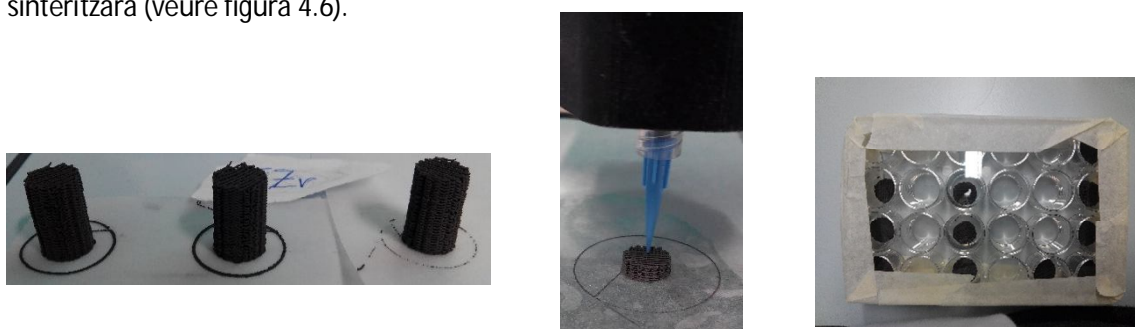
Se segueix el mateix protocol de funcionament de la impressora 3D per obtenir la peça final pels tres tipus d'aliatges diferents:

- S'engega la màquina. Amb un fluid sintètic de grau alimentari amb PTFE es ruixa un paper i es col·loca sobre la base de la impressora: aquest fluid adhereix el paper sobre la base de tal manera que no provoca la presència de bombolles d'aire i permet una impressió sobre una superfície completament plana.
- Es comprova que la placa estigui ben alineada de forma visual, afluixant o collant els cargols dels extrems de la placa amb una clau Allen.
- Es descarquen els cargols d'on es col·loca la xeringa de tinta. Amb una espàtula es diposita la tinta ja preparada dins una xeringa, es col·loca el pistó i la punta i es tornen a cargolar els cargols.
- A la pantalla que té incorporada, se selecciona el programa que permet canviar la posició de la sortida de la tinta de la xeringa en els eixos X, Y i Z. S'ha de tenir cura que la punta de la xeringa no s'arrossegui massa per la plataforma ni tampoc que hi hagi massa espai entre elles, ja que la tinta no acabaria de sortir del tot bé en ambdós casos.
- Se selecciona el tipus de geometria que tindrà la base i tota la peça.

- Un cop acabada la peça, la màquina torna al seu estat inicial.

Pels tres aliatges es realitzen tres peces de la mateixa geometria, la qual determina la forma de la base que tindran en tota l'estructura. Aquesta geometria es dissenya mitjançant el software Simplify3D, però en aquest projecte s'utilitza una malla ja donada, ja que no se centra en el disseny de la base. Es fan peces d'1,3cm d'alçada aproximadament per realitzar els estudis de caracterització corresponents i també es fan peces més petites d'1mm d'alçada per estudiar-ne la composició més endavant.

Un cop ja seques, es col·loquen en uns recipients especials per ser transportades cap al forn que les sinteritzarà (veure figura 4.6).



**Figura 4.6:** D'esquerra a dreta: Tres peces de Ti15Zr d'1'3cm d'alçada; Peça d'1mm d'alçada de Ti cp de grau 2; Recipient especial reforçat amb cinta adhesiva per poder transportar les peces

### 4.3.3 Sinterització

El procés de sinterització consisteix en passar les peces per un tractament tèrmic a una temperatura inferior a la de fusió de la mescla que li incrementarà la força dels enllaços entre les partícules i la seva resistència. En aquest projecte s'ha utilitzat un forn Carbolite® Tubular de buit HTV que treballa fins a temperatures màximes d'entre 1200°C i 1500°C. Algunes característiques d'aquest forn són les següents:

- El rang de temperatura que treballa és d'entre 1200°C i 1500°C.
- Inclou un sistema de buit fins arribar a  $10^{-5}$ Mbars.
- El sistema de buit i tots els controladors estan situats en una base inferior i es connecten al tub mitjançant uns colzes d'acer inoxidable.
- Ambdós costats s'han d'ajustar amb taps terminals de ceràmica cònica per aconseguir la temperatura més uniforme a dins del tub.
- Un dels extrems del tub està tancat mitjançant una platina d'acer inoxidable fàcilment desmuntable per la col·locació de la mostra.

El procediment que segueixen les peces d'aquest projecte és descrit a la llista següent:

- Les peces passen una nit dins una estufa per eliminar el binder (plurònic) que contenen, a temperatura ambient.
- L'endemà, es retiren les peces de dins l'estufa i es col·loquen sobre una gaveta d'alúmina, que conté boletes d'ítria i zircònia, que s'introdueix dins un forn Carbolite tubular (veure figura 4.7).
- A l'interior del forn es fa el buit fins arribar a  $10^{-5}$ mbars i, un cop assolit, es va augmentant la temperatura a una raó de  $2,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  fins arribar a  $1350^{\circ}\text{C}$ .
- Al cap de 3 hores es baixa la temperatura, el qual és un procés incontrolable, fins assolir una temperatura ambient per retirar-les.
- Finalment, s'obtenen peces amb un color metàl·lic i rígides (veure figura 4.8).

Per aquest projecte, es posen totes les peces a la mateixa gaveta i el que s'obté són peces rígides, conservant la forma original, però amb un color diferent cadascuna: pel que fa la peça de Ti15Zr sembla més oxidada que la resta de peces, però no és un problema destacable.



**Figura 4.7:** Forn Carbolite® Tubular amb buit



**Figura 4.8:** D'esquerra a dreta: vista de l'alçat de les figures d'1,3cm, la primera correspon a una de les peces de Ti cp de grau 2, la segona de Ti15Zr i la tercera de Ti13Nb13Zr; vista de la planta de les peces anteriors, comprovant que la base, i per tant la geometria, no s'ha modificat en el procés de sinteritzat

## 4.4 Caracterització

Aquest apartat està organitzat de manera que primer s'exposa l'explicació per les mostres obtingudes mitjançant el forn d'arc voltaic i, seguidament, les obtingudes per la impressora 3D.

Abans de començar els mètodes de caracterització, els botons metàl·lics es tallen per la meitat mitjançant una serra automàtica BUEHLER Delta™ AbrasiMet®, llimant la capa interna del material. Si és necessari, amb una lima manual es repassen aquelles parts de la mostra que han quedat rugoses i sobresurten massa. Paral·lelament, les peces impreses no es tallen i es mantenen tal i com s'han obtingut.

#### 4.4.1 Polir les mostres

Un cop s'obtenen les dues meitats de les peces del forn d'arc voltaic, en tots els casos s'ha escollit la meitat més gruixuda o la més gran per ser polida. En el cas de les peces impreses, s'agafen els discs petits d'1mm d'alçada per ser polides.

Aquest procediment és el mateix per totes les peces en general: el primer pas consisteix en recobrir amb pols de baquelita Struers MultiFast la meitat o peça escollida mitjançant l'embotidora Struers LaborPress-3: aquest procés permet subjectar la peça metàl·lica quan es poleix de forma automàtica i no afecta en processos posteriors de caracterització, ja que és aïllant de l'electricitat i resistent a l'aigua i als solvents. Per totes les peces s'han necessitat dues cullerades de Baquelita, a una força de 20kN, en un temps de 5 minuts a 180°C per fondre-la tota i un temps de 5 minuts perquè es refredi del tot i quedi solidificada.

Per polir les mostres, s'utilitza una polidora automàtica Struers RotoPol-31 (veure figura 4.12) on s'hi ajusta la velocitat en què giraran les mostres, la pressió de sortida de l'aigua mentre gira el disc inferior i la força necessària per polir, entre d'altres. En aquest projecte s'utilitza una força de 10N i una velocitat de 150rpm. El temps de gir de les mostres varia en funció del polit actual, però com més s'augmenta el nombre de gra del disc abrasiu de carbur de silici (SiC), menys temps es necessita. Els discos que s'empren, per ordre, són d'una grandària de gra de 400, 1200, 4000, de 300mm de diàmetre i finalment es poleixen les mostres en un disc de vellut també de 300mm de diàmetre. Aquest últim disc no s'utilitza amb l'aigua de la polidora, sinó que se substitueix per sílica col·loidal o diòxid de silici SiO<sub>2</sub>, ja que millora l'acabat superficial del polit (veure figura 4.9).

#### 4.4.2 Atac químic superficial

Aquest procés és el mateix per totes les mostres en general, ja que totes elles necessiten un atac superficial per poder visualitzar millor els grans que conté. S'utilitza una mescla química que actua com a reactiu i ataca la superfície del material, sense modificar-ne la composició química, de manera que mitjançant una bona microscopia òptica permeti una bona visualització dels grans i els seus límits. Existeixen molts atacs químics de l'estil, però el més adient per les mostres metàl·liques és el Kroll [27]. Els materials i condicions són:





**Figura 4.9:** D'esquerra a dreta: Polidora automàtica Struers RotoPol-31 amb el disc de vellut; Peça de Ti cp de grau 2 acabada de polir i recoberta amb pols de Baquelita solidificada

- Temperatura ambient
- Aprox. 20"
- 92ml H<sub>2</sub>O
- 6ml HNO<sub>3</sub> (PanReac© 65% en volum; M=63,01 g/mol; ρ=1,395kg/L)
- 2ml HF (PanREac© 40% en volum; M=20,01 g/mol; ρ=1,13 kg/L)

Es prepara el reactiu per obtenir una dissolució total de 40ml a dins una cambra de flux:

$$x * \frac{65}{100} = 6ml; \quad x = 9,23ml \text{ en } 100ml \text{ d'HNO}_3 \quad (\text{Eq. 1.15})$$

$$40ml * \frac{9,23ml}{100ml} = 3,7ml \text{ d'HNO}_3 \quad (\text{Eq. 1.16})$$

$$y * \frac{40}{100} = 2ml; \quad y = 5ml \text{ en } 100ml \text{ d'HF} \quad (\text{Eq. 1.17})$$

$$40ml * \frac{5ml}{100ml} = 2ml \text{ d'HF} \quad (\text{Eq. 1.18})$$

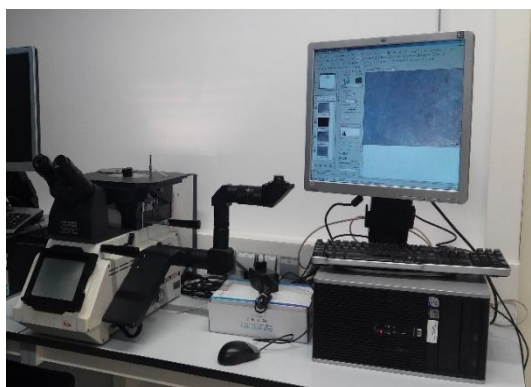
$$3,7 + 2 + z = 40ml \text{ de solució total}; \quad z = 34,31ml \text{ d'H}_2\text{O} \quad (\text{Eq. 1.19})$$

L'atac es realitza dins la cambra de flux, on el procediment és igual per totes les mostres d'aliatges: amb guants de nitril, es disposa una quantitat petita de líquid dins un pot de plàstic i una quantitat petita d'aigua destil·lada dins una placa de Petri. Se subjecta la mostra amb unes pinces i es mulla la part a ser atacada durant el temps corresponent per a cadascuna d'elles. Seguidament, es mulla la mostra amb l'aigua destil·lada per netejar-la després de l'atac i poder observar els grans superficials. Es pot realitzar més d'un atac amb el mateix reactiu, fins notar que l'atac no és tant immediat, que llavors es prepara un reactiu nou.

El temps d'exposició d'atac de cada mostra varia segons el resultat final de l'atacat superficial, depenent de si els grans s'han pogut observar amb claredat o no: per les mostres del forn d'arc voltaic, la mostra de Ti cp de grau 2 s'ataca durant 16 segons, la de Ti15Zr durant 9 segons i la de Ti13Nb13Zr durant 14 segons aproximadament. En el cas de l'aliatge de Ti13Nb13Zr es redueix un 25% en volum el reactiu de Kroll perquè quan s'ataca per primera vegada queda massa sobre-atacat i no s'aprecien els grans de la superfície. Després de tornar a polir la mostra, s'ataca amb el reactiu reduït al 25% durant 14 segons i es mostren millor els grans en la mostra. Per altra banda, per les mostres impreses se segueix utilitzant el reactiu reduït al 25% per no atacar-les massa: per la mostra de Ti cp de grau 2 s'empren 10 segons, la mostra de Ti15Zr 5 segons i la de Ti13Nb13Zr 10 segons aproximadament. En tots tres casos, es visualitzen correctament els grans a simple vista.

#### 4.4.3 Microscopia òptica

La microscopia òptica es duu a terme amb un microscopi que mostra la superfície de la mostra a una pantalla d'un ordinador (veure figura 4.10). Les imatges s'ajusten a una llum blanca i s'enfoquen utilitzant diferents objectius des de 5 fins a 50 augments per veure amb més claredat petits detalls de la superfície a estudiar. En aquest projecte s'empra el programa AnalySIS OLYMPUS, amb el qual es prenen les fotografies de les superfícies a analitzar i es guarden les imatges amb l'escala en què estan preses. En el cas de les mostres obtingudes amb el forn d'arc voltaic, al tenir una superfície força gran, es necessita una placa amb una obertura més gran perquè tota la superfície es pugui visualitzar a l'ordinador. Per les altres mostres no és necessari. A l'annex III s'explica el funcionament del programa AnalySIS OLYMPUS.



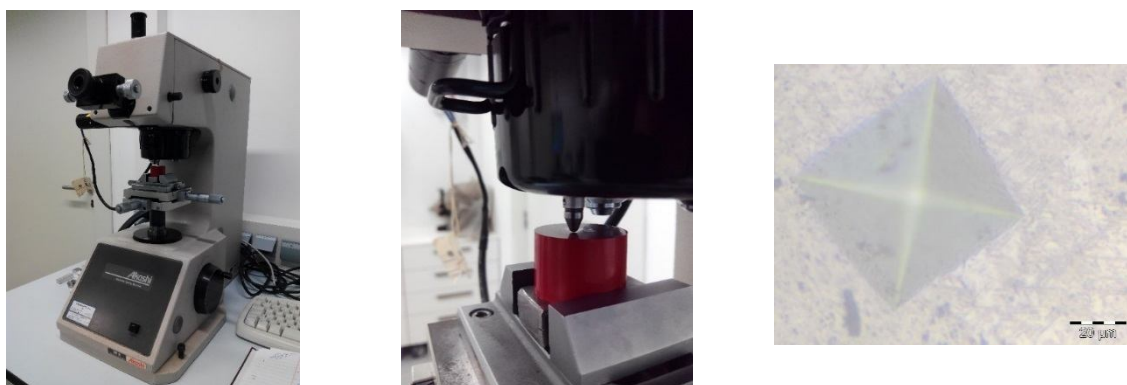
**Figura 4.10:** Microscopi electrònic OLYMPUS

#### 4.4.4 Microdureza Vickers (HV)

La microdureza de les mostres s'analitza mitjançant un duròmetre (veure figura 4.11) emprant l'assaig Vickers. Per a totes les mostres, la càrrega emprada per penetrar la superfície del material amb l'indentador (veure figura 4.14) és de 0,5kg i es visualitzen les indentacions amb una lent de 40

augment. Per les mostres del forn d'arc voltaic es realitzen tantes indentacions possibles de forma vertical per aconseguir un valor final mitja de totes elles, mentre que les de les mostres impreses es realitzen sobre un filament de tinta que sigui llarg i relativament ample. La distància mínima de cada indentació és la suma de 3 diàmetres d'una diagonal de la penetració de l'indentador a la mostra, però en algunes zones es deixa una distància d'1mm fins a 2mm.

Un cop es tenen totes les mesures, es passen les dades al programa Excel i s'obtenen les gràfiques per poder-ne fer els anàlisis corresponents.



**Figura 4.11:** D'esquerra a dreta: Microduròmetre AKASHI MVK-H0; Indentació sobre una mostra; Marca de la penetració de l'indentador

#### 4.4.5 Microscopia d'Escaneig d'Electrons (SEM) amb Espectroscopia de dispersió d'Energia (EDS)

El Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica de la UPC disposa d'un conjunt d'aparells de la marca JEOL JSM-7001F format per un microscopi d'escaneig d'electrons, d'on s'obté informació sobre els electrons retrodispersats i els electrons secundaris, i també té l'opció de realitzar un microanàlisi per sonda d'electrons.

Segons si la mostra està recoberta de baquelita o no, es procedeixen a seguir dos passos diferents per introduir la mostra en el porta-mostres que anirà dins el SEM: si la mostra conté baquelita no conductora (en aquest projecte és el cas de les mostres obtingudes amb el forn d'arc voltaic) s'enganxa una tira petita adhesiva que toqui un tall de la part metàl·lica de la mostra que anirà d'un costat a l'altra, actuant com a "cable" o "fil conductor". Si no es fa aquest procediment, els electrons no poden ser transportats no s'obté el resultat desitjat. Per altra banda, si la mostra no està recoberta de baquelita s'enganxa en el porta-mostres una tira adhesiva a dues bandes on s'hi enganxarà a sobre la mostra a analitzar. Si les mostres són petites, se'n poden introduir més d'una i analitzar-les de cop. Per aquest projecte, aquest últim cas correspon a les mostres impreses en 3D. En qualsevol dels dos casos, les mostres han d'estar completament seques.

Un cop les mostres s'introdueix dins el SEM (veure figura 4.12), es realitza el buit i s'analitzen totes utilitzant:

- Els electrons retrodispersats, d'on s'obtenen imatges en blanc i negre en 2D, revelant la composició química per diferències de contrast. Es realitza per totes les mostres.
- Els electrons secundaris, d'on s'obtenen imatges en 3D sobre microestructures de topografia de les mostres. Es realitza per a totes les mostres.
- La sonda d'electrons, la qual s'utilitza per realitzar una microanàlisi de la mostra i poder-ne obtenir el patró específic composicional de cadascuna d'elles, juntament amb el % en pes dels components de les mostres, o també anomenat un semi-quantitatiu, d'algunes d'elles. Aquest procediment serveix també per identificar porus o zones amb aspectes no esperats de les mostres analitzades, el qual es realitza en algunes de les mostres per poder-ho comprovar.

En qualsevol dels procediments anteriors es realitza a 20keV, el doble de l'energia necessària per poder mostrar l'espectre continu composicional.



**Figura 4.12:** SEM-EDS de l'Escola d'Enginyeria de Barcelona Est (EEBE)

#### 4.4.6 Anàlisi d'imatge

Les imatges obtingudes amb el microscopi òptic es reconstrueixen i s'ordenen per poder obtenir tota una imatge de la superfície de la mostra mitjançant el programa ImageJ, però només per aquelles obtingudes amb el forn d'arc voltaic, ja que posseeixen una superfície molt més gran que les impreses en 3D. Seguidament, són tractades manualment per determinar la quantitat de grans i la seva forma, resseguint les fronteres de gra amb una línia suficientment gruixuda perquè no afecti al filtratge posterior. Les imatges són tractades i filtrades amb el programa Buehler Omnimet (veure annex IV) per poder obtenir informació sobre: el nombre de grans total, la relació d'aspecte, les àrees i els diàmetres circulars.

#### 4.4.7 Rugositat

La rugositat només es realitza per les mostres obtingudes per fabricació additiva i rapid prototyping en 3D, ja que s'ha considerat que per les altres no és necessari.

La rugositat es mesura amb el interferòmetre òptic làser Veeco Wyko 9300NT (veure figura 4.13) que disposa el Centre de Recerca en Ciència i Enginyeria Multiescala de Barcelona de l'Escola d'Enginyeria de Barcelona Est (EEBE) i el procediment és el següent:

- S'escullen tres peces d'1,3cm d'alçada, cadascuna d'un aliatge diferent, comprovant que tinguin una superfície el més plana possible, ja que facilita molt el procés d'anàlisi.
- Es col·loca una peça sota l'objectiu per on es dispararà el feix de llum, sempre tenint en compte que la peça no toqui l'objectiu, ja que el podria malmetre.
- Amb el software Wyko® Vision® es localitza una part de la superfície que sigui adient per realitzar l'anàlisi de rugositat. Per aquest tipus de peces, la millor zona serà aquella en què es detecti un filament de tinta metàl·lica de tal manera que quan es jugui amb la posició de l'objectiu del feix de llum, les ones que es visualitzin en la imatge tinguin una progressió d'aparició i desaparició progressives i semblants. Aquest fet indica que la zona està al mateix nivell i no té una curvatura força pronunciada.
- Les imatges en 3D s'obtenen també amb el software Wyko® Vision® i s'obté la informació principal per aquest projecte: els paràmetres de rugositat superficials com la rugositat mitjana entre pics i valls o entre pics, l'escala en què es troba i la possibilitat d'aplicació d'algun filtre perquè s'obtingui un resultat més fiable, com corregir la inclinació i la curvatura.



**Figura 4.13:** Interferòmetre òptic Veeco Wyko 9300NT

#### 4.4.8 Test de citotoxicitat

Aquest test només s'ha realitzat per les peces impreses en 3D i no s'ha considerat necessari realitzar-lo per les peces foses al forn, ja que amb un tipus és suficient.

Abans de procedir amb el test de citotoxicitat, les peces necessiten estar netes i desinfectades per tal que no presentin substàncies no desitjades a dins una càmera de flux, per evitar la mínima

contaminació possible. Es decideix realitzar aquest test per les peces d'1mm d'alçada, ja que són més fàcils d'analitzar amb l'espectrofotòmetre Synergy HTX, Bio-Tek i no es necessita tanta quantitat de cèl·lules al ser de dimensions més petites. En aquest projecte se segueixen els següents passos per netejar les peces:

- Es dipositen les mostres dins un vas de precipitats.
- S'introdueix acetona fins cobrir les mostres totalment de líquid.
- S'introdueix el vas de precipitats dins el netejador per ultrasons i es fixen 15 minuts de rentat (veure figura 4.14).
- Quan el procés ha acabat, s'enretira el vas de precipitats i a l'interior de la càmera de flux es treuen amb unes pinces i amb molta cura, les peces del seu interior i es dipositen sobre un paper perquè s'assequin. És molt important que durant tot el procés no hi hagi contacte entre les mans i les peces, ja que es poden contaminar molt fàcilment.
- Es diposita el contingut de acetona en el contenidor de residus no halogenats, es neteja el vas de precipitats i s'hi introdueixen un altre cop les peces amb etanol fins arribar a cobrir-les del tot.
- S'introdueix el vas de precipitats dins el netejador per ultrasons i es fixen 15 minuts de rentat.
- Quan el procés ha acabat, s'enretira el vas de precipitats i a l'interior de la càmera de flux es tornen a treure les peces amb unes pinces i es dipositen sobre un paper perquè s'assequin.
- Es diposita el contingut d'etanol en el contenidor de residus no halogenats, es neteja el vas de precipitats i s'hi introdueixen un altre cop les peces amb aigua destil·lada fins arribar a cobrir-les del tot.
- S'introdueix el vas de precipitats dins el netejador per ultrasons i es fixen 15 minuts de rentat.
- Quan el procés ha acabat, s'enretira el vas de precipitats i a l'interior de la càmera de flux es tornen a treure les peces amb unes pinces i es dipositen sobre un paper perquè s'assequin.
- Dins uns pots d'una capacitat de 15ml s'hi introdueixen les peces, tot fent-ho dins la càmera de flux per aconseguir la mínima contaminació, llestes per ser sotmeses al test de citotoxicitat. L'aigua destil·lada que conté el vas s'avoca per l'aixeta, ja que no és un agent contaminant, i es neteja amb sabó.

El protocol que s'ha seguit consisteix en un procés d'adhesió cel·lular a les mostres per poder-les comptabilitzar més endavant aplicant-les un segon protocol, anomenat protocol LDH (Lactat Deshidrogenasa) el qual s'utilitza aquest enzim catalitzador per detectar grans concentracions de cèl·lules:

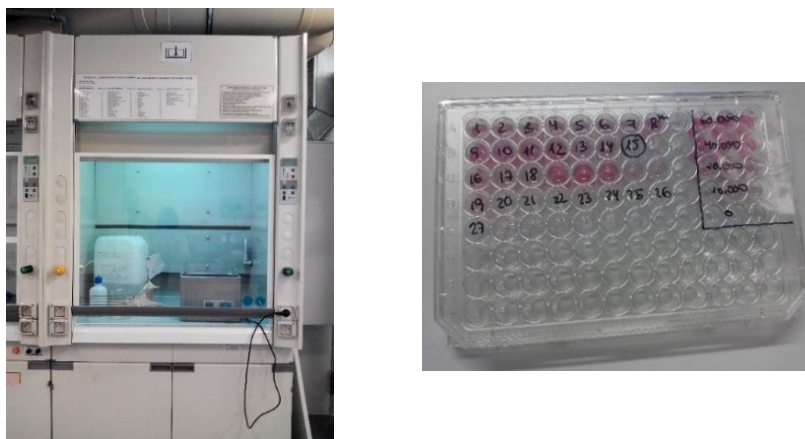
- S'aplica tripsina a les cèl·lules en 2ml de TrypLE Invitrogen i es visualitzen en un microscopi com es desenganxen.
- S'afegeixen 3ml de medi complet al flask i es passen els 5ml totals a un falcon (pot punxegut) de 15ml.
- S'afegeixen 5ml de medi nou al flask, es barregen i s'afegeixen als anteriors 5ml del falcon.
- Se centrifuga tota la mescla 5 minuts a 1500rpm.
- S'elimina el sobrenedant i es resuspèn el pellet en un volum adequat per contar les cèl·lules.
- Amb 10µl de solució es fa un recompte i una mitjana de totes les cèl·lules que es localitzen en els quadrants ja establerts de la placa on estan dipositades per aconseguir un resultat aproximat d'elles. El número de cèl·lules per compartiment és de 50.000 cèl·lules en 50ml.

- Es sembren les cèl·lules a les mostres.
- Es prepara una recta patró amb un número de cèl·lules creixent: per aquest projecte s'ha decidit que siguin 0, 10.000, 20.000, 40.000 i 60.000.
- Es deixa el conjunt durant 6h a l'incubador a 37°C, 5% de CO<sub>2</sub> i 95% d'humitat relativa.
- Un cop passat el temps d'espera, s'aspira el medi i es lisen les cèl·lules en un volum de tampó M-PER® Thermo Fisher que cobreixi les mostres (generalment 300µl).
- Es deixa 5 minuts de repòs i s'aplica el protocol LDH:
  - Es canvien de well-plate les cèl·lules per no confondre's amb el número total de cèl·lules de la mostra, ja que algunes d'elles podrien haver quedat enganxades dins els pous i podria variar el resultat final (veure figura 4.14).
  - La mesura del número de cèl·lules es realitza mitjançant el kit Cytotoxicity Detection Kit LDH<sup>PLUS</sup> de Roche Applied Sciences, seguint les especificacions que indica.
  - S'utilitzen 100µl per a cada mostra i es fan les dilucions corresponents de M-PER® per a que el nombre de cèl·lules estigui dins de la recta patró.
  - Cada reacció es barreja amb 100µl de la barreja de reacció, la qual es prepara a partir dels reactius 1 i 2 del kit (blau i vermell respectivament). En aquest projecte, i per el nombre de mostres a analitzar, s'apliquen 102µl de reactiu blau i 4,61ml de reactiu vermell.
  - Es deixa incubant durant 10 minuts a temperatura ambient mentre s'observa com canvien el color groc inicial que tenien a vermell. S'ha de tenir en compte que s'han de visualitzar bé els punts de la recta patró, sense que es saturin els punts amb més cèl·lules.
  - Amb el reactiu 3, el de color verd i anomenat STOP (conté HCl que canvia el pH desnaturalitzant els enzims), s'atura la reacció.
  - Es col·loca el well-plate de les mostres dins l'espectrofotòmetre Synergy HTX Bio-Tek que disposa el Grup de Recerca BBT i es llegeix l'absorbància a 492nm i a una temperatura de 28,7°C.
  - S'obtenen les dades i es realitza la recta de dispersió per obtenir la fórmula del tipus  $y=mx+n$  per tal d'extrapolar l'absorbància de les mostres i obtenir el número de cèl·lules.

En aquest projecte s'ha pogut realitzar una recta per les mostres de Ti cp de grau 2 i per les mostres de Ti13Nb13Zr, però per les mostres de Ti15Zr només s'ha obtingut un valor d'absorbància per manca de mostres.

#### 4.4.9 Assaig mecànic de compressió

Aquest assaig tècnic només s'ha realitzat per les peces impreses en 3D, ja que per les altres no s'ha considerat que fos necessari.



**Figura 4.14:** D'esquerra a dreta; netejador d'ultrasons de mostres dins una càmera de flux.; well-plate amb les mostres amb cèl·lules

Per a totes les mostres d'1,3cm d'alçada s'ha mesurat tres vegades la seva llargada i el seu diàmetre, ja que no totes tenen exactament la mateixa mesura entre elles i són irregulars, per realitzar una mitjana de la mesura que tenen abans de ser sotmeses a compressió. A la taula 4.2 es poden veure les mesures final de les mitjanes:

	Ti		Ti15Zr		Ti13Zr13Nb	
	Llargada (mm)	Diàmetre (mm)	Llargada (mm)	Diàmetre (mm)	Llargada (mm)	Diàmetre (mm)
<b>Mostra 1</b>	13,65	9,15	13,8	9,14	13,86	8,94
<b>Mostra 2</b>	13,8	8,97	13,81	8,74	13,81	8,87
<b>Mostra 3</b>	12,08	9,2	13,82	9,1	13,75	8,9

**Taula 4.2:** Llargades i diàmetres de les mostres a ser sotmeses a l'assaig mecànic de compressió

Una per una, es col·loquen entre els discs de la màquina electromecànica d'assaig de compressió MicroTest sèrie EM1. S'assegura que la peça està centrada i ben posicionada. Amb el software SCM3000, i seguint les normes que estableix la ISO 13314:2011, es decideixen els paràmetres per l'assaig, els quals són:

- La velocitat d'assaig és de 2,5mm/minut.
- S'estableix una força màxima de 3kN.
- S'enregistra cada 0,1s la força que suporta el material.
- Quan la força arriba al 70% de la força màxima, s'atura el motor perquè aquesta descendeixi fins a 0. S'enregistra la deformació elàstica del material i el seu mòdul d'elasticitat.



- Un cop arriba a 0 es torna a encendre el motor perquè torni a ascendir la força per poder visualitzar la deformació plàstica fins assolir la ruptura del material.
- Mitjançant el software SCM3000 s'enregistren les forces corresponents a cada posició i cada temps mesurat de la mostra. Amb l'Excel es fan els càlculs corresponents per obtenir gràfiques de Tensió (GPa)-Deformació (%) (veure Eq.20 i Eq.21) i el mòdul elàstic aparent<sup>1</sup> (GPa) (veure Eq.22):

$$\sigma = \frac{F}{A} \left[ \frac{kN}{mm^2} \right] = [GPa] \quad (\text{Eq. 1.20})$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_i} = \frac{L_f - L_i}{L_i} \quad [\%] \quad (\text{Eq. 1.21})$$

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad [GPa] \quad (\text{Eq. 1.22})$$



**Figura 4.15:** Màquina elèctrica d'assaig de compressió MicroTest realitzant un assaig per una mostra d'aliatge impresa en 3D

<sup>1</sup> El mòdul elàstic aparent és el valor de la tensió que suporta la proveta en el moment de produir-se la fluència (fenomen que té lloc a la zona de transició de la deformació elàstica a la deformació plàstica d'un material). Interessa trobar la tensió màxima que un material elàstic pot suportar sense patir deformacions permanents.



## 5 RESULTATS I DISCUSSIONS

Els resultats d'aquest projecte són els obtinguts mitjançant la caracterització de totes les mostres. Els apartats estan organitzats de manera que primer s'exposen els resultats obtinguts de les peces obtingudes amb el forn d'arc voltaic i seguidament, les peces obtingudes mitjançant la fabricació additiva i rapid prototyping en 3D:

### 5.1 Microscopia òptica

Per a les mostres obtingudes amb el forn d'arc voltaic, i seguint la preparació explicada a l'apartat 4.4.3, els resultats són els següents:

A la figura 5.1 es poden apreciar diferents grans en una zona atacada aleatòria de la mostra de Ti de grau 2 obtinguda amb el forn d'arc voltaic. La microestructura està formada per grans equiaxials que no presenten cap direccionalitat concreta i la fase en què es troba correspon a una estructura hexagonal en fase  $\alpha$ . Posseeix pocs grans, però els que s'aprecien poden proporcionar estabilitat a gran part de l'estructura ancorant les dislocacions<sup>1</sup>, impedit el seu moviment. En la superfície s'hi va trobar un porus que es considera un mal procés de fusió.

Per la superfície de la peça de Ti15Zr els grans costen més de veure i són de dimensions més amples (veure figura 5.2). En el cas d'aquesta figura s'aprecien dos fronteres de gra i en quasi tota la resta de la superfície els grans són de les mateixes dimensions, fet que evidencia més inestabilitat que el Ti cp de grau 2. La fusió de l'aliatge també es considera pràcticament bona perquè també s'hi va trobar només la presència d'un porus.

La figura 5.3 mostra una part de la superfície atacada de Ti13Nb13Zr. Els grans també són de dimensions notables, però són de dimensions molt semblants a les del Ti cp de grau 2. A més a més, també s'hi presencien dendrites, per tant és possible que l'aliatge s'hagi sobre-refredat per sota del punt de solidificació dels metalls i una protuberància sòlida hagi crescut en una direcció definida en presència de líquid sobre-refredat. Aquest fet comporta inestabilitat estructural per l'aliatge, però al

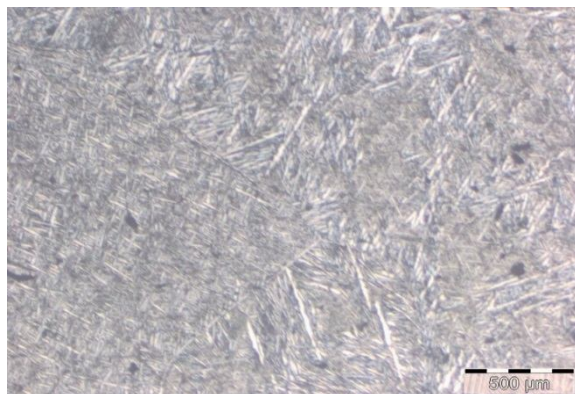
---

<sup>1</sup> Defectes de la xarxa cristal·lina que provoquen inestabilitat als materials.

considerar que els punts de fusió dels tres metalls són diferents, els resultats obtinguts són favorables i no hi ha la presència de massa porus.



**Figura 5.1:** Superfície atacada de Ti cp de grau 2 obtinguda amb el forn d'arc voltaic



**Figura 5.2:** Superfície atacada de Ti15Zr obtinguda amb el forn d'arc voltaic



**Figura 5.3:** Superfície atacada de Ti13Nb13Zr obtinguda amb el forn d'arc voltaic

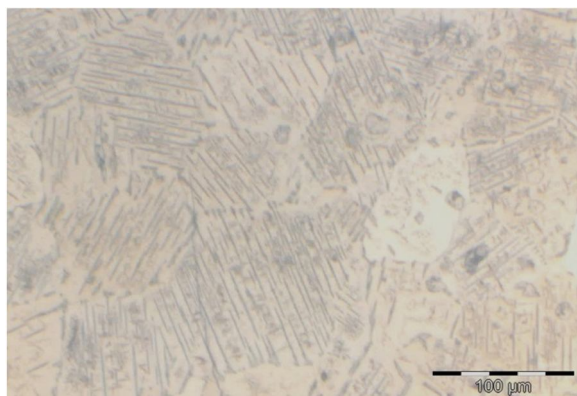
Per les mostres atacades (posar apartat preparació de la superfície) obtingudes mitjançant la fabricació additiva i rapid prototyping en 3D, els resultats són els següents:

La figura 5.4 correspon a la superfície polida i atacada d'una mostra de Ti cp de grau 2 impresa en 3D. Com es pot observar, els grans i les seves fronteres es veuen clarament i són molt més petits que els

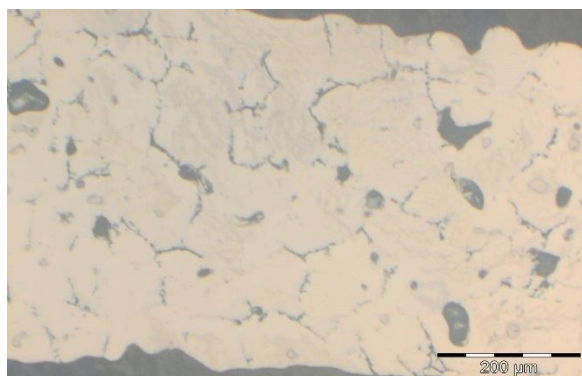
grans de la superfície de Ti cp de grau 2 obtinguda mitjançant el forn d'arc voltaic (veure figura 5.1). El fet que els grans siguin més petits pot ser a un refredament de l'aliatge més ràpid que no pas en el primer cas i, conseqüentment, li proporciona més estabilitat. Tot i així, també presenten una organització equiaxial, una estructura en fase  $\alpha$  i algun petit porus.

En el cas de la mostra de Ti15Zr, els grans costen més de veure amb el microscopi òptic però es diferencia molt de la mostra obtinguda amb el forn d'arc voltaic. La superfície de la mostra impresa en 3D és molt més porosa que no pas l'altra i presenta alguna esquerda, fet que pot considerar-se un mal procés de sinterització o que hi havia zones amb una concentració elevada de plurònic i en el moment d'eliminar-lo ha provocat aquests porus. No obstant, es visualitzen grans més petits i estables que no pas en la mostra de Ti15Zr fosa al. Es pot comprovar a la figura 5.5.

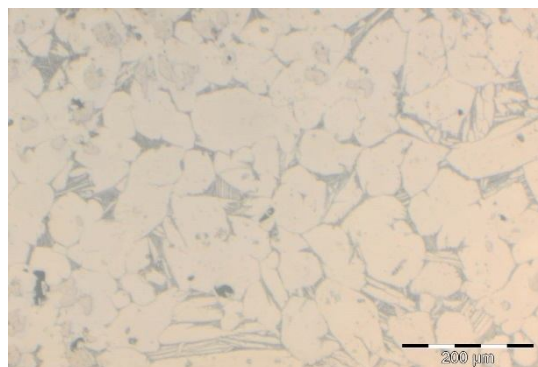
Per acabar, a la figura 5.6 es poden visualitzar clarament els límits de gra i també hi ha força agulles entremig dels grans, que a l'igual per la mostra obtinguda amb el forn d'arc voltaic, li proporciona inestabilitat en la seva estructura i és degut a un sobre-refredament per sota del punt de solidificació dels metalls. També s'aprecien porus, però de dimensions més petites que totes les mostres en general.



**Figura 5.4:** Superfície atacada de Ti cp de grau 2 obtinguda amb la impressora 3D



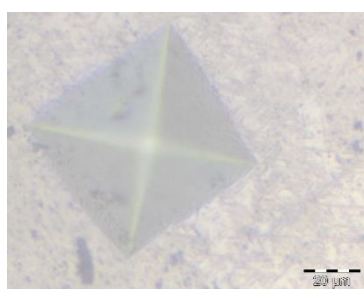
**Figura 5.5:** Superfície atacada de Ti15Zr obtinguda amb la impressora 3D



**Figura 5.6:** Superfície atacada de Ti13Nb13Zr obtinguda amb la impressora 3D

## 5.2 Microduresa Vickers (HV)

Per les mostres obtingudes amb el forn d'arc voltaic, els resultats de la microduresa són els següents:

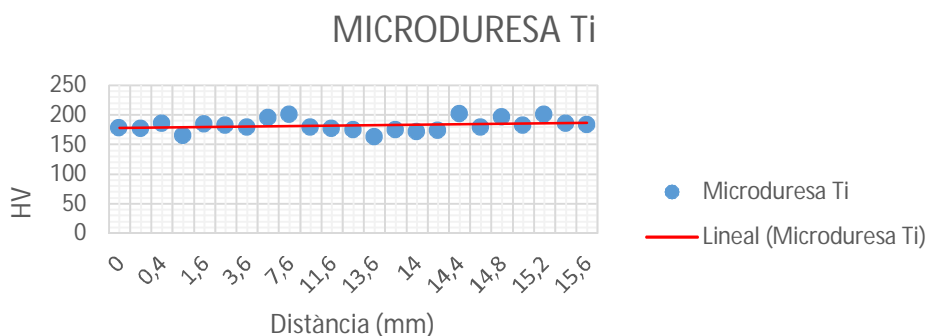


**Figura 5.7:** Indentació realitzada per determinar la microduresa de les mostres

En la gràfica que es mostra a la figura 5.8 s'observa l'assaig de duresa que es s'ha realitzat per la mostra de Ti cp de grau 2, seguint el protocol de l'apartat 4.4.4. Com es pot observar, hi ha indentacions realitzades a 0,2mm de distància (la distància d'una diagonal és de  $65\mu\text{m}$ , que sumada tres vegades és  $0,195\text{mm} \approx 0,2\text{mm}$ ), d'altres amb 1mm de distància i algunes amb 2mm.

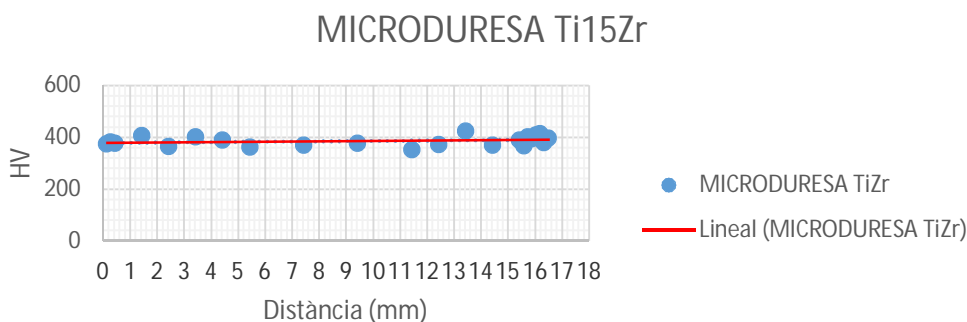
Es pot observar una tendència de 183 HV, un resultat força positiu tot considerant que la duresa estàndard del titani pur de grau 2 per superfícies grans és de 190 HV [5].

La següent gràfica (veure figura 5.9) es mostren els resultats de les indentacions realitzades sobre la superfície de la peça de Ti15Zr. En aquest cas, la indentació té una diagonal de  $50\mu\text{m}$  (sumada tres vegades és  $0,15\text{mm}$ , com a distància mínima entre indentacions) i també n'hi ha d'1mm de separació i de 2mm.



**Figura**

**5.8:** Gràfica de l'assaig de microduresa de la mostra de Ti cp de grau 2 obtinguda mitjançant el forn d'arc voltaic



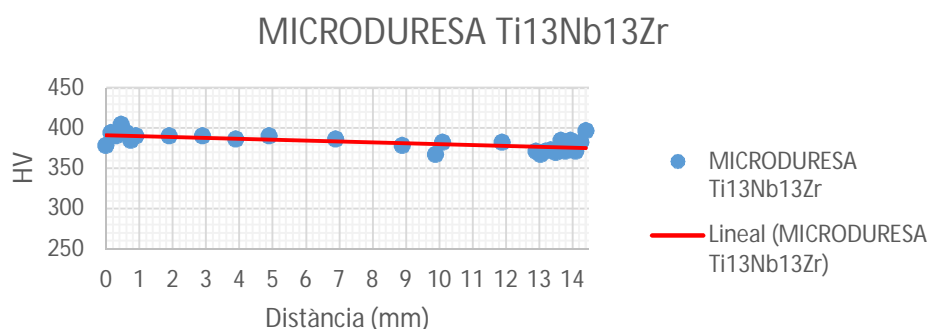
**Figura 5.9:** Gràfica de l'assaig de microduresa de la mostra de Ti15Zr obtinguda mitjançant el forn d'arc voltaic

Es pot comprovar clarament un augment de la duresa de l'aliatge respecte el titani pur de grau 2, d'un valor aproximat de 378 HV, més del doble. Aquest augment és degut clarament a la presència del zirconi en l'aliatge, ja que aquest metall provoca un enduriment de la fase  $\alpha$  del titani i tot l'aliatge adopta unes propietats molt altes quan a resistència.

La següent gràfica (veure figura 5.10) mostra els resultats de les indentacions realitzades sobre la superfície de la mostra de Ti13Nb13Zr. En aquest cas, la indentació té una diagonal de 50  $\mu\text{m}$  (sumada tres vegades és 0,15mm, com a distància mínima entre indentacions) i també n'hi ha d'1mm de separació i de 2mm.

El valor mitjà de la duresa és de 385 HV. Segons diferents estudis de microduresa d'aliatges de TiNbZr, els valors ronden entre 379 HV i 411 HV, depenent de la proporció en pes dels components en cada aliatge [28]. Aquí es torna a veure la presència del zirconi en augmentar la resistència de l'aliatge, tal i

com s'ha explicat en la justificació de la gràfica anterior. Per tant, es considera que el valor obtingut és fiable i correcte, tot i la presència d'algun porus a la meitat de la mostra.



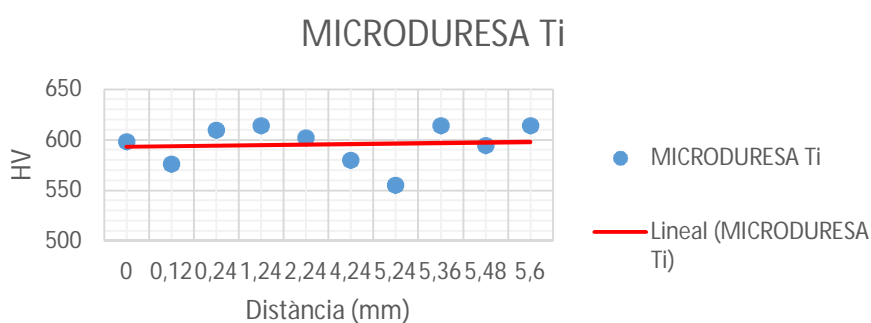
**Figura 5.10:** Gràfica de l'assaig de microdureza de la mostra de Ti15Zr obtinguda mitjançant el forn d'arc voltaic

Per les mostres obtingudes amb la fabricació additiva i rapid prototyping en 3D, els resultat són els següents:

A la gràfica de la figura 5.11 es mostra l'assaig de microdureza de la mostra de Ti cp de grau 2. En aquest cas, la indentació té una diagonal de  $45\mu\text{m}$  (sumada tres vegades és  $0,135\text{mm}$ , com a distància mínima entre indentacions) i també n'hi ha d'1mm de separació i de 2mm.

A simple vista es poden veure que hi ha valors de duresa molt alts i molt baixos: la seva justificació és que la superfície d'aquesta mostra era molt més petita en comparació amb la mostra del forn d'arc voltaic i, per tant, a l'haver-hi menys àrea per penetrar, la indentació és més irregular. També cal destacar que la superfície posseeix moltes esquerdes i porus molt petits, i això pot variar el resultat de la duresa final.

El seu valor mitja fina és de 596 HV, molt més alt que la primera mostra fosa. Això indica que aquesta mostra és més resistent i amb més dificultat de ser perforat, fet que es podria justificar per posseir grandàries de gra molt més petites que la mostra fosa al forn i també una àrea d'estudi més petita.

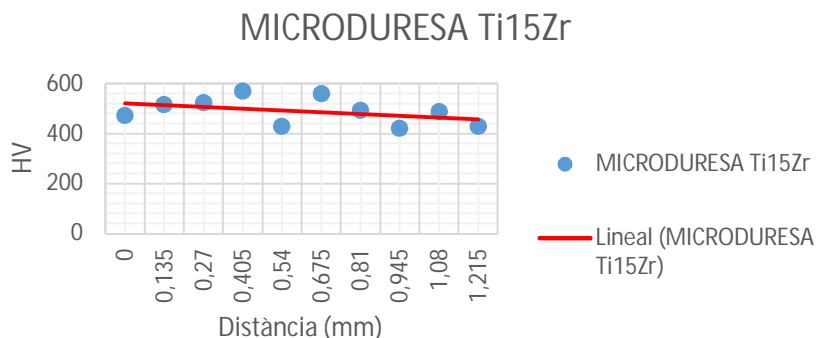


**Figura 5.11:** Gràfica de l'assaig de microdureza de la mostra de Ti cp de grau 2 obtinguda amb la impressora 3D



Pel que fa la gràfica mostrada a la figura 5.12, visualitza l'assaig de microduresa de la mostra de Ti15Zr impresa en 3D. En aquest assaig ha estat impossible seguir una trajectòria rectilínia, ja que no hi havia cap filament de tinta de la superfície de la mostra que fos continu totalment. Posseeix moltes esquerdes i filaments trencats i s'ha decidit fer indentacions seguint una trajectòria el més recte possible i en zones amples i poc allunyades entre elles. Per poder realitzar la gràfica, s'ha decidit aplicar com a distància entre indentacions la distància mínima que pot tenir, la qual és equivalent a la suma del valor de tres diagonals d'una indentació ( $45\mu\text{m} \times 3 = 0,135\text{mm}$ ).

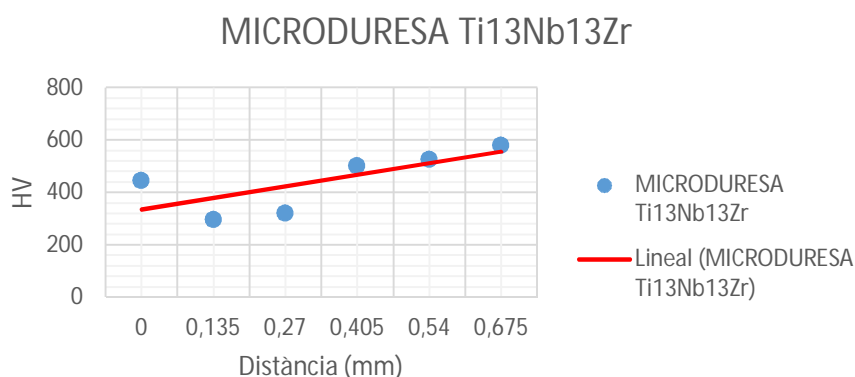
Com es pot observar, els valors també són força dispersos i de força diferència entre si, com en el cas de la gràfica mostrada a la figura 5.11. Aquests resultats són deguts a la superfície per analitzar del material, la qual és molt petita, i les irregularitats que presenta. També té la presència de molts porus petits que poden haver variat el resultat final. El valor de duresa final correspon a 488 HV i es pot considerar apte per un aliatge de TiZr, ja que els valors òptims ronden entre 246 i 412 HV [30]. La diferència en augment del valor mitjà podria ser per la presència dels grans petits en la mostra.



**Figura 5.12:** Gràfica de l'assaig de microduresa de la mostra de Ti15Zr obtinguda amb la impressora 3D

Per acabar, a la figura 5.13 es mostra l'assaig de microduresa de la mostra de Ti13Nb3Zr. Per aquesta mostra, la distància entre totes les indentacions és l'equivalent a la suma de tres diagonals d'una indentació ( $45\mu\text{m} \times 3 = 0,135\text{mm}$ ).

Aquesta mostra presenta un petit augment dels valors de duresa registrats. Es podria justificar per la presència de porus en la superfície o el fet de treballar en una superfície petita en comparació amb la de la mostra fosa amb el forn d'arc voltaic. El valor mitjà de duresa que li correspon és de 445 HV, que segons els estudis de duresa que s'han realitzat per aquest aliatge, el rang òptim ronda entre 379 i 411 HV [28]. Per tant, es podria considerar bo, tot i que el seu petit augment de valor podria afirmar-se per la grandària dels grans.



**Figura 5.13:** Gràfica de l'assaig de microdureesa de la mostra de Ti13Nb13Zr obtinguda amb la impressora 3D

### 5.3 Microscopia d'Escaneig d'Electrons (SEM) amb Escaneig per Sonda d'Electrons (EDS)

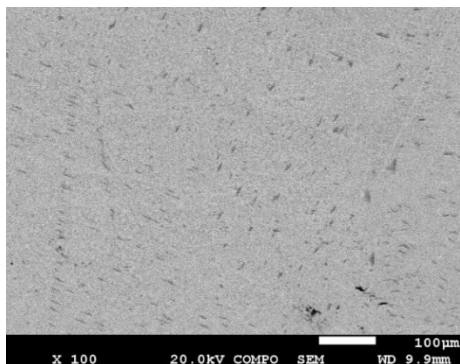
Per les mostres obtingudes amb el forn d'arc voltaic, l'anàlisi de la composició química i dels components amb el SEM-EDS és el següent:

Per entendre els espectres de composició continus dels diferents aliatges cal entendre que l'espectre és de 10keV i els raigs X que es produeixen poden ser del tipus  $K\alpha$ ,  $K\beta$  o de  $L\alpha$ ,  $L\beta$ : per una banda, els  $K\alpha$  es produeixen quan hi ha transicions d'electrons del nivell 2 fins al nivell 1, mentre que les transicions del nivell 3 al nivell 1 són els denominats  $K\beta$ ; per altra banda, els  $L\alpha$  són les transicions d'electrons del nivell 3 al nivell 2, mentre que les transicions del nivell 4 al nivell 2 són els  $L\beta$  [31]. Per aquest motiu no només es detecten els raigs X més propers ( $K\alpha$ ), si no que n'hi ha molts més de identificats.

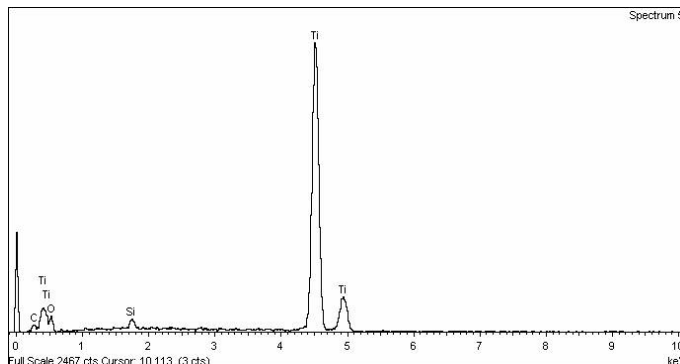
La figura 5.14 mostra la composició química d'una zona en concret de la mostra de titani comercialment pur a partir d'electrons retrodispersats. Tota la imatge té la mateixa tonalitat de color: això indica que la composició química del material està formada del mateix element, d'un sol únic component, que en aquest cas seria el titani. Els punts negres que s'aprecien a la imatge corresponen a ratllades de la superfície o petits porus deguts a una falta de fusió total de la mostra.

Pel que fa la figura 5.15, aquesta mostra l'espectre continu composicional de la intensitat en què es detecta un component en funció de l'energia aplicada, corresponent a la zona mostrada a la figura 5.14. En 10keV es veu clarament que l'element més detectat de tota la zona és el titani i conclou que no tant sols coincideix la composició química, sinó que també coincideix l'energia de detecció del titani

en keV ( $K\alpha$ ). Es detecten també la presència d'altres components com el silici, el carboni i l'oxigen, però no afecten en la composició real del material: el silici i l'oxigen corresponen a la silica emprada per llimar la superfície de la mostra amb el disc de vellut i segurament no ha acabat de desaparèixer del tot quan es netejava la mostra.



**Figura 5.14:** Zona homogènia de la mostra de Ti cp de grau 2. S'aprecien petits porus i alguna petita ratllada

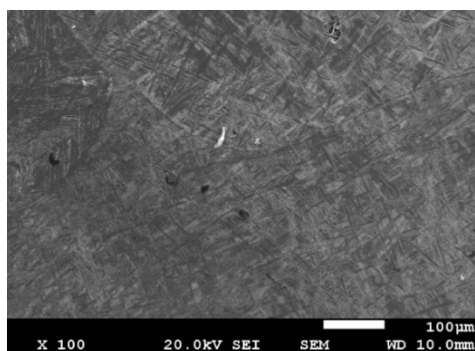


**Figura 5.15:** Espectre continu composicional de la mostra de Ti cp de grau 2 en un rang de 10keV. Es veu un pic molt alt de detecció de titani

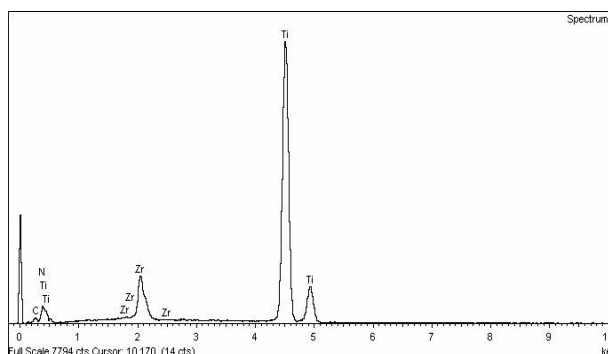
La figura 5.16 mostra la composició química de l'aliatge de Ti15Zr d'una zona concreta de tota la superfície de la mostra a partir d'electrons secundaris. En la imatge es poden veure diferents tonalitats de grisos, però que en general es poden resumir en dos: una tonalitat més fosca i una de més clara. Aquest fet indica la presència de més d'un component en l'aliatge, fet que conclou que la fusió entre més d'un material ha tingut lloc i s'ha realitzat pràcticament de forma homogènia. Es pot comprovar la composició química en % en pes, o semi-quantitatiu, a la taula 5.1.

Si s'analitza l'espectre continu composicional de la mostra de Ti15Zr es pot comprovar que efectivament hi ha la presència de titani i zirconi en un rang de 10keV i coincideixen les respectives energies de detecció per l'EDS en keV, ( $K\alpha$  i  $L\alpha$ , respectivament). Es pot veure que hi ha més titani que no pas zirconi, ja que d'aquest últim n'hi ha un 15% mentre que de titani n'hi ha un 85%. També es detecten altres elements com el nitrogen i el carboni, però es podrien trobar en l'espai intern de la màquina, just on es diposita la mostra, i per això es detecten. Es pot veure a la imatge 5.17.

En el cas de l'aliatge de Ti13Nb13Zr, es va analitzar una segona mostra fosa dues vegades perquè el procés de fusió fos millor (ja que el punt de fusió del niobi és superior als altres dos metalls i la primera mostra fosa va quedar extremadament porosa i mal fusionada). Tot i així, es poden apreciar algunes zones de la superfície de la mostra que la fusió no es va realitzar del tot homogènia. A les figures 5.18 i 5.20, obtingudes per electrons retrodispersats, es pot comprovar perfectament la presència de tres tonalitats de gris, fet que evidencia tres components diferents i que la mescla no és del tot homogènia. Es realitza l'enregistrament de la imatge amb més augments per comprovar de



**Figura 5.16:** Zona pràcticament homogènia de la mostra de Ti15Zr. S'aprecien alguns porus i diferents



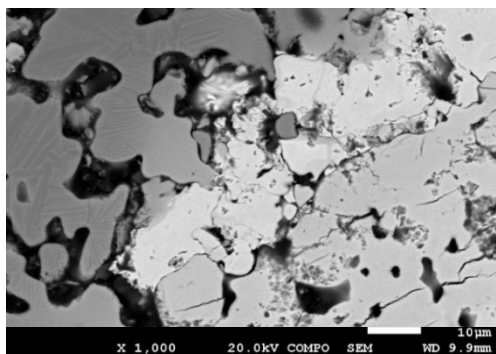
**Figura 5.17:** Espectre continu composicional de la mostra de Ti15Zr en un rang de 10keV. Es veu un pic molt alt de detecció de titani i un de més petit de zirconi

Spectrum	In stats.	Ti	Zr	Total
Spectrum 1	Yes	83.80	16.20	100.00
Spectrum 2	Yes	84.31	15.69	100.00
Spectrum 3	Yes	84.86	15.14	100.00
Mean		84.33	15.67	100.00
Std. deviation		0.53	0.53	
Max.		84.86	16.20	
Min.		83.80	15.14	

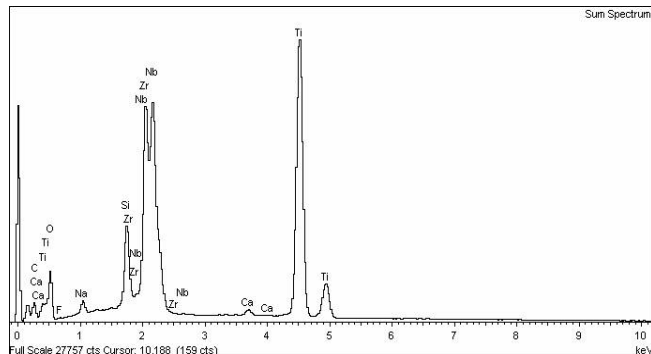
**Taula 5.1:** Semi-quantitatiu en % de la mostra de Ti15Zr analitzada amb EDS. Es comprova que el pes de cada component és correcte

més a prop les tres tonalitats de color. Es pot comprovar la composició química en % en pes, o semi-quantitatiu, a la taula 5.2.

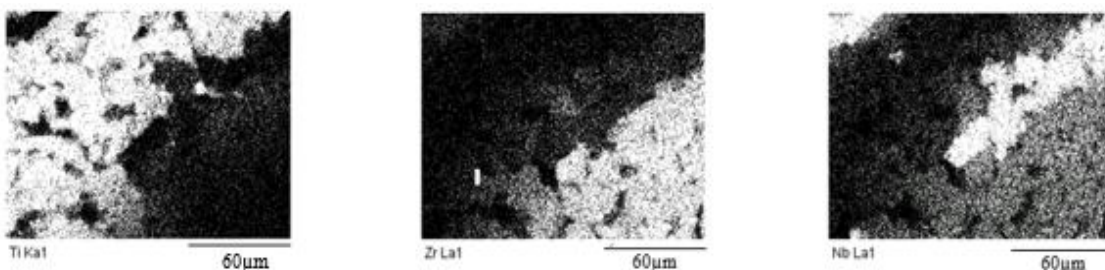
A la figura 5.19 es mostra l'espectre composicional continu en 10keV i es pot comprovar clarament la detecció dels tres grans components que formen l'aliatge: per una banda hi ha més presència de titani, ja que n'hi ha més per la composició escollida en pes, i per altra banda hi hauria per igual la mateixa presència de zirconi i niobi, ja que la composició en pes era la mateixa pels dos en l'aliatge total. També es comprova que l'energia de detecció en keV ( $K\alpha$  pel titani i  $L\alpha$  pels altres dos) es compleix. Com en les altres mostres, també es poden apreciar alguns altres elements inesperats en la composició total de l'aliatge, com serien l'oxigen, el carboni, el calci i el silici. Aquest fet és degut a les restes d'aigua que quedarien en la superfície del material un cop és rentat de la sílica que queda en la superfície, degut a la sílica que no s'ha aconseguit eliminar del tot i per alguns elements contaminants dins el SEM.



**Figura 5.18:** Zona no homogènia de la mostra de Ti13Nb13Zr. S'aprecien porus i diferents tonalitats



**Figura 5.19:** Espectre continu composicional de la mostra de Ti13Nb13Zr en un rang de 10keV. Es veu un pic molt alt de detecció de titani i dos més de niobi i zirconi, entre d'altres



**Figura 5.20:** "Mapping" de detecció de tres components en la zona escollida a analitzar de l'aliatge de Ti13Nb13Zr. S'aprecien clarament composicions de titani, niobi i zirconi que no han estat del tot fusionades de forma homogènia

Spectrum	In stats.	Ti	Zr	Nb	Total
Spectrum 1	Yes	70.57	14.36	15.07	100.00
Spectrum 2	Yes	71.90	13.32	14.78	100.00
Spectrum 3	Yes	72.07	13.82	14.11	100.00
Mean		71.51	13.84	14.65	100.00
Std. deviation		0.82	0.52	0.49	
Max.		72.07	14.36	15.07	
Min.		70.57	13.32	14.11	

**Taula 5.2:** Semi-quantitatiu en % de la mostra de Ti13Nb13Zr analitzada amb EDS. Es comprova que el pes de cada component és correcte

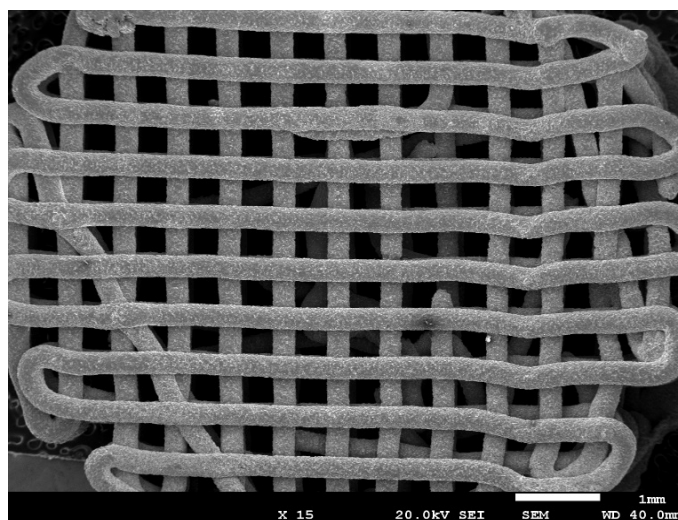
Per les mostres obtingudes amb la impressora 3D, els resultats analitzats són els següents:

Les figures que es mostren a continuació són de la mostra de Ti cp de grau 2 a partir de la fabricació additiva i rapid prototyping en impressió en 3D: a la figura 5.21 es pot visualitzar la part superior de la peça impresa, on l'acabat és força bo. S'aprecia una petita deformació d'impressió, però és mínima.

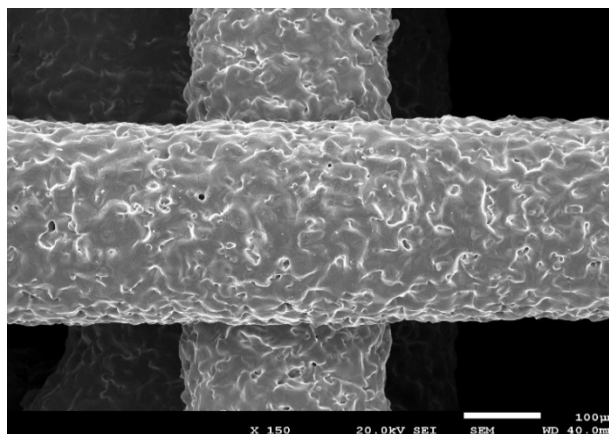
Pel que fa la figura 5.22, es poden apreciar dos filaments de tinta creuats entre sí i en perfecte estat. Al ser una imatge obtinguda mitjançant electrons secundaris, es pot apreciar el relleu de l'acabat superficial. És rugós, però no exageradament. Es pot apreciar algun porus per una mala adhesió dels grans de pols metàl·lica entre ells, o també pot ser degut a que no s'ha acabat de sinteritzar del tot. El filament principal posseeix un diàmetre de  $300\mu\text{m}$  aproximadament.

Finalment, a la figura 5.23 es veu la textura d'un filament de tinta, on es poden apreciar les rugositats que té. En general, es considera un bon acabat superficial perquè gairebé totes les partícules de pols metàl·lica s'han adherit amb el plurònic i han acabat formant una composició molt poc porosa. Aquest fet és degut a que la pols utilitzada és de tipus irregular i encaixen bona part de les partícules entre elles. També és gràcies a la quantitat de plurònic utilitzada, la qual cosa indica que les proporcions de pols metàl·lica com de plurònic són adients i creen una massa força compacta que comporta a un bon fusionat final.

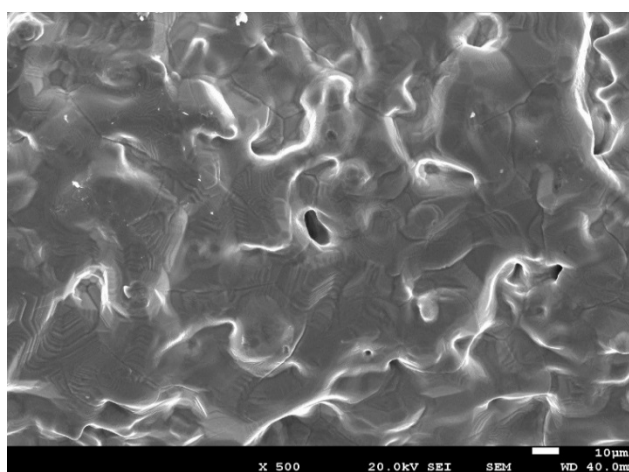
Pel que fa la figura 5.24, aquesta mostra l'espectre composicional continu en un rang de 10 keV. Es pot comprovar clarament que tota la mostra està composta per titani, ja que el pic més alt detectat és d'aquest metall i a més coincideix amb el número de detecció energètic del titani quan s'empra l'EDS. Els altres pics són petits errors del propi EDS que no es tenen en compte en aquest aspecte.



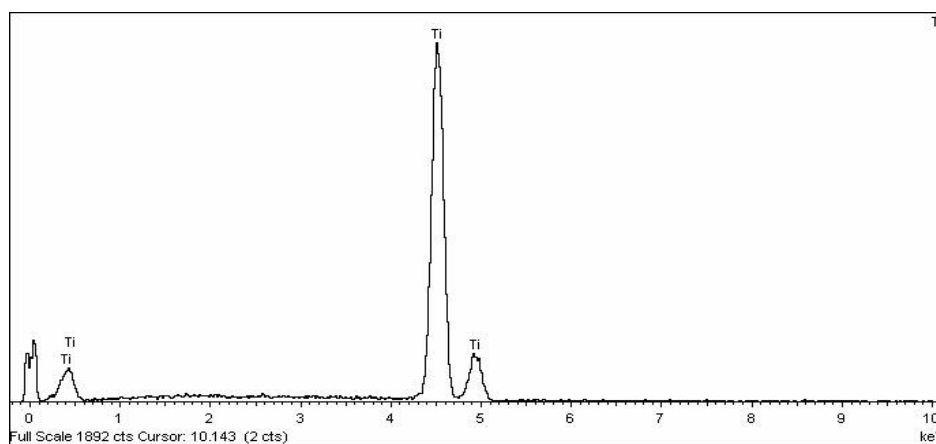
**Figura 5.21:** Superfície de la mostra de Ti cp de grau 2 obtinguda per impressió 3D



**Figura 5.22:** Visualització de dos filaments de tinta de Ti cp de grau 2 creuats



**Figura 5.23:** Textura d'una filament de tinta de Ti cp de grau 2.



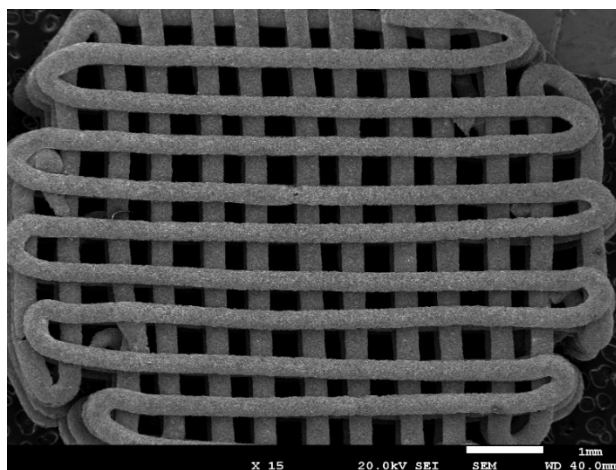
**Figura 5.24:** Espectre continu composicional de la mostra de Ti cp de grau 2 en un rang de 10keV. Es veu un pic molt alt de detecció de titani

Les imatges que es presenten a continuació corresponen a la peça formada per l'aliatge de Ti15Zr a partir de la fabricació additiva i rapid prototyping en impressió en 3D: a la figura 5.25 es mostra la superfície de la mostra i no s'aprecia cap deformació destacada.

Seguidament, pel que fa la figura 5.26, es poden visualitzar dos filaments de tinta creuats entre sí. A diferència de la mostra de Ti cp de grau 2, la rugositat que s'aprecia és molt més pronunciada i hi ha molts més relleus, adoptant un acabat superficial poc llis. Una hipòtesi formulada per aquest acabat superficial és una poca adhesió entre les partícules de zirconi, ja que amb les de titani s'ha comprovat que s'adhereixen molt millor. També podria ser per un procés de sinteritzat no del tot bo o l'efecte que produeix el zirconi en unir-se amb el titani en fase  $\alpha$ : produeix un enduriment de tot l'aliatge i això podria haver provocat la falta de fusió de les partícules entre elles. El diàmetre del filament és de  $300\mu\text{m}$  aproximadament.

Finalment a la figura 5.27 s'aprecia la textura de la mostra de Ti15Zr. És molt rugosa i es pot apreciar parcialment dues zones diferents. Pot ser degut a una mala adhesió de les partícules del zirconi, massa plurònic evaporat deixant molts porus i oclusions, una insuficient sinterització o una mida de gra de les partícules no compatibles per acabar d'ajuntar-se totes entre elles quan es realitza tinta per ser impresa en 3D. Els petits cristalls que s'aprecien són de la naveta quan es col·loquen les peces per sinteritzar.

La composició química d'aquesta mostra es pot comprovar en l'espectre continu composicional obtingut amb EDS que mostra la figura 5.28. Clarament, es detecta molta més composició de titani que no pas de zirconi degut al % de composició de cada component. Els nivells d'energia de detecció de cada element són els que els corresponen ( $K\alpha$  i  $L\alpha$ ). Els altres pics apreciables són petits errors del propi EDS que no es tenen en compte en aquest aspecte.



**Figura 5.25:** Superfície de la mostra de Ti15Zr obtinguda per impressió 3D



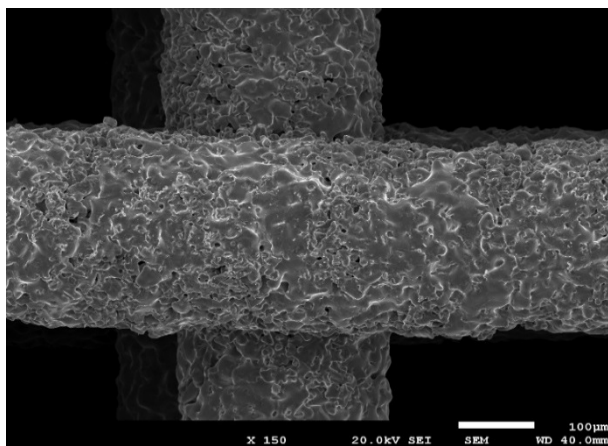


Figura 5.26: Visualització de dos filaments de Ti15Zr creuats

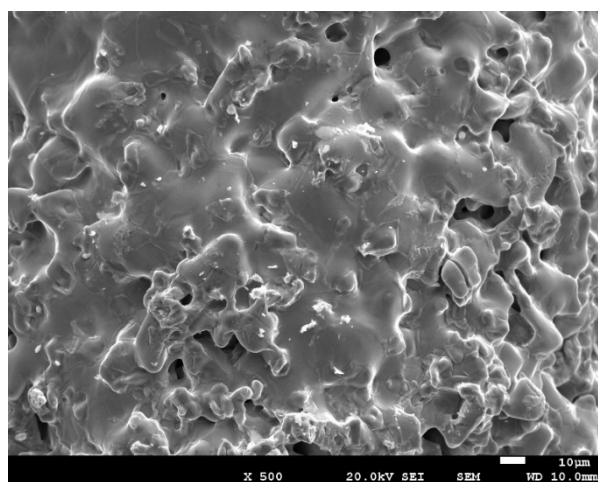


Figura 5.27: Textura d'un filament de tinta de Ti15Zr

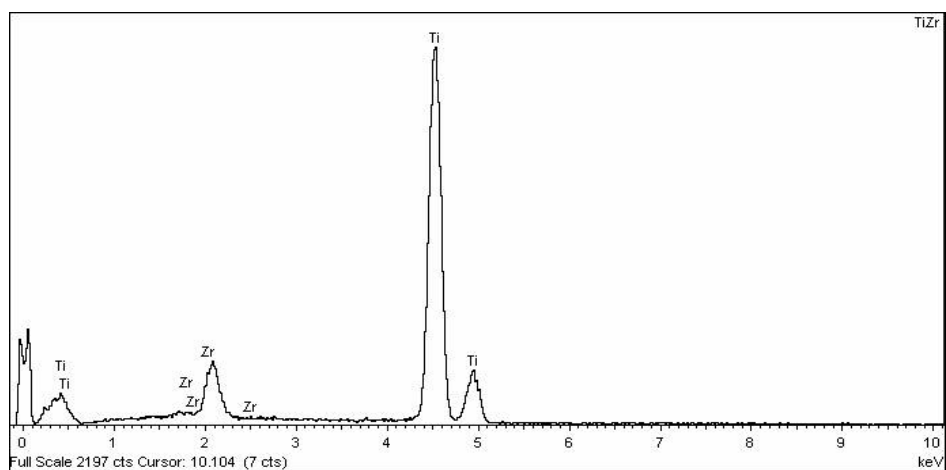
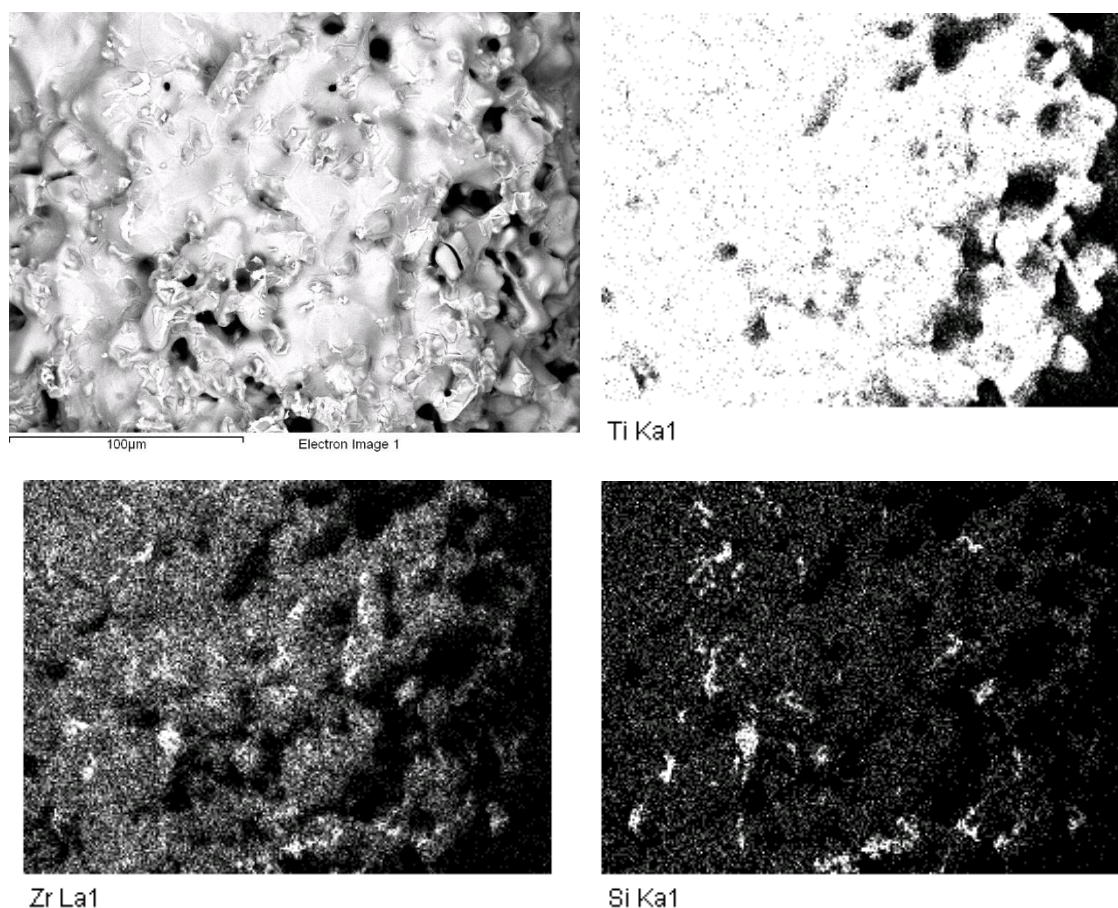


Figura 5.28: Espectre continu composicional de la mostra de Ti15Zr en un rang de 10keV. Es veu un pic molt alt de detecció de titani i un de més petit de zirconi

Per acabar, es realitza un anàlisi per electrons retrodispersats per comprovar com s'han repartir els dos component per tota la mostra i per comprovar si és del tot homogènia o no. A la figura 5.29 es pot veure el repartiment de cada material en la mostra analitzada i, efectivament, tan el titani com el zirconi s'han repartit de forma homogènia, comprovant que hi ha algunes petites oclusions que han quedat plenes de restes de sílica quan es polia.



**Figura 5.29:** "Mapping" de detecció de tres components en la zona escollida a analitzar de l'aliatge de Ti15Zr. S'aprecia homogeneïtat

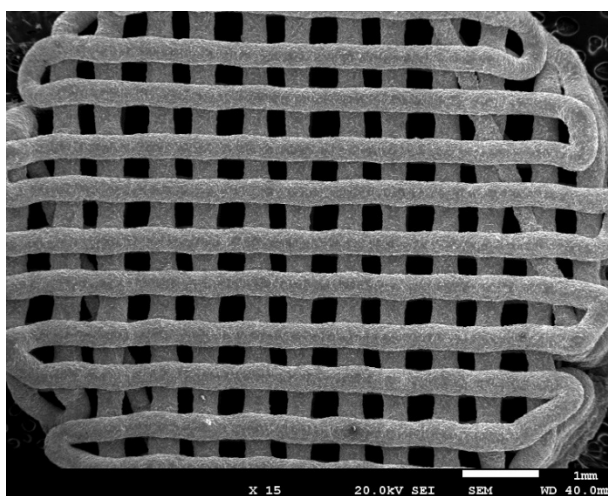
Finalment, les figures que es mostren a continuació són les corresponents a la mostra de Ti3Nb13Zr obtingudes a partir de la fabricació additiva i ràpid prototyping en 3D: a la figura 5.30 s'aprecia la superfície de la mostra impresa i els filaments de tinta estan en perfecte estat i ben definits. No es detecta cap irregularitat destacada i l'acabat superficial és bo.

Seguidament, es presenta la figura 5.31, on es visualitzen dos filaments de tinta entrecreuat evidenciant una bona fusió. Es comença a apreciar la rugositat de la superfície dels filaments i, a diferència de la mostra de Ti15Zr, aquesta és més llisa a simple vista, molt semblant al cas del Ti cp de grau 2. Tampoc s'aprecien massa oclusions que pogués afectar a l'estructura interna dels filaments,

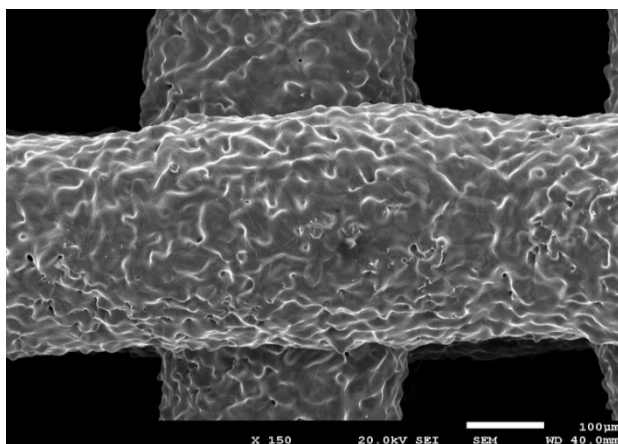
però les que sí apareixen poden ser degudes a una falta de sinterització total de l'estructura o per manca d'unió entre sí de les partícules de pols. A diferència de les altres dues mostres, el diàmetre del filament fa uns 320µm aproximadament. Aquests 20µm de diferència podria tenir relació amb els punts de fusió de cada metall i que no s'unissin del tot o també per alguna raó amb el procés de sinterització.

La textura final de la superfície d'un filament de tinta es pot observar a la figura 5.32, on es detecta clarament el relleu que posseeix: té una aparença molt semblant a l'acabat superficial de la mostra de Ti cp de grau 2 mostrada anteriorment, on també les partícules estan força unides i amb pocs porus. Els cristalls que s'aprecien sobre la mostra es deurien trobar sobre la naveta on es col·loquen les mostres per ser sinteritzades.

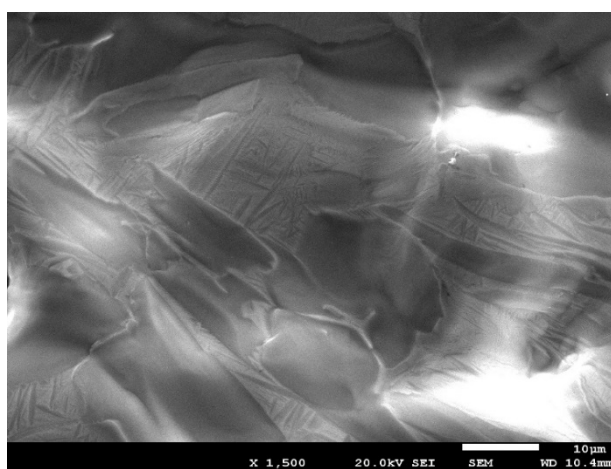
Per acabar, es presenta la figura 5.33, on s'observa l'espectre composicional continu de la mostra de Ti13Nb13Zr. En general, els pics observables són els esperats i tenen les composicions correctes, ja que les proporcions de zirconi i niobi han de ser pràcticament les mateixes (ambdues hi són en un 13% en pes) i la de titani ha de sobresortir més que les anteriors, ja que s'hi troba en un 74%. Els altres pics detectats, i el mateix per les altres mostres analitzades, són pics erronis que detecta el propi EDS mentre realitza l'anàlisi, ja que molts electrons detectats no segueixen les trajectòries esperades.



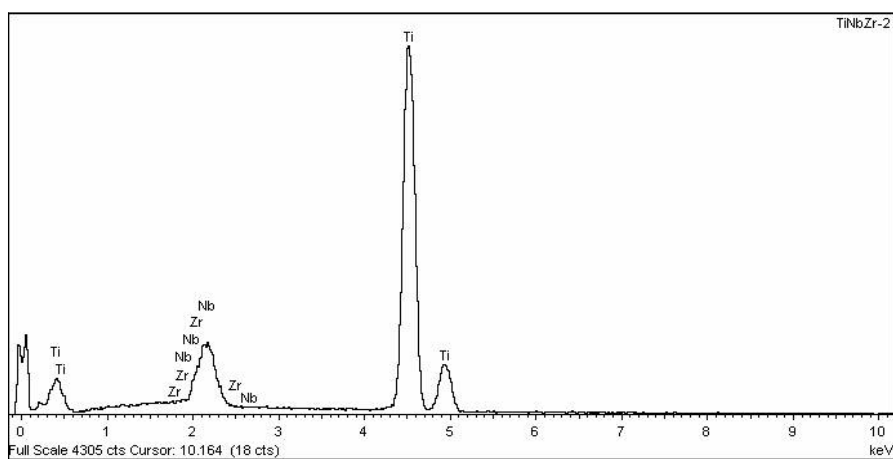
**Figura 5.30:** Superfície de la mostra de Ti13Nb13Zr obtinguda per impressió 3D



**Figura 5.31:** Visualització de dos filaments de Ti13Nb13Zr creuats

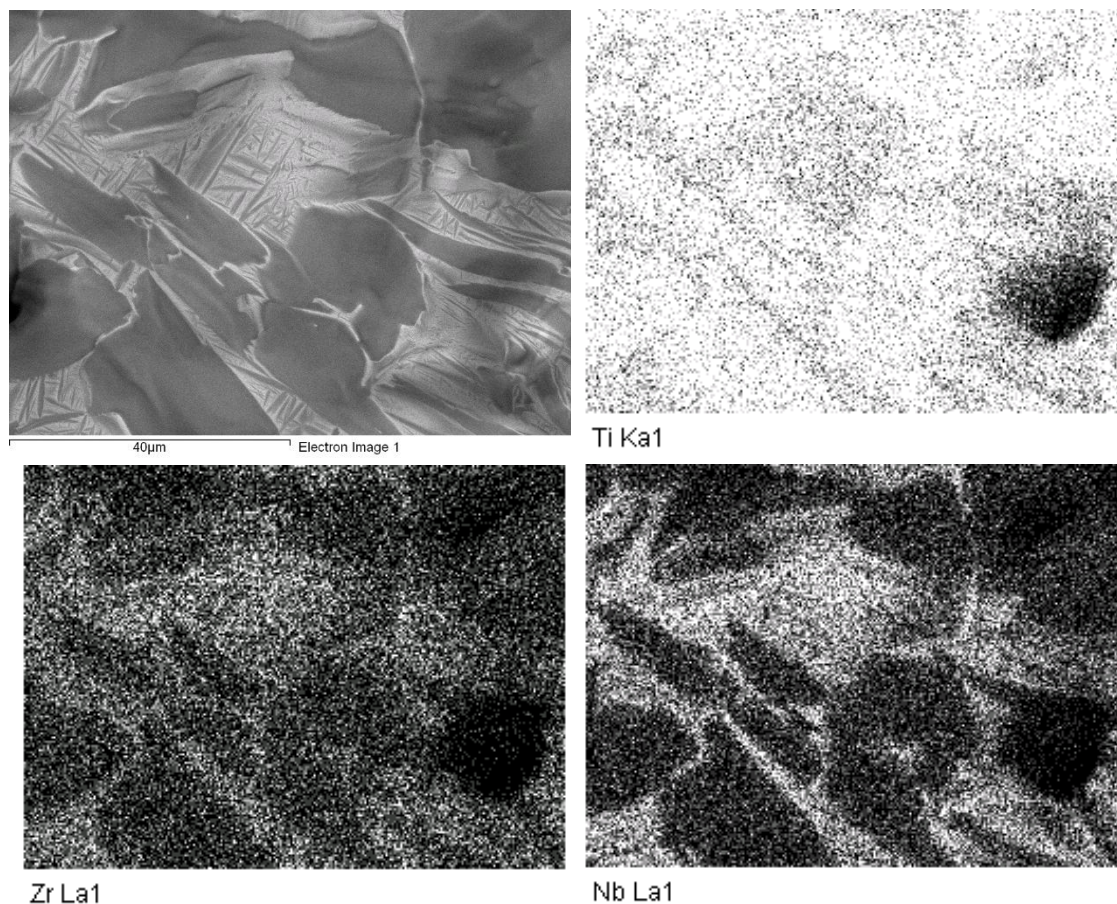


**Figura 5.32:** Textura d'un filament de tinta de Ti13Nb13Zr



**Figura 5.33:** Espectre composicional continu de la mostra de Ti13Nb13Zr en un rang de 10keV. Es veu un pic molt alt de detecció de titani i dos pics molt junts de detecció de zirconi i niobi, entre d'altres

Per acabar, s'analitza la figura 5.34 on es mostra la repartició de cada component per comprovar si presenta homogeneïtat o no.



**Figura 5.34:** "Mapping" de detecció de tres components en la zona escollida a analitzar de l'aliatge de Ti13Nb13Zr. No s'aprecia homogeneïtat

Les imatges mostren que el titani és l'únic component que s'ha repartit de forma homogènia, mentre que els altres dos no ho han fet, sobretot el niobi. Podria estar relacionat amb sinterització de cadascun d'ells, on uns ho ha fet més que d'altres, o també per la forma de les partícules entre elles i no s'ha acabat d'unir del tot. Una altra hipòtesi podria ser per la coexistència de fases  $\alpha$  i  $\beta$ , on el zirconi estaria en fase  $\alpha$  i el niobi en fase  $\beta$ , i provoques una mala homogeneïtat i repartiment dels metalls entre ells. Caldria analitzar-ho amb Difracció de Raigs X (DRX) per confirmar-ho.

En conclusió, havent avaluat cada mostra mitjançant el mètode de caracterització SEM-EDS es pot comprovar que les mostres de Ti cp de grau 2, tan l'obtinguda a partir del forn d'arc voltaic com l'obtinguda per fabricació additiva i ràpid prototipatge en 3D, les dues presenten una espectre de composició igual i s'afirma que la composició química és correcta. Cal destacar que la irregularitat d'impressió de la segona mostra de Ti cp de grau 2 podria ser deguda a les condicions atmosfèriques del laboratori on es va imprimir o també que la tinta estava començant a estar més seca del normal. L'acabat superficial és diferent perquè la primera mostra ha estat polida i l'altre no.

Per les mostres de Ti15Zr hi ha homogeneïtat tan per les mostres impreses en 3D com per les obtingudes fusionades al forn d'arc voltaic, sobretot havent realitzat el "mapping" per comprovar estrictament la mostra impresa en 3D. La composició química és molt semblant i pel que fa l'acabat superficial, la peça impresa podria tenir força porus en la seva estructura interna, ja que presenta força rugositats superficials i això podria obviar la presència de porus interns. A diferència de la fosa, aquesta no en presenta gairebé cap.

Finalment, per la peça de Ti13Nb13Zr, aquesta té diferències en els espectres composicionals continus. Per la peça fosa, es detecten molt més el zirconi i el niobi que no pas per la peça impresa en 3D. Aquest fet pot ser per la zona escollida a analitzar, on es podrien concentrar més aquests elements que no pas per la peça impresa, on estarien més repartits. També es diferencien molt en la presència de porus, on en la primera n'hi ha molt més que en la segona, ja que el punt de fusió del niobi és més alt que la resta d'elements i això podria haver causat la presència de tants porus en la mostra fosa. El punt que tenen en comú és la falta d'homogeneïtat en la repartició dels tres metalls per tota l'estructura: en ambdós casos es diferencien perfectament els tres components.

## 5.4 Anàlisi d'imatge

Per les mostres obtingudes mitjançant el forn d'arc voltaic, els resultats obtinguts per l'anàlisi d'imatges són els següents:

Les imatges finals tractades per visualitzar pròpiament els grans de les superfícies es poden consultar a l'annex IV. Cal destacar que molts dels grans han estat difícils de detectar i és probable que en faltin alguns degut als constants canvis que han estat sotmeses totes les imatges. Tot i així, es consideren uns grans suficientment bons i visibles com per continuar l'anàlisi. A simple vista s'observa que hi ha una gran quantitat de grans per la mostra de Ti cp de grau 2 que no pas per les altres mostres, sobretot per la de Ti15Zr. Aquesta última posseeix una superfície tant homogènia que dificulta l'observació i la detecció dels grans, fet que podria ser per una falta suficient d'atac químic. També cal destacar que aproximadament tots els grans entre totes les mostres tenen una grandària semblant, exceptuant alguns de més grans o més petits que d'altres. Aquest fet afirma que el procés de fusió dels aliatges en el forn proporciona unes característiques força semblants per a totes les mostres en general.

Seguidament, després d'aplicar-les a les imatges els filtres corresponents mitjançant el programa Buehler Omnimet (veure annex IV) i calibrar-les segons les escales que pertocuen a cadascuna, les dades que s'obtenen són les mostrades a continuació:

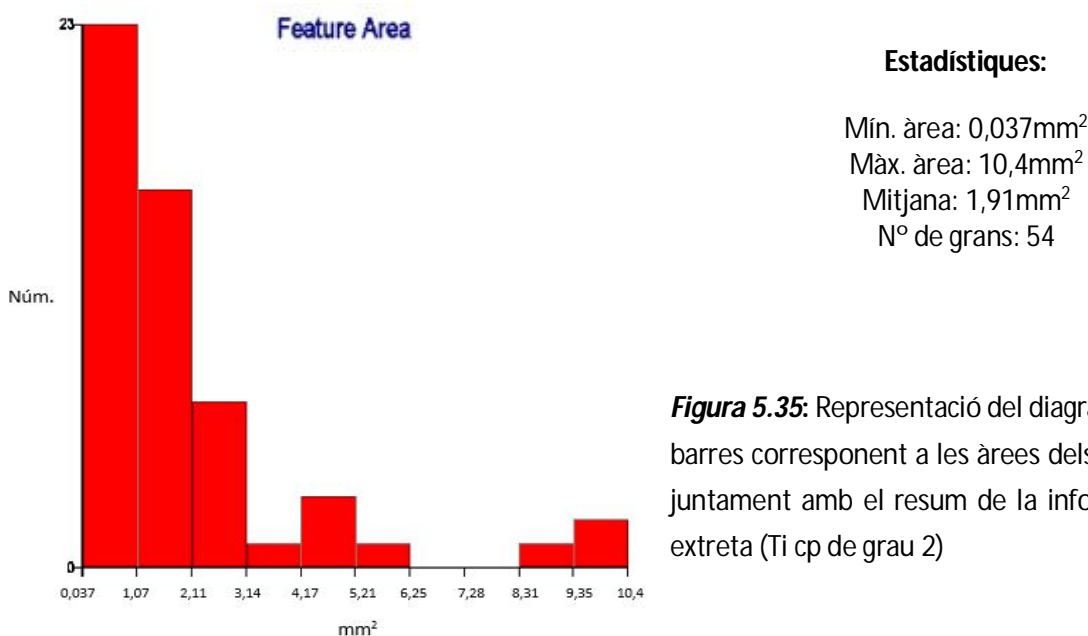
Per la mostra de Ti cp de grau 2, la imatge s'ha calibrat en 28,30189  $\mu\text{m}/\text{Píxel}$ . A la figura 5.35 es representa un diagrama de barres que organitza els rangs d'àrees pel nombre de grans que la

compleixen. Al costat dret, es pot llegir un resum de les dades estadístiques més importants, com la mínima o màxima àrea detectada, la mitjana entre totes les àrees o el nombre total de grans de Ti cp de grau 2 detectats.

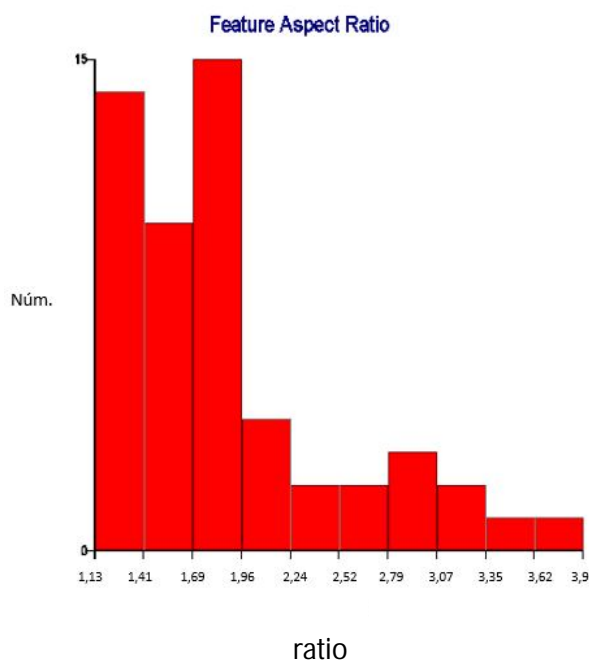
En general, s'observen més grans petits que no pas de grans, amb unes àrees que ronden entre  $0,037\text{mm}^2$  i  $3,14\text{mm}^2$ . Són grans amb una grandària que ja es considera prou gran tot i ser els més petits de tota la superfície. Pot ser per la grandària de la superfície del material o pot ser també per procés de refredament de la peça.

Pel que fa la figura 5.36, aquesta mostra el diagrama de barres de la relació d'aspecte dels grans amb el nombre de grans que la compleixen, juntament amb el resum de la informació extreta. Com més a prop del número 1 estiguin, més arrodonits seran. Es pot observar que la majoria de grans tenen un aspecte més arrodonit que no pas formes amb geometries molt irregulars, però és un resultat no gaire fiable perquè la majoria dels grans tenen formes que no s'assemblen en absolut a una circumferència, com es podria observar a la figura A.7 de l'annex IV.

Finalment, a la figura 5.37 es mostra el diagrama de barres dels diàmetres circulars màxims que es podrien dibuixar a l'interior dels grans, juntament amb el resum de la informació estadística més rellevant. Segons les dades estadístiques, el mínim diàmetre circular correspon a  $0,217\text{mm}$  i el màxim a  $3,66\text{mm}$ , dos dades que conclouen i concorden amb l'escala corresponent de la imatge i són lògics. Tot i així, la gran majoria de grans tindrien uns diàmetres d'entre  $1,25\text{mm}$  i  $1,58\text{mm}$ , per tant són grans amb una grandària considerable.

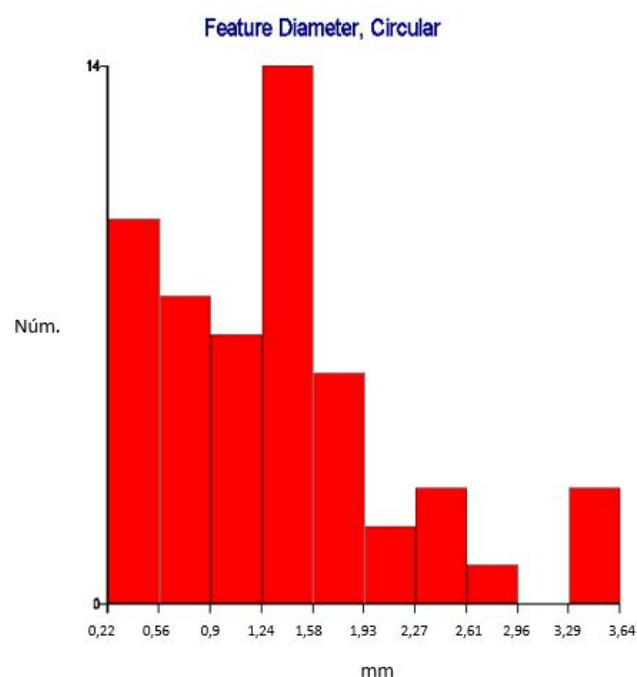


**Figura 5.35:** Representació del diagrama de barres corresponent a les àrees dels grans, juntament amb el resum de la informació extreta (Ti cp de grau 2)

**Estadístiques:**Mín. àrea: 0,037mm<sup>2</sup>Màx. àrea: 10,4mm<sup>2</sup>Mitjana: 1,91mm<sup>2</sup>

Nº de grans: 54

**Figura 5.36:** Representació del diagrama de barres corresponent a la relació d'aspectes dels grans, juntament amb el resum de la informació extreta (Ti cp de grau 2)

**Estadístiques:**

Mín: 0,22mm

Màx: 3,64mm

Mitjana: 1,34mm

Nº de grans: 54

**Figura 5.37:** Representació del diagrama de barres corresponent als diàmetres circulars dels grans, juntament amb el resum de la informació extreta (Ti cp de grau 2)

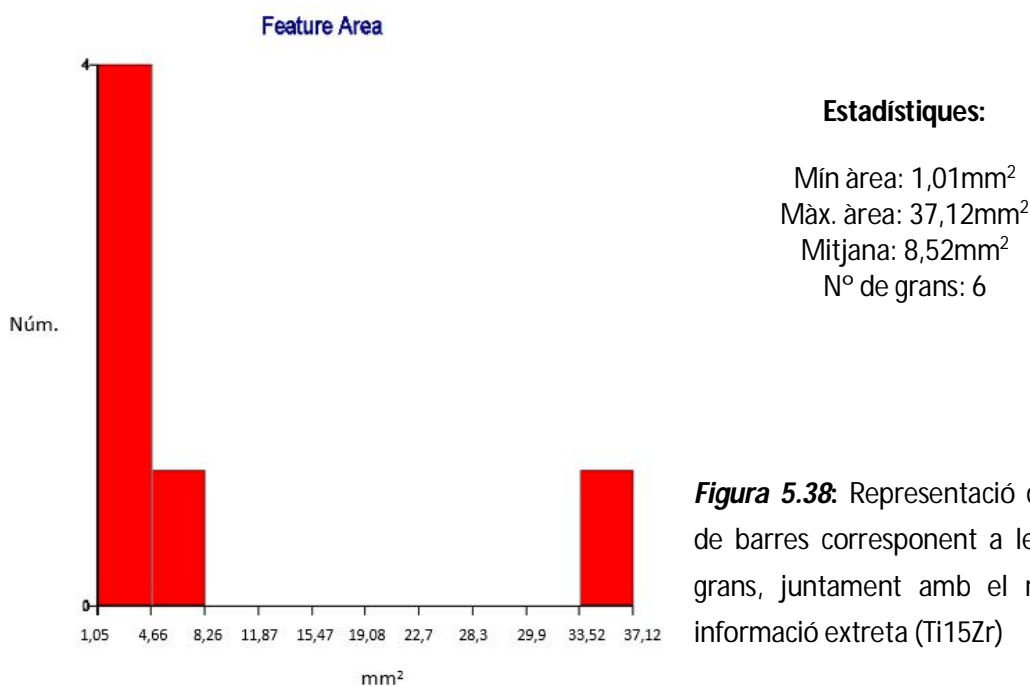
Per la mostra de Ti15Zr, la imatge s'ha calibrat en 12,55230µm/Pixel. A la figura 5.38 es representa el diagrama de barres que organitza els rangs d'àrees pel nombre de grans que la compleixen. Al costat dret, es pot llegir un resum de les dades estadístiques més importants, com la mínima o màxima àrea detectada, la mitjana entre totes les àrees o el nombre total de grans detectats. Al ser una superfície amb pocs grans, el diagrama resulta pobre a simple vista, però descriu que 4 grans tenen àrees que van des del valor mínim trobat de 1,04mm<sup>2</sup> fins a 4,65mm<sup>2</sup>. És un resultat fiable perquè en general, els



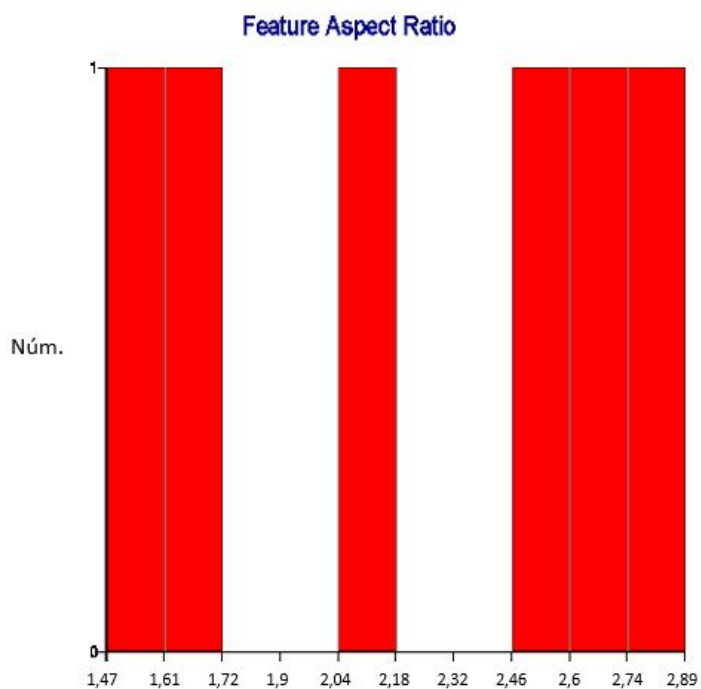
grans que es formen en aquesta mostra presenten superfícies força grans en comparació amb els altres dos aliatges fusionats al forn d'arc voltaic.

Si s'analitza la figura 5.39, es pot veure el diagrama de barres de la relació d'aspecte dels grans amb el nombre de grans que la compleixen, juntament amb el resum de la informació extreta. Com més a prop del número 1 estiguin, més arrodonits seran. En aquest cas es detecten tots 6 grans amb un aspecte força diferenciat entre ells, però amb una tendència a ser menys arrodonits que no pas formant una geometria rodona.

Per acabar, la figura 5.40 mostra el diagrama de barres dels diàmetres circulars màxims que es podrien dibuixar a l'interior dels grans, juntament amb el resum de la informació estadística més rellevant. Com que posseeixen una superfície molt ampla, la tendència a poder crear circumferències en el seu interior és molt elevada, sobretot per diàmetres d'entre 1,15mm i 2,87mm, complint l'escala establerta.



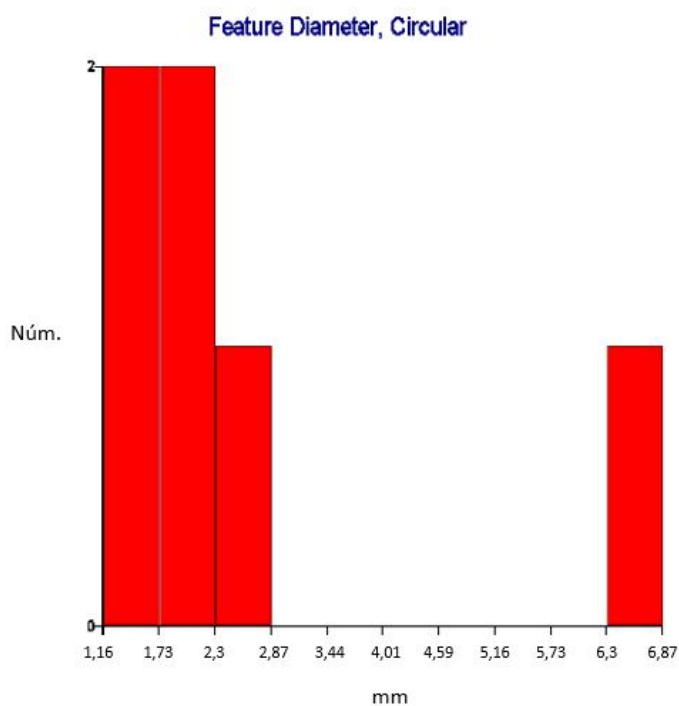
**Figura 5.38:** Representació del diagrama de barres corresponent a les àrees dels grans, juntament amb el resum de la informació extreta (Ti15Zr)



**Estadístiques:**

Mín: 1,47  
 Màx: 2,89  
 Mitjana: 2,2  
 N° de grans: 6

**Figura 5.39:** Representació del diagrama de barres corresponent a la relació d'aspectes dels grans, juntament amb el resum de la informació extreta (Ti15Zr)



**Estadístiques:**

Mín: 1,16mm  
 Màx: 6,87mm  
 Mitjana: 2,67mm  
 N° de grans: 6

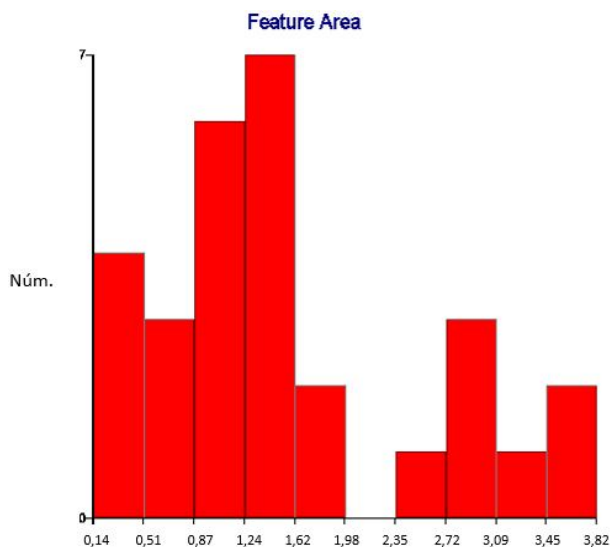
**Figura 5.40:** Representació del diagrama de barres corresponent als diàmetres circulars dels grans, juntament amb el resum de la informació extreta (Ti15Zr)

Per a la mostra de Ti13Nb13Zr, la imatge s'ha calibrat en 20,13423µm/Pixel. A la figura 5.41 s'observa el diagrama corresponent a l'àrea pel nombre de grans que la compleixen i el resum informatiu al

costat. En general, la majoria dels grans posseeixen una àrea mitja d'entre uns 1,24mm<sup>2</sup> i 1,61mm<sup>2</sup>, uns resultats força raonables pels materials fusionats, ja que s'ha comprovat que els grans de Ti15Zr tendeixen a ser força grans mentre que els de Ti cp de grau 2 són més petits. Així, es podria determinar una petita estabilització per part del niobi per la grandària dels grans en general.

A la figura 5.42 s'observa el diagrama de barres de la relació d'aspecte dels grans amb el nombre de grans que la compleixen, juntament amb el resum de la informació extreta. Com més a prop del número 1 estiguin, més arrodonits seran. S'observa una tendència a l'arrodoniment que no pas a les formes irregulars com presenta el Ti cp de grau 2.

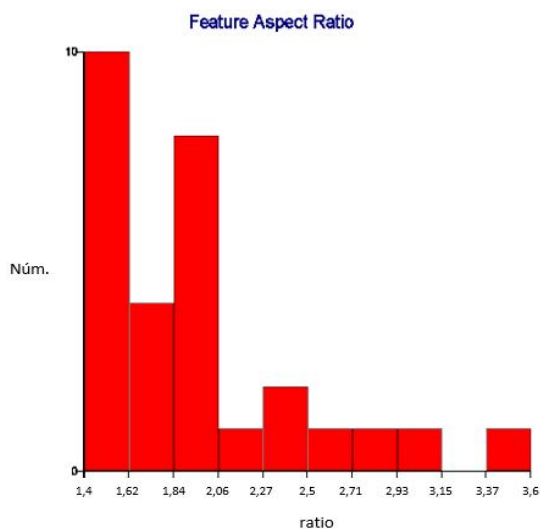
Per acabar, la figura 5.43 mostra el diagrama de barres dels diàmetres circulars màxims que es podrien dibuixar a l'interior dels grans, juntament amb el resum de la informació estadística més rellevant. Com s'ha pogut comprovar a la figura 5.41, tenen unes àrees mitges i, per tant, la gran majoria dels grans tenen uns diàmetres circulars mitjos compresos entre 1,31mm i 1,49mm.



**Estadístiques:**

Min. àrea: 0,14mm<sup>2</sup>  
 Màx. àrea: 3,82mm<sup>2</sup>  
 Mitjana: 1,54mm<sup>2</sup>  
 N° de grans: 29

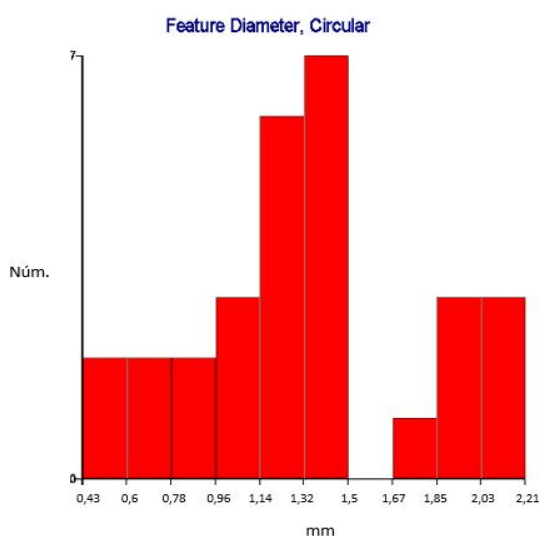
**Figura 5.41:** Representació del diagrama de barres corresponent a les àrees dels grans, juntament amb el resum de la informació extreta (Ti13Nb13Zr)



**Estadístiques:**

Min: 1,4  
 Màx: 3,6  
 Mitjana: 1,94  
 N° de grans: 29

**Figura 5.42:** Representació del diagrama de barres corresponent a la relació d'aspectes dels grans, juntament amb el resum de la informació extreta (Ti13Nb13Zr)

**Estadístiques:**

Mín: 0,43mm

Màx: 2,21mm

Mitjana: 1,32mm

Nº de grans: 29

**Figura 5.43:** Representació del diagrama de barres corresponent als diàmetres circulars dels grans, juntament amb el resum de la informació extreta (Ti13Nb13Zr)

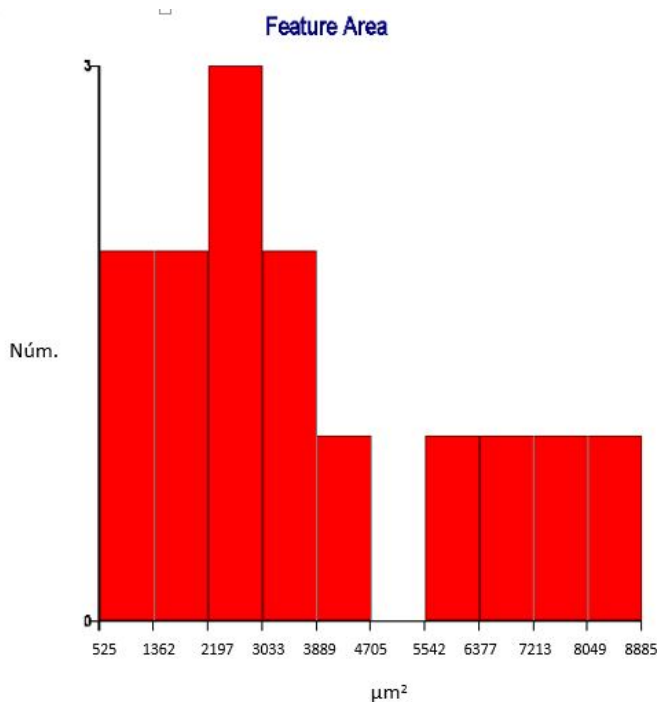
Per les mostres obtingudes mitjançant la fabricació additiva i ràpid prototyping en 3D, els resultats són els mostrats a continuació:

Les imatges finals tractades per visualitzar pròpiament els grans de les superfícies es poden consultar a l'annex IV. Cal destacar que aquest anàlisi ha estat molt més senzill que l'anterior, ja que els grans es veien molt millor, per tant, els resultats són molt més fiables. També es pot comprovar que s'han identificat molts més grans que en els anteriors casos i podria evidenciar-se una millor unió entre partícules.

Per la mostra de Ti cp de grau 2, la imatge s'ha calibrat a 0,43478µm/Pixel. A la figura 5.44 s'observa el diagrama corresponent a l'àrea pel nombre de grans que la compleixen i el resum informatiu al costat. En comparació amb les àrees del metall fos al forn d'arc voltaic, són considerablement petites, però estan més repartides, més unides i més igualades.

La imatge 5.45 mostra el diagrama de barres de la relació d'aspecte dels grans amb el nombre de grans que la compleixen, juntament amb el resum de la informació extreta. Com ja s'evidencia i s'observa en la imatge dels grans, tenen una forma força arrodonida i és molt raonable que n'hi hagi molts que s'aproximin a 1.

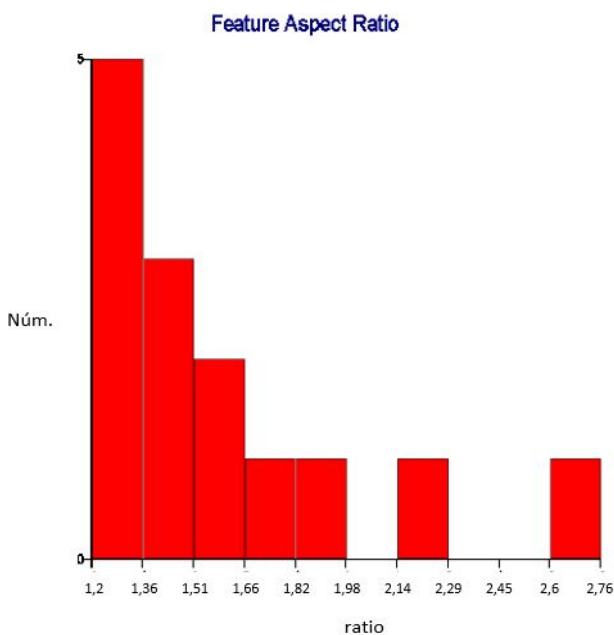
Per acabar, a la imatge 5.46 es mostra el diagrama de barres dels diàmetres circulars màxims que es podrien dibuixar a l'interior dels grans, juntament amb el resum de la informació estadística més rellevant. Els diàmetres estan força repartits, entre el valor mínim de 25µm i 106µm, però n'hi ha més de valors mitjans.



**Estadístiques:**

Mín. àrea: 525µm<sup>2</sup>  
 Màx. àrea: 8885µm<sup>2</sup>  
 Mitjana: 3879µm<sup>2</sup>  
 N° de grans: 14

**Figura 5.44:** Representació del diagrama de barres corresponent a les àrees dels grans, juntament amb el resum de la informació extreta (Ti cp de grau 2)

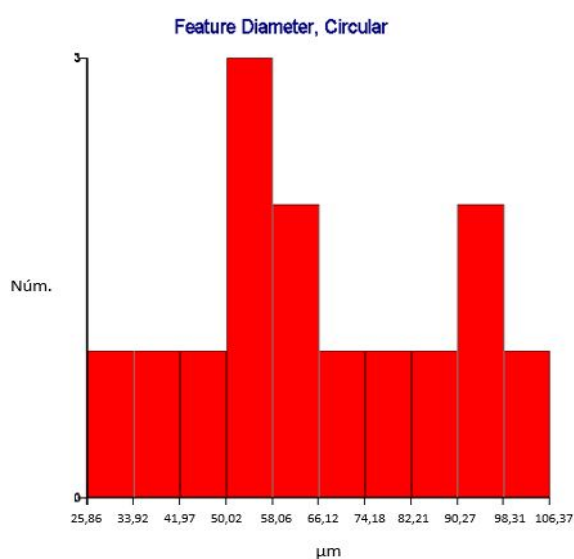


**Estadístiques:**

Mín: 1,2  
 Màx: 2,76  
 Mitjana: 1,62  
 N° de grans: 14

**Figura 5.45:** Representació del diagrama de barres corresponent a la relació d'aspectes dels grans, juntament amb el resum de la informació extreta (Ti cp de grau 2)

Per a la mostra de Ti15Zr, aquesta s'ha calibrat a 0,42373µm/Pixel. A la figura 5.47 s'observa el diagrama corresponent a l'àrea pel nombre de grans que la compleixen i el resum informatiu al costat. A diferència de la mostra de Ti cp de grau 2, però semblant a la mostra de Ti15Zr fosa al forn d'arc voltaic, els grans mostrats posseeixen unes formes molt irregulars i, en conseqüència, unes àrees força disperses. A diferència, però, de la mostra fosa al forn, gairebé tots els grans trobats tenen àrees extremadament petites, compreses entre 10,77µm<sup>2</sup> i 2.797µm<sup>2</sup>.

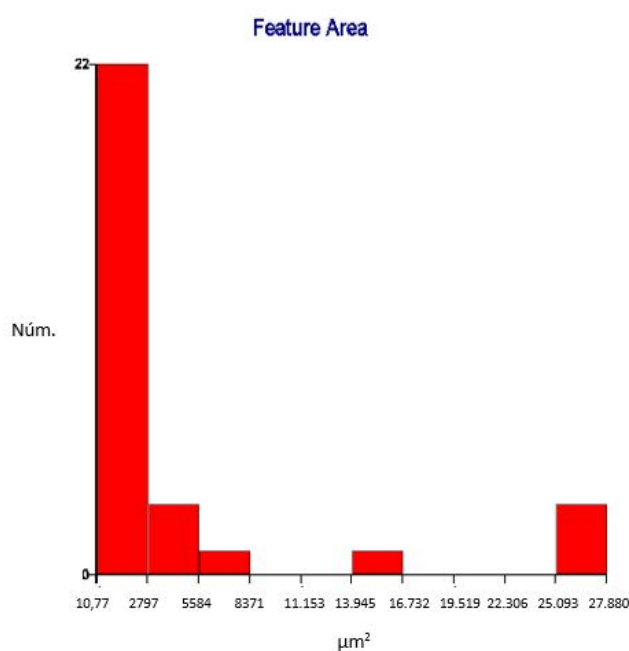
**Estadístiques:**

Mín: 25,86µm  
 Màx: 106,37µm  
 Mitjana: 66,44µm  
 N° de grans: 14

**Figura 5.46:** Representació del diagrama de barres corresponent als diàmetres circulars dels grans, juntament amb el resum de la informació extreta (Ti cp de grau 2)

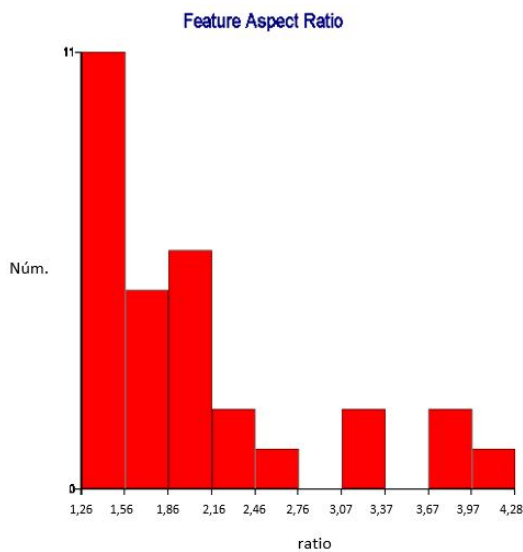
Seguidament, a la figura 5.48 es mostra el diagrama de barres de la relació d'aspecte dels grans amb el nombre de grans que la compleixen, juntament amb el resum de la informació extreta. És un resultat poc fiable perquè si s'observa la imatge dels grans tractats (veure figura A.11) són grans poc arrodonits i amb formes molt irregulars. Per tant, no es pot suposar que aquest aliatge sempre tendirà a produir grans de forma arrodonida.

Per acabar, la imatge 5.49 mostra el diagrama de barres dels diàmetres circulars màxims que es podrien dibuixar a l'interior dels grans, juntament la informació estadística més rellevant. Els diàmetres ronden entre els 3,7µm i els 188µm, força petits en comparació amb els obtinguts per la mostra de Ti15Zr fosa al forn d'arc voltaic.

**Estadístiques:**

Mín. àrea: 10,77µm<sup>2</sup>  
 Màx. àrea: 27880µm<sup>2</sup>  
 Mitjana: 4439µm<sup>2</sup>  
 N° de grans: 30

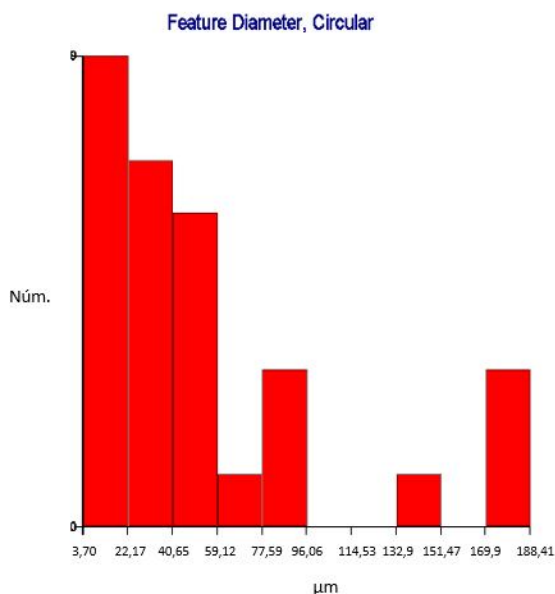
**Figura 5.47:** Representació del diagrama de barres corresponent a les àrees dels grans, juntament amb el resum de la informació extreta (Ti15Zr)



**Estadístiques:**

Mín: 1,26  
 Màx: 4,28  
 Mitjana: 2,07  
 N° de grans: 30

**Figura 5.48:** Representació del diagrama de barres corresponent a la relació d'aspectes dels grans, juntament amb el resum de la informació extreta (Ti15Zr)



**Estadístiques:**

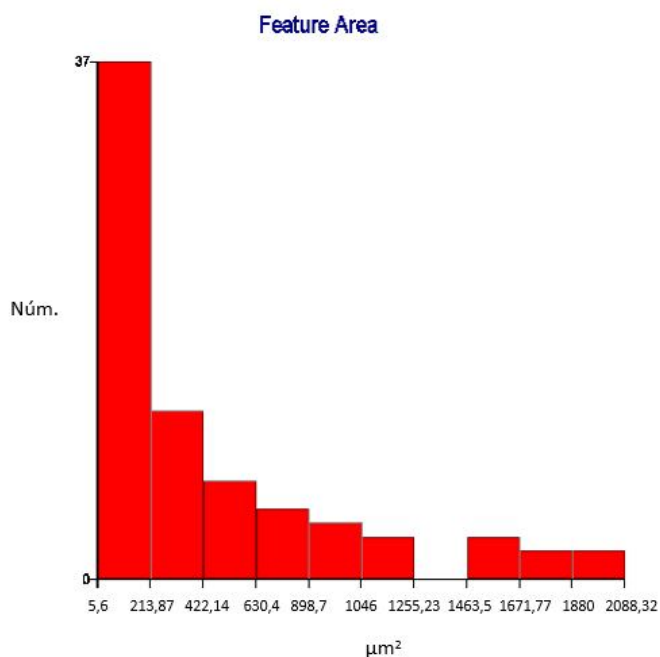
Mín: 3,7µm  
 Màx: 188,41µm  
 Mitjana: 53,03µm  
 N° de grans: 30

**Figura 5.49:** Representació del diagrama de barres corresponent als diàmetres circulars dels grans, juntament amb el resum de la informació extreta (Ti15Zr)

Per la mostra de Ti13Nb13Zr, es calibra a 0,40000µm/Píxel. A la figura 5.50 s'observa el diagrama corresponent a l'àrea pel nombre de grans que la compleixen i el resum informatiu al costat. La meitat dels grans tenen àrees compreses entre 5,6µm<sup>2</sup> i 213,87µm<sup>2</sup>, mentre que la resta tenen àrees més grans. Els resultats són raonables si s'observa la disposició i forma que tenen els grans a la figura A.12.

Pel que fa la figura 5.51, aquesta mostra el diagrama de barres de la relació d'aspecte dels grans amb el nombre de grans que la compleixen, juntament amb el resum de la informació al costat. Molts tenen formes arrodonides, però degut a la presència d'agulles, aquests adopten un aspecte molt menys rodó i és per aquest motiu que més de la meitat dels grans tenen formes més irregulars.

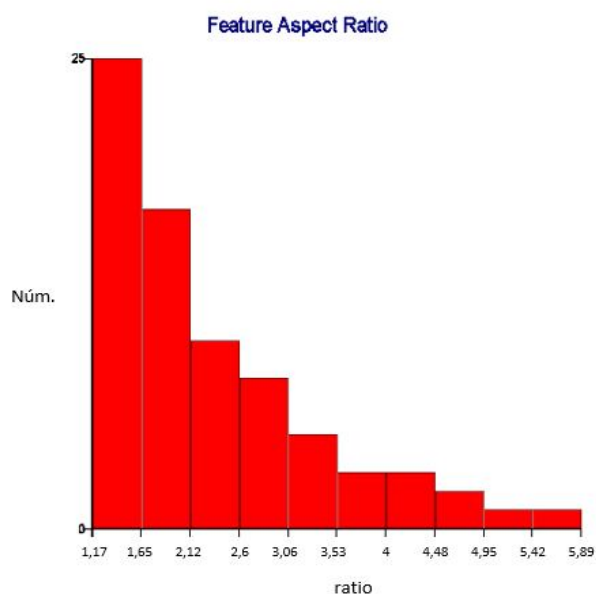
Finalment, la figura 5.52 mostra el diagrama de barres dels diàmetres circulars màxims que es podrien dibuixar a l'interior dels grans, juntament la informació estadística extreta de la imatge. Observant la tendència del diagrama s'evidencien més gran de grandària petita que no pas de grans i són molt més petits aquests diàmetres en comparació amb la mostra del mateix aliatge obtinguda mitjançant el forn d'arc voltaic.



#### Estadístiques:

Mín. àrea:  $5,6\mu\text{m}^2$   
 Màx. àrea:  $2088,32\mu\text{m}^2$   
 Mitjana:  $437,26\mu\text{m}^2$   
 N° de grans: 75

**Figura 5.50:** Representació del diagrama de barres corresponent a les àrees dels grans, juntament amb el resum de la informació extreta (Ti13Nb13Zr)

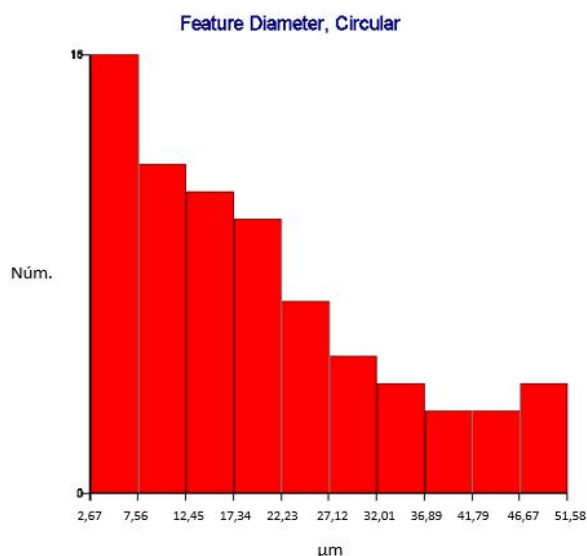


#### Estadístiques:

Mín: 1,17  
 Màx: 5,89  
 Mitjana: 2,19  
 N° de grans: 75

**Figura 5.51:** Representació del diagrama de barres corresponent a la relació d'aspectes dels grans, juntament amb el resum de la informació extreta (Ti13Nb13Zr)





**Estadístiques:**

Mín: 2,67µm  
 Màx: 51,58µm  
 Mitjana: 19,52µm  
 N° de grans: 30

**Figura 5.52:** Representació del diagrama de barres corresponent als diàmetres circulars dels grans, juntament amb el resum de la informació extreta (Ti13Nb13Zr)

En conclusió, havent descrit l'anàlisi d'imatge de cada mostra i havent comparat els resultats, es demostra que els grans de les mostres impreses en 3D tenen grans més petits, més organitzats i amb unes formes no tant irregulars com les que presenten els grans de les mostres foses al forn. Una de les raons principals per aquesta gran diferència és la manera en què s'han produït, ja que influeix molt l'efecte de la temperatura en què han estat sotmeses durant la producció d'aquestes.

D'altra banda, també pot influir el volum que ocupen: les mostres del forn són més grans i les partícules tenen més espai per moure's i més llibertat de moviment, agrupant-se de manera desorganitzada; mentre que les mostres impreses en 3D són molt més petites, les partícules no posseeixen tanta llibertat de moviment i queden més organitzades i ben estructurades en tota la mostra.

També s'observa que hi ha molta diferència de la mida de grans per les mostres de fusió, essent o molt petits o molt grans, que no pas per l'altre tipus de mostres. Es podria justificar per la temperatura de refredament de la mostra un cop s'ha acabat de sotmetre al procés de fusió: el fet de no tenir la mateixa temperatura per tota l'estructura per igual pot haver influït en com s'han acabat ajuntant les partícules de pols i, conseqüentment, han format grandàries de gra amb àrees molt diferents en valors.

## 5.5 Rugositat

Aquest mètode de caracterització va ser realitzat només per les mostres impreses en 3D, ja que per les altres mostres no es va considerar important pel fet de ser llises per fora, i tampoc tenen una fora característica en concret com sí que la tenen les impreses. Els resultats obtinguts pel microscopi interferomètric són els mostrats a continuació:

Per totes les mostres, s'identifica un filament de tinta el més pla possible, sense estar excessivament inclinat ni mostrant cap protuberància que pugui registrar dades errònies. Amb un objectiu de 50 augments, s'obté una imatge de la rugositat de la superfície de la mostra de Ti cp de grau 2 com la que es mostra a la figura 5.53. L'àrea de visió de la zona a analitzar és de  $120 \times 100 \mu\text{m}$ , ja que si es fa l'anàlisi des de més lluny, al ser un filament i no tenir material a banda i banda s'enregistraven unes dades poc fiables. També cal destacar que alguns paràmetres que ofereix el software per corregir les imatges obtingudes, com la inclinació o la curvatura, van ser emprats per tal d'obtenir una superfície el més plana i òptima i així no detectar massa error de mesura.

Es poden apreciar zones que poden superar els  $10.8 \mu\text{m}$  d'alçada i zones més baixes en comparació al nivell relatiu de mesura. També es detecten porus entremig de les partícules de pols metàl·lica com es pot veure en les zones més blavoses. La rugositat mitjana ( $R_a$ ), és a dir, la distància mitjana entre pics i valls correspon a  $2.81 \mu\text{m}$  i es considera un resultat raonable si es comprova visualitzant la seva textura superficial amb les imatges obtingudes amb el SEM-EDS (veure figura 5.23).

Seguidament, la figura 5.54 mostra la rugositat superficial de la mostra de Ti15Zr. També se li han retirat alguns paràmetres com la inclinació i la curvatura per poder corregir-la i analitzar-la amb millors condicions.

A diferència de l'anterior, aquesta presenta una rugositat mitjana ( $R_a$ ) més baixa de  $2.36 \mu\text{m}$ . Com s'ha vist en l'anàlisi de SEM-EDS (veure figura 5.27), aquesta mostra precisament mostra més rugositat superficial que no pas la resta de mostres i podria considerar-se un resultat no fiable del tot. Un altre motiu pel qual desconfiar del resultat podria ser pel fet d'haver processat les opcions de curvatura i inclinació, ja que pot haver tapat molts forats i porus i ha fet disminuir la rugositat que li pertocaria. Es poden presenciar alguns porus en les zones més blavoses.

Finalment, l'última mostra a analitzar és la de Ti13Nb13Zr i la seva rugositat es mostra a la figura 5.55. Hi ha zones amb pics força alts i no tanta presència de valls, que realment són porus. Tot i així, se n'aprecia algun de força profund.

En conclusió, les rugositats obtingudes es poden considerar aptes i raonables pels materials a estudiar i tenint en compte que s'han imprès en 3D. Aquest anàlisi no ha dificultat l'objectiu principal del projecte en comparar els dos mètodes de fabricació dels aliatges. També cal destacar que és positiu identificar rugositat en les superfícies perquè és un punt clau per poder estudiar en un futur una bona osteointegració de l'os amb pròtesis d'aquests aliatges.

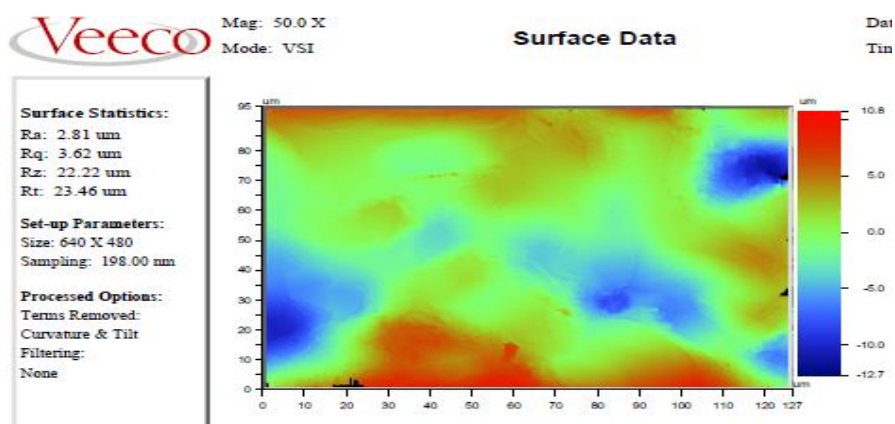


Figura 5.53: Rugositat de la superfície de la mostra de Ti cp de grau 2 impresa en 3D

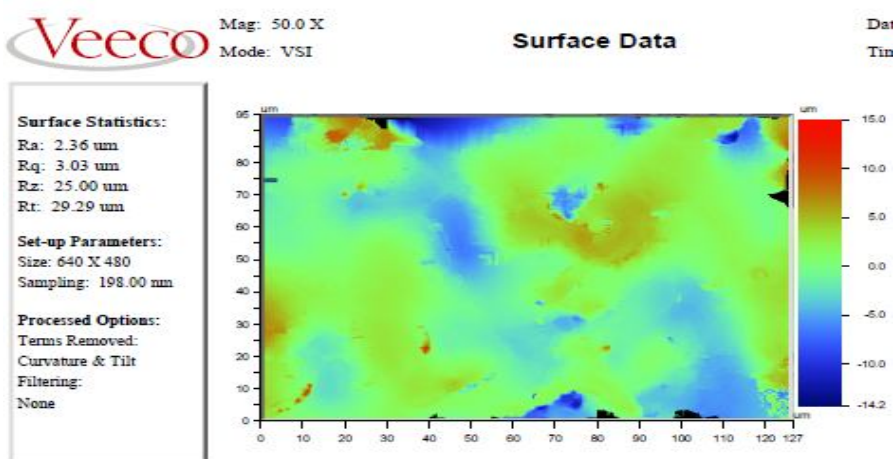


Figura 5.54: Rugositat de la superfície de la mostra de Ti15Zr impresa en 3D

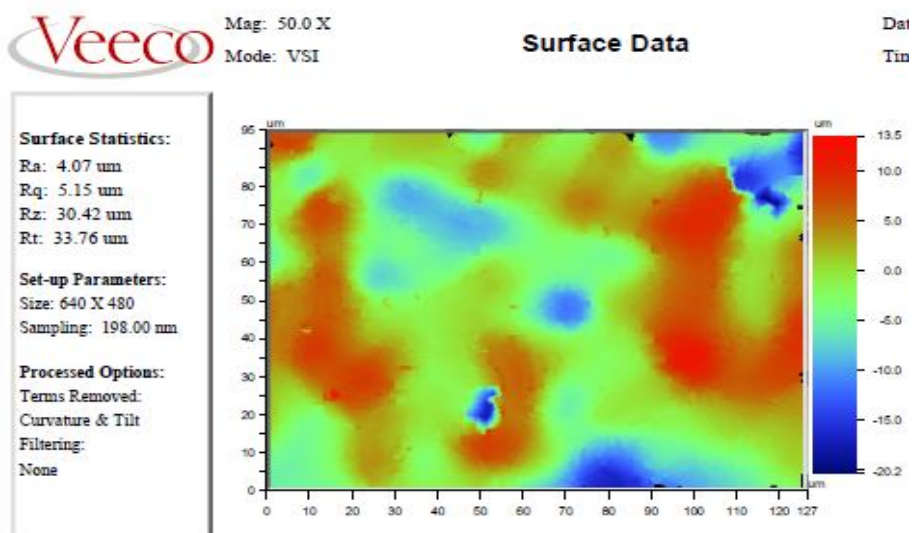


Figura 5.55: Rugositat de la superfície de la mostra de Ti13Nb13Zr impresa en 3D

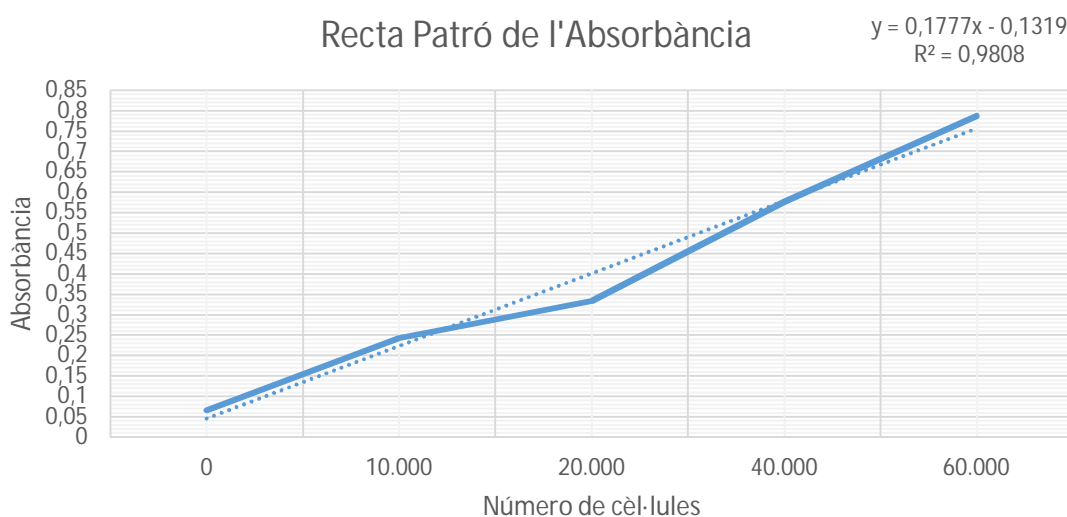
## 5.6 Test de citotoxicitat

El test de citotoxicitat s'ha realitzat a 37°C, tal com s'indica en l'apartat 4.4.8. La informació extreta de l'espectrofotòmetre es pot consultar a l'annex VI. La recta patró d'absorbància amb el número de cèl·lules que la compleixen s'ha realitzat de a partir dels valors obtinguts, els quals es resumeixen en la taula següent:

	Ti cp de grau 2	Ti15Zr	Ti13Nb13Zr	Dades Recta Patró					
Absorbància	Mostra 1	0,344	Mostra 1	0,26	60.000	0,795	0,778	0,786	
	Mostra 2	0,302			40.000	0,584	0,581	0,568	
	Mostra 3	0,347		Mostra 2	0,205	20.000	0,341	0,328	0,334
	Mostra 4	0,321				10.000	0,23	0,185	0,211
					0	0,06	0,058	0,08	
	Mitjana abundància	0,3285	0,345	0,2325	60.000	0,787			
					40.000	0,577			
					20.000	0,334			
10.000					0,242				
0					0,066				

**Taula 5.3:** Resultats de les abundàncies obtingudes de cada mostra i les abundàncies des de 0 fins a 60.000 cèl·lules per calcular la recta patró

La recta patró que s'obté és la següent:



**Figura 5.56:** Gràfica de la recta patró de l'absorbància amb el número de cèl·lules

Segons les concentracions d'absorbància obtingudes per les mostres i observant la recta patró, els resultats són:

Ti cp de grau 2

Per 0,3285 d'abundància mitjana, amb una desviació típica de 0,0183, hi ha un nombre aproximat de 18.000 cèl·lules.

Ti15Zr

Per 0,345 d'abundància hi ha un nombre aproximat de 18.000 cèl·lules.

Ti13Nb13Zr

Per 0,2325 d'abundància mitjana, amb una desviació típica de 0,0273, hi ha un nombre aproximat de 9.000 cèl·lules.

Els resultats obtinguts en general per les tres mostres són favorables, perquè totes tres presenten adhesió cel·lular, i també són creïbles, ja que la desviació típica de la mitjana de l'abundància de les mostres no es molt gran i, per tant, totes les mostres es podrien considerar que es troben en les mateixes condicions. Les mostres no són tòxiques perquè s'han adherit força cèl·lules en elles i els tres metalls que s'han estudiat són biocompatibles. En el cas que no hi hagués hagut cap cèl·lula adherida, podria haver-hi perill de toxicitat o manca de biocompatibilitat per part d'algun dels metalls. L'únic resultat poc fiable és el de Ti15Zr perquè només s'ha fet el test en una peça i no es pot fer una mitjana de més valors.

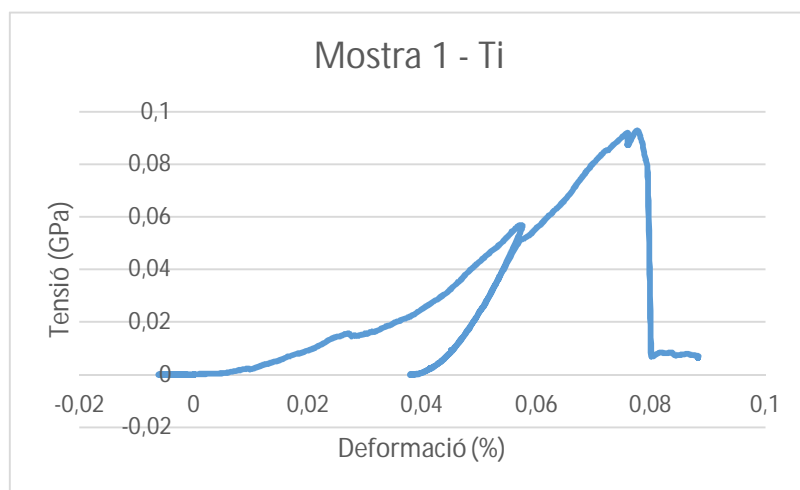
Segons el valor de control de 18.000 cèl·lules corresponent a la peça de titani, s'observa que hi ha més adhesió cel·lular en mostres de titani i titani-zirconi que no pas la restant. Es podria justificar per la rugositat de la superfície, ja que sobretot la superfície de Ti15Zr presentava un patró força rugós i les cèl·lules tenen més relleu on adherir-se. En el cas de l'últim aliatge, el resultat final és força confús perquè si es compara el resultat obtingut en l'anàlisi de rugositat, s'indica que la mostra més rugosa és aquesta, i no hi ha massa cèl·lules adherides a la seva superfície. Per tant, podria haver-hi la presència d'algunes bacteries que no hagin acabat de ser extretes de la mostra durant la neteja o que en aquest cas, el niobi no accepti tantes cèl·lules i s'hagi de recórrer a algun altre protocol de neteja més estricte. Tot i així, es pot considerar força favorable perquè l'aliatge de Ti13Nb13Zr, com qualsevol altre aliatge dels mateixos metalls però en altres proporcions de pes diferents, està entrant en el món de l'enginyeria de biomaterials i permet comprendre i estudiar el comportament del niobi per, en un futur, ser incorporat al cos humà i poder millorar el seu comportament quan a la relació adhesió cel·lular – superfície.

## 5.7 Assaig mecànic de compressió

En aquest assaig es mesura i es comprova la resistència que tenen les mostres comprimit-les fins que s'arriben a trencar completament. En general, a totes les provetes s'ha pogut observar un comportament molt fràgil i poc estable durant els assajos. S'exposa una gràfica i una imatge il·lustrativa de la mostra final de Ti cp de grau 2 com a exemple del comportament de la mostra durant l'assaig i la resta de gràfiques, juntament amb els mòduls elàstics aparents, es poden consultar a l'annex V.

Com es pot observar en la gràfica de la figura 5.57, el comportament de la mostra és força fràgil, arribant-se a trencar al voltant d'un 8% de la deformació que ha patit. Es considera que aquest valor és molt força petit per haver arribat a deformar-se, ja que en altres assajos de compressió de peces metàl·liques de titani pot aguantar molt més.

El mòdul elàstic aparent es calcula a la zona ascendent d'increment de la força, després d'haver baixat del tot i tornar a créixer. Li correspon a 2,86GPa (veure figura A.21), mentre que en altres provetes de titani d'altres assajos realitzats li correspon a 6,89 GPa [36]. Aquest valor es considera raonable per la grandària de la mostra, tot i que també pot haver variat degut a un mal sinteritzat i que les peces no hagin aguantat massa la força de compressió. També pot ser degut a la geometria de tota l'estructura, on el repartiment de forces pel seu interior no hagi estat favorable, portant a la destrucció final.



**Figura 5.57:** D'esquerra a dreta: Gràfica de Tensió-Deformació la mostra 1 de Ti cp de grau 2. Resultat final de la mostra un cop acabat l'assaig de compressió

Per la mostra número 2 de Ti cp de grau 2, el comportament és força semblant al de la mostra anterior, arribant a trencar-se del tot quan arriba al 7,7-8% de la seva deformació (veure figura A.13). Aquesta, a diferència de la primera mostra, s'ha trencat de forma vertical i només en un cantó. Pot ser que la

mostra no estigués ben centrada entre les plaques del compressor, però a l'analitzar el comportament de les mostres en general, és més evident afirmar que la mostra és massa fràgil i degut a la seva geometria o composició química s'ha trencat massa ràpid. El mòdul elàstic que li correspon és de 3,26GPa (veure figura A.22), més semblant al que li pertocaria però continua essent força petit.

Com mostra la figura A.14, el comportament d'aquesta mostra encara és molt més fràgil perquè la zona plàstica decreix molt ràpidament. En aquest cas, s'han calculat dues vegades el mòdul elàstic per comparar diferents estadis de trencament de la mostra. El primer mòdul correspon a 1,53GPa, mentre que el segon correspon a 3,66GPa (veure figura A.23). Conclou que la primera zona és més fràgil que no pas la segona, ja que el primer s'ha enregistrat en un rang amb més deformació que no pas el segon.

Per les mostres de Ti15Zr, hi ha hagut millors i pitjors resultats: a la gràfica de la figura A.15 es visualitza el primer assaig de compressió de la mostra d'aquest tipus d'aliatge. Generalment, presenta un comportament molt fràgil, tot i que es comença a trencar més tard que les mostres de Ti cp de grau 2. En aquest cas, quan es troba aproximadament al 10% de la seva deformació es comença a trencar, tornant a adoptar un trencament vertical. El mòdul elàstic que li correspon és de 2,54GPa (veure figura A.24), un valor extremadament petit per el considerat pels aliatges de titani (entre 105 i 120GPa) [36], però s'ha de tenir en compte la geometria de la superfície i com està repartida la massa del metall per tota l'estructura. També pot haver-se comportat d'aquesta manera per la composició química de l'aliatge en general.

El comportament que adopta la mostra 2 de Ti15Zr és pràcticament idèntic a la primera, trencant-se del tot al 8% de la seva deformació, aproximadament. A partir d'aquesta mostra, es va reduir la força màxima a la qual havia d'estar sotmesa fins a 2kN, però tot i així s'aprecia molta fragilitat en tota l'estructura del material. El seu mòdul elàstic correspon a 2,56GPa (veure figura A.25), pràcticament igual que l'anterior. Es pot consultar a la figura A.16 de l'annex V.

Finalment, la mostra 3 de Ti15Zr és la més fràgil de totes, fins i tot a la seva zona plàstica, com es pot observar en la gràfica de la figura A.17, ja que s'aprecien pics i valls quan no n'haurien d'aparèixer. Pel que fa la seva part plàstica, la deformació que pateix és molt irregular perquè la mostra es va començar a esmicolar de seguida, trencant-se a poc a poc fins a obtenir el resultat final mostrat a la imatge de la figura. El mòdul elàstic és de 2,03GPa (veure figura A.26), més petits que els anteriors deguda a la alta fragilitat que presenta.

Per les mostres de Ti13Nb13Zr, el comportament és extremadament fràgil, fet que comporta afirmar que l'aliatge és més dúctil que els altres dos. La mostra 1, on la gràfica i la imatge formen la figura A.18, presenta un principi de trencament total al 6-6,5% de la seva deformació. Tot i així, la mostra es trenca interiorment sense arribar al punt d'esmicolar-se com ho han fet les de Ti15Zr o aixafar-se com les de Ti cp de grau 2. El mòdul elàstic és de 2,95GPa (veure figura A.27), un valor més petit que els teòrics

pels aliatges de titani (entre 105 i 120GPa) [36], però si es té en compte la geometria de la peça es pot justificar el resultat final.

La mostra 2 de Ti13Nb13Zr presenta el caràcter més fràgil que es pot trobar de totes les mostres analitzades, tal i com es mostra en la gràfica de la figura de A.19. La peça es comença a trencar no tan sols després, sinó abans de la zona plàstica de deformació del material. El mòdul elàstic que li correspon les de 2,25GPa (veure figura A.28), però observant el comportament adoptat no es consideren fiables aquests resultats.

Finalment, l'última mostra a analitzar és la 3 de l'aliatge de Ti13Nb13Zr, on es visualitza el comportament en la gràfica de la figura A.20. Té molt millor aspecte que les altres, tot i que també és molt fràgil i la part plàstica comença a defallir cap al 8% de la seva deformació total. Les raons que justifiquen aquest fet poden ser les esmentades anteriorment: l'estructura geomètrica que té o la composició química. El mòdul elàstic és de 2,9GPa (veure figura A.29), considerat petit per l'aliatge que formen els dos zirconi i el niobi amb el titani, tal i com succeeix amb les altres mostres.

En conclusió, observant la taula 5.4 resum de l'assaig realitzat, els valors són pràcticament iguals per totes les mostres i són força raonables. Si es comparen els comportaments entre els titani amb els dos aliatges diferents s'observa que és força semblant i que tots ells són fràgils per la manera en què s'han trencat, coincidint tots en el mateix rang de deformació total (entre el 6% i el 10%). Però el rang de deformació no determina el seu comportament fràgil, sinó en la manera de trencar-se: esmicolant-se. No obstant, el trencament de les mostres difereix relativament entre elles: pel titani i l'aliatge de titani, zirconi i niobi, les mostres es comprimeixen de manera que s'acaben trencant formant un pla vertical que les separa en dues meitats. Fins i tot ni s'acaben separant, com les que contenen niobi. Podria ser per com s'han unit les partícules entre sí per formar l'estructura interna, les quals en el moment en què notaven compressió, ha provocat que moltes dislocacions es desplaressin entre elles durant la deformació plàstica molt abans del previst.

Una altra raó, ja esmentada anteriorment, pot ser la geometria que posseïa la base de les peces i en conseqüència tota la figura en sí. El repartiment de forces no ha estat idoni possiblement pel fet de trobar forats entre els filaments de tinta i s'han acabat trencant força d'hora.



Sessió de treball	Mostres	Mòdul elàstic aparent mitjà (GPa)	Desviació estàndard del mòdul elàstic aparent mitjà (GPa)	Resistència màxima mitjana (GPa)	Desviació estàndard de la resistència màxima mitjana (GPa)
- Mostres d'1,3mm d'alçada - v = 2,5mm/min - F.màx = 3kN - t registrat cada 0,1s	Ti cp de grau 2	2,83	0,8	0,09	0,03
	Ti15Zr	2,38	0,25	0,07	0,01
	Ti13Nb13Zr	2,7	0,32	0,07	0,03

**Taula 5.4:** Resum dels resultats obtinguts per l'assaig mecànic de compressió



## **6. ANÀLISI DE L'IMPACTE AMBIENTAL**

El present projecte s'ha realitzat minimitzant el possible l'impacte ambiental que pogués repercutir.

Els residus sòlids no contaminants s'han dipositat en cubells especials per aquest tipus de brossa que es trobaven en molts laboratoris de tot el centre. També n'hi havia d'específics pels residus de vidre i de reciclatge general per paper, plàstic, rebuig i brossa més general. Cal destacar que tots els cubells estaven senyalitzats amb el tipus de brossa que s'havia de dipositar al seu interior i facilitava la classificació de residus. Alguns exemples serien guants, safates per pesar productes, paper de filtre, xeringues d'impressores 3D, etc.

Els residus en estat líquid, si eren no contaminants com l'aigua, l'aigua destil·lada o altres residus de l'estil, s'abocaven a les aixetes que tots els laboratoris disposaven. Pels que fa als contaminants, aquests es dipositaven en uns envasos de polipropilè específics per cadascun d'ells i així no es barrejaven i no provocaven reaccions inesperades. Tots els envasos estaven etiquetats pel residu corresponent que s'hi havia d'abocar. Alguns exemples són tots els àcids, bases, dissolvents no halogenats i altres líquids que s'utilitzin per crear reaccions químiques desitjades.

Pel que fa als residus sòlids no estèrils que han estat en contacte amb ambients o productes biològics, així com també en zones de cultius cel·lulars, aquests també disposen de contenidors específics que, un cop està ple, mitjançant el mètode d'autoclau s'esterilitza per una nova utilització en un futur. En són alguns exemples les pipetes, xeringues, puntes, etc.

Finalment, els productes perillosos en estat sòlid es dipositaven en contenidors específics que es trobaven dins les campanes. En aquest cas podrien ser serien xeringues utilitzades, per exemple.



## CONCLUSIONS I ESTUDIS FUTURS

En aquest apartat es pretén extreure'n conclusions dels resultats obtinguts del present projecte, el qual el principal objectiu que es pretén assolir és comparar les diferents característiques físiques, químiques i mecàniques d'un metall i dos aliatges obtinguts a partir de dos mètodes completament diferents, i també avaluar els altres sub-objectius per mirar si s'han complert al llarg del projecte. Les conclusions extretes són les següents:

S'ha pogut fer una recerca de l'estat de l'art dels metalls estudiats i també dels dos processos d'obtenció dels aliatges. Gràcies a la recerca, s'ha pogut determinar la millor composició en % de pes de cada aliatge, s'han pogut obtenir peces tan amb un mètode com amb l'altre i en ambdós casos han sortit bé.

Els grans superficials són més petits per mostres obtingudes amb la fabricació additiva i ràpid prototyping, que no pas per les mostres foses al forn d'arc voltaic. Tot i així, encara que posseir grans petits creï estructures més fortes, dures resistent, s'ha comprovat que la duresa de les peces impreses en 3D és menor que no pas les del forn d'arc voltaic.

Pel que fa la composició química, s'han repartit els materials pràcticament igual en ambdós tipus de mostres, sobretot per les de titani i titani-zirconi, on el titani s'ha comprovat que és l'únic material que acaba ocupant tot l'espai completament. Però pel que fa l'altre aliatge no s'ha acabat de repartir del tot bé per tota l'estructura de la peça, concentrant sobretot diferents zones de només niobi i, com a conseqüència, n'hi ha també de zirconi que no s'ha pogut repartir.

La forma dels grans és diferent pels dos tipus d'obtenció de mostres: per una banda, les mostres del forn tenen grans més irregulars i desiguals, i hi ha mostres que tenen pocs grans i costen molt d'apreciar; mentre que per altra banda, els grans de les mostres impreses són més arrodonits, més ordenats i s'aprecien millor a simple vista. En el primer cas, els grans tenen dimensions més grans que pel segon cas i, per tant, hi ha una bona organització interna de les partícules per part de les últimes mostres.

Pel que fa la rugositat, s'ha comprovat que n'hi ha en els tres casos d'aliatge. Per tant, és un punt a favor perquè si la superfície és una mica rugosa pot contribuir a una bona osteointegració amb l'os o altres parts del cos on es pogués implantar un aparell o pròtesi formada per aquests metalls.

Ja per acabar, s'ha detectat que cap tipus d'aliatge és tòxic i les cèl·lules s'hi adhereixen bé, però se n'han enganxat poques en el cas del Ti13Nb13Zr i bastants en el cas del Ti15Zr si es compara amb el

valor obtingut pel Ti cp de grau 2. També s'ha comprovat que gairebé totes les mostres impreses en 3D són molt fràgils, excepte les de titani, que no presenten tanta fragilitat.

En resum, i com a conclusió final, tan el mètode del forn d'arc voltaic com el de la impressió en 3D són bons per obtenir aquests tres aliatges metàl·lics, però encara queda aprofundir amb les tècniques de sinteritzat i acabat final de les peces impreses i sobretot investigar més el caràcter del niobi amb els altres dos metalls, ja que és un metall biocompatible que està entrant en el món de la bioenginyeria i pot aportar grans millores.

*Estudis futurs:* De cara a un futur seria interessant investigar sobre recobriments antibiòtics per aquests aliatges i aprofundir més en l'adhesió cel·lular fins a obtenir resultats més òptims, centrant-se en el creixement de les cèl·lules sobre les superfícies. També seria convenient estudiar els resultats finals amb peces de diferents geometries per comprovar si totes són fràgils o si hi ha alguna geometria que aguanti més esforços. En resum, si s'investiga més amb la fabricació additiva i ràpid prototyping en 3D es poden obtenir resultats molt bons.

## PRESSUPOST

En el següent apartat es presenta el pressupost desglossat i separat en diferents apartats, segons els diferents processos que s'han dut a terme en tota la realització del projecte. Les diferents taules consten de matèria prima, utilització del forn d'arc voltaic i la impressora 3D de fabricació additiva, preparació de mostres, atacs químics, equips de caracterització física/química/mecànica i la contractació i honoraris per part dels professionals. Finalment, es presenta una taula amb el cost total.

<b>Matèria prima</b>	<b>Preu/unitat</b>	<b>Unitats</b>	<b>Cost</b>
<b>Titani en pols AlfaAesar®</b>	91,29 €/100g	75 g	68,47 €
<b>Zirconi en pols AlfaAesar®</b>	337 €/100g	10 g	33,7 €
<b>Niobi en pols AlfaAesar®</b>	168 €/100g	5 g	8,4 €
<b>Forn i impressora</b>	<b>Preu/unitat</b>	<b>Unitats</b>	<b>Cost</b>
<b>Forn d'arc voltaic OROTIG TITEC 205M®</b>	150 €/hora	4 hores	600 €
<b>Gas Argó</b>	62,24 €/ 50L	50L	62,24 €
<b>Balança de precisió 0,001g</b>	10,3 €/hora	1 hores	10,3 €
<b>Impressora RepRap 3D</b>	0,5 €/mostra	18 mostres	9 €
<b>SpeedMixer DAC 150.1 FVZ</b>	3 €/hora	1:30 hores	4,5 €
<b>Contenedor SpeedMixer 20mL</b>	0,33 €/unitat	6 unitats	1,98 €
<b>Plurònic F-127 SIGMA®</b>	71,10 €/250g	16'5 g	4,70 €
<b>Espàtula metàl·lica</b>	3,71 €	1 unitat	3,71 €

Xeringues Nordson EFD Optimum®	0,3 €/unitat	12 unitats	3,6 €
Punta cònica per xeringa	0,1 €/unitat	12 unitats	1,2 €
Pistó	0,1 €/unitat	12 unitats	1,2 €
Fluid sintètic de grau alimentari amb PTFE	6,80 €	1 unitat	6,80 €
<b>Preparació de mostres</b>	<b>Preu/unitat</b>	<b>Unitats</b>	<b>Cost</b>
Embotidora LaboPress-3	10 €/hora	9 hores	90 €
Baquelita Struers MultiFast	144,14 €/10kg	2 kg	28,83 €
Polidora automàtica Struers RotoPol-31	30 €/hora	30 hores	900 €
Disc abrasiu de carbur de silici P400	1,50 €/unitat	6 unitats	9 €
Disc abrasiu de carbur de silici P1200	1,50 €/unitat	6 unitats	9 €
Disc abrasiu de carbur de silici P4000	1,50 €/unitat	6 unitats	9 €
Disc de vellut	20 €/unitat	1 unitat	20 €
Sílca Coloidal	29,60 €/L	300 ml	8,88 €
Acetona	16,65 €/L	1 L	16,65 €
Sinterització	10 €/mostra	18 mostres	180 €
<b>Atac químic</b>	<b>Preu/unitat</b>	<b>Unitats</b>	<b>Cost</b>
HNO <sub>3</sub> al 65%	16,33 €/L	18 ml	0,30 €
HF al 40%	50,50 €/L	6 ml	0,31 €
Aigua destil·lada	0,08 €/L	1 L	0,08 €
Campana de flux	20 €/hora	1 hora	20 €



Equips de Caracterització	Preu/unitat	Unitats	Cost
SEM-EDS	106,74 €/hora	3 hores	320,22 €
Microscopi òptic + Analysis OLYMPUS (software)	10 €/hora	14 hores	140 €
Duròmetre per assaig Vickers	15 €/hora	6 hores	90 €
Interferòmetre òptic làser	29,06 €/hora	30 minuts	14,53 €
Màquina assaig compressió	100 €/hora	2 hores	200 €
Personal tècnic	53,52 €/hora	3 hores	160,56 €
Protocol del test de citotoxicitat	Preu/unitat	Unitats	Cost
PBS	32,51 €/500ml	10 ml	0,66 €
TrypLE®	14,78 €/100ml	10 ml	1,48 €
M-PER®	93,59 €/25ml	10 ml	37,44 €
Cytotoxicity Detection Kit LDH <sup>PLUS</sup>	601 €/kit	1 /10 part del kit	60,1 €
Incubadora	2,1 €/hora	6 hores	12,6 €
Càmera de cultius	20 €/hora	2 hores	40 €
Espectrofotòmetre	5 €/hora	15 minuts	1,25 €

Taula P. 1: Pressupost desglossat dels recursos del laboratori

Honoraris, mà d'obra i altres	Preu/unitat	Unitats	Cost
Ús de laboratori			2.000 €
Material d'oficina			50 €

<b>Enginyer júnior</b>	15€/hora	400 hores	6.000 €
<b>Enginyer sènior</b>	35€/hora	150 hores	5.250 €
<b>Recerca bibliogràfica</b>	15€/hora	40 hores	600 €
<b>Anàlisi de resultats</b>	15€/hora	20 hores	300 €
<b>Elaboració de la memòria</b>	15€/hora	240 hores	3.600 €

**Taula P.2:** Pressupost desglossat dels honoraris del personal

<b>Material</b>	<b>Cost</b>
<b>Matèria prima</b>	110,57 €
<b>Utilització del forn d'arc voltaic i impressora 3D</b>	709,23 €
<b>Preparació de mostres</b>	1.271,36 €
<b>Atac químic</b>	20,69 €
<b>Equips de caracterització física/química/mecànica</b>	925,31 €
<b>Neteja de les mostres</b>	7,68 €
<b>Protocol del test de citotoxicitat</b>	153,53 €
<b>Honoraris del personal de treball i altres aspectes a considerar</b>	17.800 €
<i>Subtotal</i>	20.998,37 €
<i>IVA (21%)</i>	4409,66 €
<b>TOTAL (IVA inclòs)</b>	<b>25.408,03 €</b>

**Taula P.3:** Cost total

## BIBLIOGRAFIA

### Referències Bibliogràfiques

- [1] Callister, W.D, 1997, "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales", Barcelona: Editorial Reverté, S.A. ISBN 84-291-7253X
- [2] Lozano Teruel, J.A. "6.3. Química - LOS BIOMATERIALES.", 2017, Ciencia y Salud, [http://cienciaysalud.laverdad.es/6\\_3\\_33.html](http://cienciaysalud.laverdad.es/6_3_33.html).
- [3] The Editors of Encyclopedia Britannica, 2017, "Titanium (Ti) | Chemical Element." <https://www.britannica.com/science/titanium>.
- [4] Arcam AB. 2017. "Grade 2 Titanium." [www.arcam.com](http://www.arcam.com).
- [5] Alta Biocompatibilidad, -prótesis DE. 2017. "2º Tema." Accessed May 7. [http://diposit.ub.edu/dspace/bitstream/2445/35846/7/05.Protezis\\_de\\_alta\\_biocompatibilidad.pdf](http://diposit.ub.edu/dspace/bitstream/2445/35846/7/05.Protezis_de_alta_biocompatibilidad.pdf).
- [6] Rocha, Sicknan Soares Da, Gelson Luis Adabo, Guilherme Elias Pessanha Henriques, and Mauro Antônio De Arruda Nóbilo. 2006. "Vickers Hardness of Cast Commercially Pure Titanium and Ti-6Al-4V Alloy Submitted to Heat Treatments." *Brazilian Dental Journal* 17 (2): 126–29. doi:10.1590/S0103-64402006000200008.
- [7] Polmear I. J, 2007. "Titanium Alloys," *Light Alloys. From Traditional Alloys to Nanocrystals*: 299-300, Oxford, UK, Butterworth-Heinemann. ISBN-13: 978-0-7506-6371-7
- [8] Aparicio C, Manero JM, Rodríguez D, Andrés A, Arandés J. M, Planell J. A, 2001. "Titanio," *Alecciones ligeras*: 53-60, Edicions UPC. ISBN: 84-8301-4807
- [9] "EVALUATION OF BONE-BONDING ABILITIES OF ALKALI- AND HEAT- TREATED TITANIUM AND TITANIUM ALLOYS BY PUSH-OUT TEST". 46th Annual Meeting, Orthopaedic Research Society , March 12-15 , 2000 , Orlando , Florida." 2000, 8507.
- [10] Takasaki, A. (1998). "Mechanical allowing of the Ti-Ni System". *Physica Status Solidi (A) Applied Research*, 169(2), 183-191.
- [11] Quim & Mica, 2017, "Niobi", [http://www.taulaperiodica.upc.edu/5\\_Columna5/Niobi.html](http://www.taulaperiodica.upc.edu/5_Columna5/Niobi.html).
- [12] "Niobium - Element Information, Properties and Uses | Periodic Table." 2016. *Royal Society of Chemistry*. <http://www.rsc.org/periodic-table/element/41/niobium>.

- [13] "Niobio - Catalogo En Linea - Materiales En Pequeñas Cantidades Para El Diseño - Goodfellow." 2017. *Goodfellow*. <http://www.goodfellow.com/S/Niobio.html>.
- [14] "Zirconium - Element Information, Properties and Uses | Periodic Table." 2017. *Royal Society of Chemistry*. <http://www.rsc.org/periodic-table/element/40/zirconium>.
- [15] Moxson Moxson, VS VS, Vlad A Duz Duz, Jane W Adams Jane W Adams, and Walter N Roy. 2017. "*Low Cost Titanium Components for Armor and Structural Applications*", [http://c.ymcdn.com/sites/www.titanium.org/resource/resmgr/2005\\_2009\\_papers/Moxson\\_2005.pdf](http://c.ymcdn.com/sites/www.titanium.org/resource/resmgr/2005_2009_papers/Moxson_2005.pdf).
- [16] G. Crowley, *Adv. Mater. Process.* 161 (11) (2003) 25-27.
- [17] "*Técnicas de Caracterización. Conceptos Generales.*" 2017. [http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV\\_\\_Técnicas\\_de\\_caracterización.\\_Conceptos\\_generales.pdf?sequence=8](http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV__Técnicas_de_caracterización._Conceptos_generales.pdf?sequence=8).
- [18] Smith, William F, Tercera Edición Ed Mc-Graw Hill, and James F Shackerlford. 1998. "*Tema 5.-Diagramas de Equilibrio de Fases.*" Prentice Hall. [http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/tecnologia-de-materiales-industriales/material-declase-1/Tema5-Diagramas\\_de\\_fase-final.pdf](http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/tecnologia-de-materiales-industriales/material-declase-1/Tema5-Diagramas_de_fase-final.pdf).
- [19] "*Diagramas de Fase.*" 2017. <http://www.unalmed.edu.co/~cgpaucar/modulo.pdf>.
- [20] "*Tema 6 Diagramas de Fase*" 2017. <http://www.uca.edu.sv/facultad/clases/ing/m210031/Tema06.pdf>.
- [21] Llumà, J. 2017. "*04 -Estructura Cristal·lina.*" <ftp://ftp-urgell.upc.es/materials/Assinatures/CTM/Transparencies/CTM-JLLF-04.pdf>.
- [22] Sánchez Soto, M. Aleaciones F Ligeras J Gil Mur, C Aparicio, and JF "*BIBLIOGRAFÍA: Introducción a La Ciencia de Materiales Para Ingenieros.*" Shackelford Ed Pearson. 2017
- [23] Rodríguez Montes, J., Castro Martínez, L. and del Real Romero J.C., 2006. "*Procesos Industriales Para Materiales Metálicos.*" Vision Net.
- [24] Michelle Grandin, H., Simon Berner, and Michel Dard. 2012. "*A Review of Titanium Zirconium (TiZr) Alloys for Use in Endosseous Dental Implants.*" *Materials* 5 (8): 1348–60. doi:10.3390/ma5081348.
- [25] Steinemann, S. 2012. "*Binary Titanium-Zirconium Alloy for Surgical Implants and a Suitable Manufacturing Process*" 2 (12).
- [26] Davidson, J., Kovacs, P. 1992. "*Biocompatible Low Modulus Titanium Alloy for Medical Implants.*" *US Patent 5,169,597*. <http://www.google.com/patents/US5169597>.

- [27] Amigó, V., Romero, F. and Moreno, J.F. 2001. "EVOLUCIÓN DE LA MICROESTRUCTURA, EN EL DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS POROSOS, DE ALEACIONES DE COBALTO Y TITANIO PARA IMPLANTES ORTOPÉDICOS," 1205–12. <http://www.materiales-sam.org.ar/sitio/biblioteca/posades/trabajos/1704.pdf>.
- [28] Slokar, Ljerka, Matk, T. and Matković, P. 2012. "USPOREDBA MIKROSTRUKTURNIH KARAKTERISTIKA BIOMEDICINSKIH Ti ( 70 , 80 AT .%) - Cr-Mo I Ti ( 70 , 80 AT .%) -Nb-Zr LEGURA COMPARISON OF MICROSTRUCTURAL CHARACTERISTICS FOR BIOMEDICAL Ti ( 70 , 80 at .%) - Cr-Mo AND Ti ( 70 , 80 at .%) -Nb-Zr ALLOYS" 2: 178–82.
- [29] Saulacic, N., D. D. Bosshardt, M. M. Bornstein, S. Berner, and D. Buser. 2012. "Bone Apposition to a Titanium-Zirconium Alloy Implant, as Compared to Two Other Titanium-Containing Implants." *European Cells and Materials* 23: 273–88. doi:10.22203/eCM.v023a21.
- [30] Cordeiro, Jairo M., and Valentim a.R. Barão. 2016. "Is There Scientific Evidence Favoring the Substitution of Commercially Pure Titanium with Titanium Alloys for the Manufacture of Dental Implants?" *Materials Science and Engineering: C* 71 (October). Elsevier B.V.: 1201–15. doi:10.1016/j.msec.2016.10.025.
- [31] Olmo, M. Nave, R. 2017. "X-Rays." *HyperPhysics - Física Cuántica*. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/quantum/xrayc.html>.
- [32] Blanco, F. "Propiedades Mecánicas. Rotura." 2017. <http://www6.uniovi.es/user/fblanco/TEMII2.7.PROPIEDADESMECANICAS.pdf>
- [33] Ortolá, Salvador. 2012. "Manual Del Titanio Y Sus Aleaciones. | Ingeniería de Materiales." *Ingeniería de Materiales*. <http://ingenieriademateriales.wordpress.com/2012/03/03/manual-del-titanio-y-sus-aleaciones/>.
- [34] sabelotodo.org. 2017. "Cristalización de Los Metales." <http://www.sabelotodo.org/metallurgia/cristalmetal.html>.
- [35] Vial, Cristián. "Apuntes del Curso Metalurgia Física – ISM 2202" *Pontificia Universidad Católica de Chile*, <http://descom.jmc.utfsm.cl/sgeywitz/subpaginas/Materiales/apuntes%20solidificacion.html>
- [36] The Engineering ToolBox. n.d. "Modulus of Elasticity or Young's Modulus - and Tensile Modulus for Common Materials." [http://www.engineeringtoolbox.com/young-modulus-d\\_417.html](http://www.engineeringtoolbox.com/young-modulus-d_417.html).
- [37] Lalana, Herraiz. 2012. "Estudio de Aleaciones de Titanio Pulvimetalúrgicas Con Adición de Fe Y Cr." <http://hdl.handle.net/10016/16818>.

## Bibliografia de consulta

Callister, W.D, 1997, "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales", Barcelona: Editorial Reverté, S.A. [ISBN 84-291-7253X](#)

Polmear I. J, 2007. "Titanium Alloys," *Light Alloys. From Traditional Alloys to Nanocrystals*: 299-300, Oxford, UK, Butterworth-Heinemann. ISBN-13: 978-0-7506-6371-7

Aparicio C, Manero JM, Rodríguez D, Andrés A, Arandés J. M, Planell J. A, 2001. "Titanio," *Alecciones ligeras*: 53-60, Edicions UPC. ISBN: 84-8301-480-7

Dr Donald M. Brunette, Dr. Pentti Tengvall, Dr. Marcus Textor, Dr. Peter Thomsen, 2001, "Titanium in Medicine", Berlin Heidelberg. ISBN: 978-3-642-63119-1.

RepRapBCN, Novembre 2015. <http://www.reprap.org>

## Imatges

- [3.1] A "Biomaterials", 2017, <https://en.wikipedia.org/wiki/Biomaterial>
- [3.2] A "Estructura i tipus de materials," per J. Llumà, 2013, [ftp://ftp-urgell.upc.es/materials/Assignatures/CTM/CTM\\_Transparencies.htm](ftp://ftp-urgell.upc.es/materials/Assignatures/CTM/CTM_Transparencies.htm)
- [3.3] A "Erreglo Atómico o Estructura de los sólidos cristalinos o orden atómico en sólidos," 2013, per P. Córdova Mendoza, <https://es.slideshare.net/ederdt/clase-2-estructura-cristalina> [2013]
- [3.4] A "Unidad 14. Materiales Cerámicos para la Ingeniería", [https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm14/fcm14\\_2.html](https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm14/fcm14_2.html)
- [3.5] A "Materials Polimers," per Universitat Politècnica de Catalunya, <https://tecnologia.isostenibilitat.cus.upc.edu/continguts/materials/4.-materials-polimers>
- [3.6] A "Estructures cristal·lines", per J. Llumà, 2013, [ftp://ftp-urgell.upc.es/materials/Assignatures/CTM/CTM\\_Transparencies.htm](ftp://ftp-urgell.upc.es/materials/Assignatures/CTM/CTM_Transparencies.htm)
- [3.7] A "Diagramas de Fase", per Universidad Nacional de Colombia, <http://www.unam.edu.co/~cgpaucar/modulo7.pdf>
- [3.8] a [3.10] A "Diagramas de fases", per J. Rodríguez, 2004, [http://www.unedcervera.com/ciencia\\_materiales\\_diagrama\\_fases.html](http://www.unedcervera.com/ciencia_materiales_diagrama_fases.html)
- [3.13] A "Diagramas de equilibrio y procesos de solidificación de sustancias puras y mezclas", per Univ. Tecnológica de Pereira. <http://blog.utp.edu.co/metalografia/4-diagrama-de-equilibrio-y-procesos-de-solidificacion-de-sustancias-puras-y-mezclas-2/>
- [3.14] A "Titanio", 2014, <https://histopica.com/apuntes-de-optica/monturas/materiales-de-gafas/titanio/>

- [3.15] A "SEO Articles", <http://keywordsuggest.org/gallery/782817.html>
- [3.16] A "High Purity Zirconium Crystal Bar (Zr Crystal Bar)", 2016, per Stanford Advanced Materials, <http://www.samaterials.com/zirconium-metal/878-zirconium-crystal-bar.html>
- [3.17] A "Taula periòdica dels elements," per L. Martín, <http://sites.google.com/a/insvescomtatdecabrera.cat/>
- [3.20] A "Introducción a las técnicas de caracterización", per J. González Benito, [http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/material-de-clase-1/Introduccion\\_a\\_las\\_Tecnicas\\_de\\_Caracterizacion.pdf](http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/material-de-clase-1/Introduccion_a_las_Tecnicas_de_Caracterizacion.pdf)

La resta de fotografies són font pròpia.





## ANNEXOS

### ANNEX I – Especificacions del forn OROTIG TITEC 205M

<b>Tipus de Generador de fusió</b>	Arc a corrent constant (DC)
<b>Alimentació (V)</b>	230, 400
<b>Sistema d'alimentació (nº de fase)</b>	1, 3
<b>Freqüència (Hz)</b>	50, 60, 50/60
<b>Potència absorbida de fusió (KW)</b>	6
<b>Tensió de la màquina</b>	< 24 AC/DC
<b>Tipus de procediment de fusió</b>	TIG/WIG
<b>Cicles de treball (%)</b>	100
<b>Quantitat màxima de metall per fondre (g)</b>	40
<b>Màxima dimensió del cilindre de fusió (mm)</b>	85
<b>Temperatura de l'exercici (°C)</b>	10-40
<b>Pressió mínima del gas de protecció (bar)</b>	3,5
<b>Consum del gas de protecció per cicle de fusió (L)</b>	6 amb 3,5 bar
<b>Tipus de refredament</b>	Convecció natural
<b>Dimensió aproximada (LxBxA) (cm)</b>	76 x 51 x 61
<b>Pes al buit (kg)</b>	120

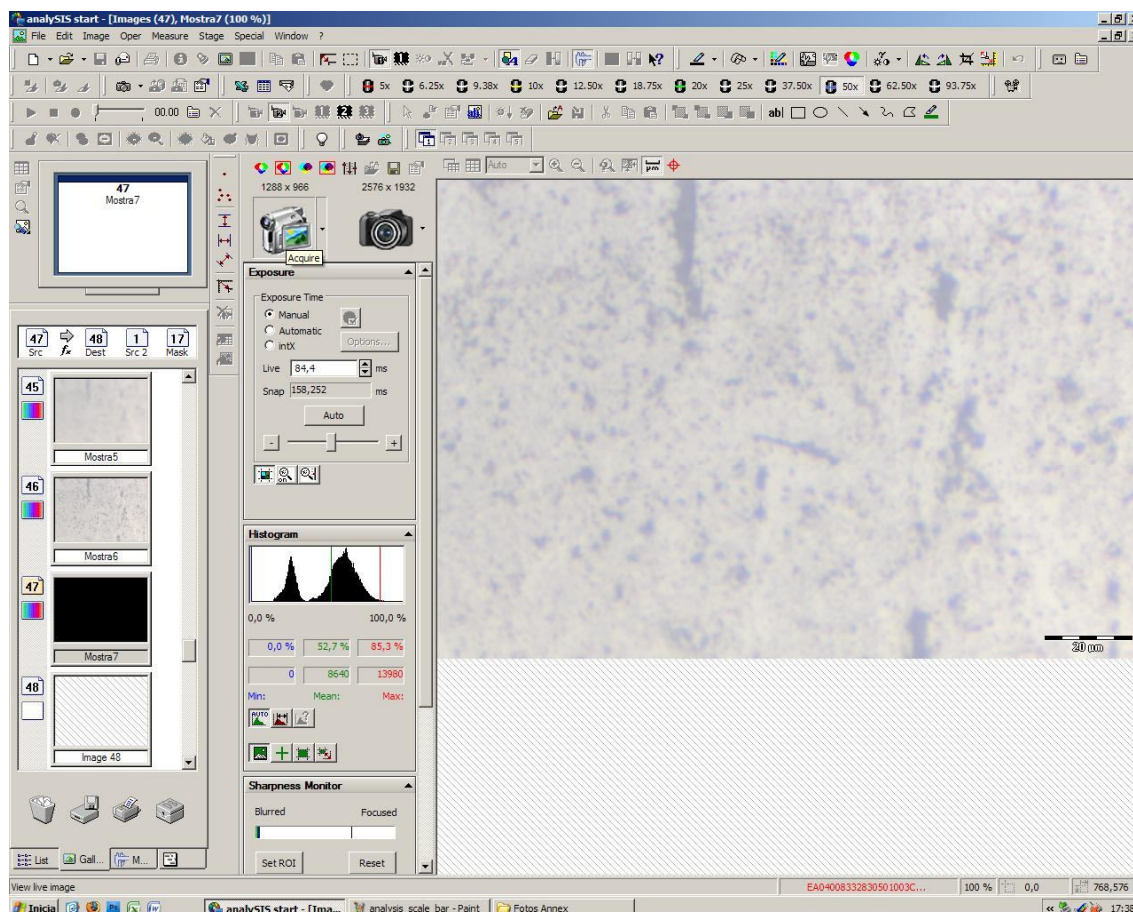
## ANNEX II – Especificacions de la impressora RepRap BCN 3D

<b>Dimensions físiques</b>	480mm x 480mm x 455mm
<b>Dimensions del paquet d'enviament</b>	600mm x 560mm x 580mm
<b>Pes del paquet d'enviament</b>	13kg
<b>Volum d'impressió</b>	Ample: 252mm Profunditat: 200mm Altura: 200mm
<b>Número d'extrusors</b>	1, ampliable a 2
<b>Connectivitat</b>	Targeta SD, USB
<b>Electrònica</b>	AudrinoMega 2560 + RAMPS 1.4
<b>Firmware</b>	Específic de la BCN3D
<b>Arxius compatibles</b>	Gcode, STL
<b>Altura de la capa</b>	0,1-0,35mm (amb el filtre estàndard de 0,4mm) 0,2-0,5mm (amb el filtre de 0,6mm)
<b>Resolució posicional</b>	Eix x: 0,05mm Eix y: 0,05mm Eix z: 0,1mm
<b>Temperatura de funcionament</b>	15-35°C
<b>Temperatura màxima d'impressió</b>	260°C
<b>Temperatura màxima del planter</b>	80°C
<b>Diàmetre del filament</b>	2,85 ± 0,05mm
<b>Materials compatibles</b>	PLA ABS PVA HIPS Titani en pols Altres
<b>Consum elèctric</b>	200W
<b>Alimentació elèctrica</b>	AC 84-240 V, AC 3,6-1,3A, 50-60Hz
<b>Sortida elèctrica</b>	24V DC, 13A

## ANNEX III – Funcionament del programa AnalySIS OLYMPUS per microscopia òptica

En el present annex s'exposa el funcionament i els passos a seguir per enregistrar i guardar imatges sobre la superfície de la mostra desitjada:

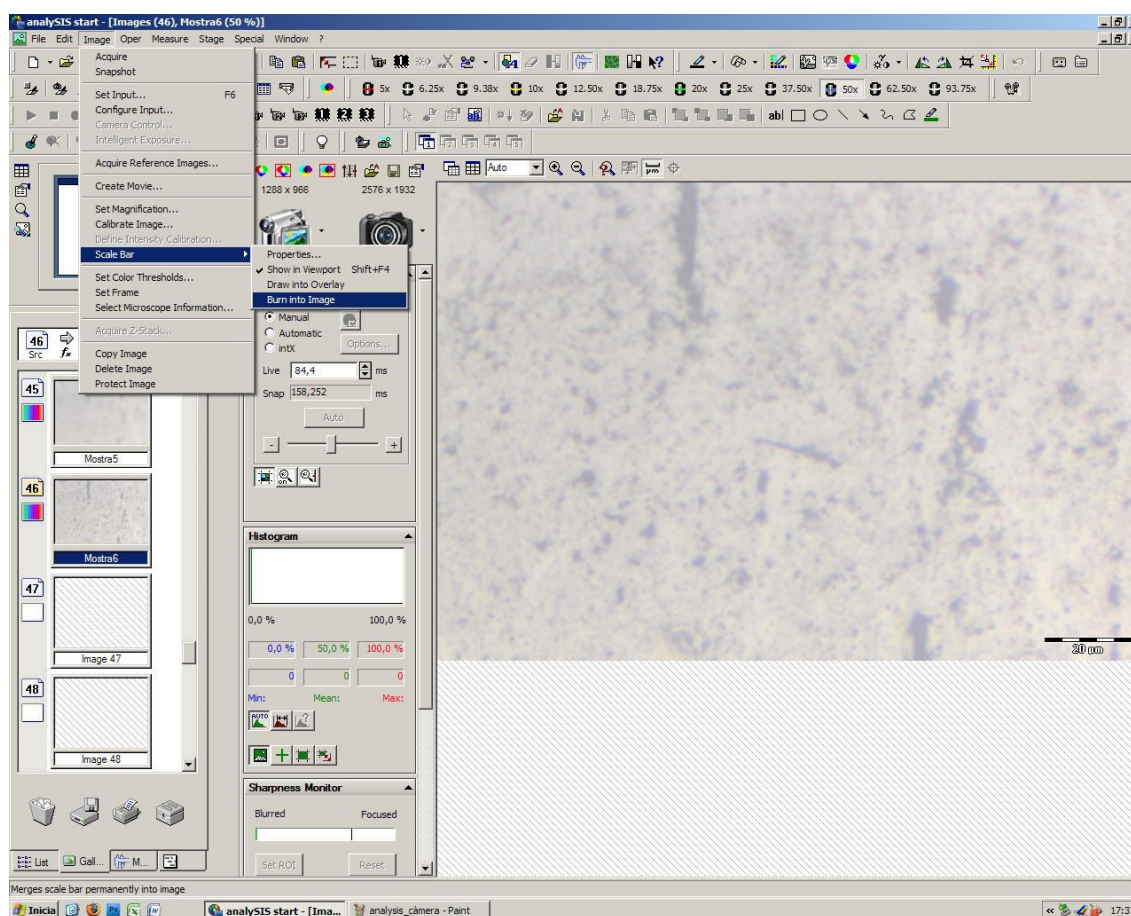
La mostra ha d'aparèixer a la pantalla de l'ordinador que porta incorporat el programa AnalySIS OLYMPUS i s'enfoca des del microscopi perquè es vegi bé en la pantalla. S'ha de clicar la icona on apareix una càmera de gravar. Cal destacar que si la mostra no apareix del tot definida no vol dir que també aparegui borrosa quan és observada amb el microscopi; per això, l'enfoc a pantalla es fa sense mirar el microscopi i amb el programa es decideix la tonalitat de llum més adient perquè es pugui obtenir una superfície definida i clara.



**Figura A.1:** Enregistrament en viu d'una part de la superfície total de la mostra a estudiar.

Quan es vol capturar una imatge, es clica la icona on apareix una càmera de fer fotografies i automàticament s'obté la imatge desitjada. En el cas que es vulgui afegir l'escala en què es troba la

imatge se selecciona, a la barra d'eines, l'opció "Image", seguidament l'opció "Scale Bar" i finalment "Burn into Image". Automàticament l'escala quedarà fixe en la imatge i ja estarà llesta per ser guardada.



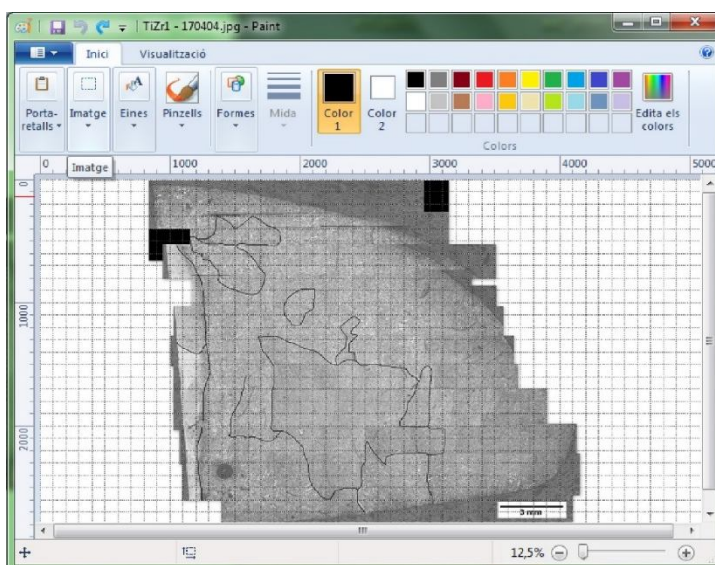
**Figura A.2:** Fixar l'escala en la imatge seleccionada

## ANNEX IV – Anàlisi d'Imatges per detectar informació sobre els grans i els seus límits

En el present annex s'exposen els passos d'utilització dels diferents programes que permeten realitzar un filtratge i processat en imatges per ressaltar, en el cas del projecte, els límits de gra de tota la superfície de la mostra a estudiar i ressaltar els grans. Els passos per obtenir la imatge final són els següents:

1. Ressaltar les fronteres de gra de la imatge:

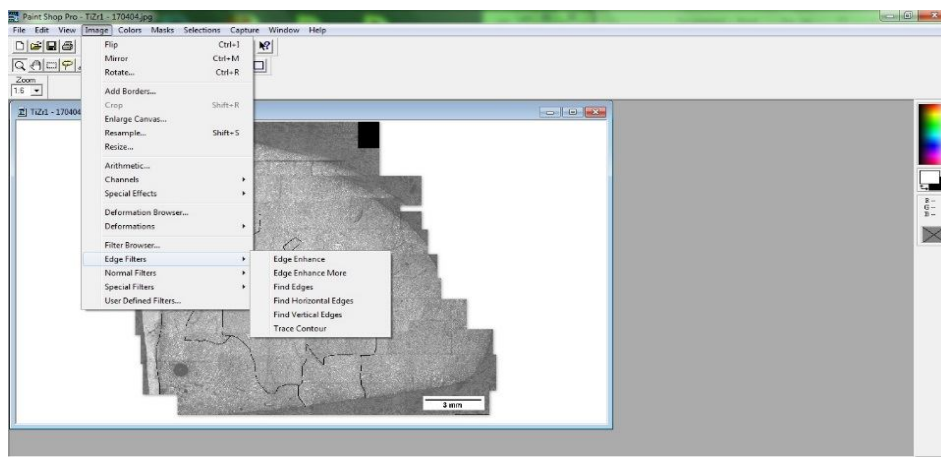
Les fronteres de gra de la imatge total de la superfície es ressalten amb el programa Paint que proporciona qualsevol ordinador. S'escull un gruix de 4 píxels de la línia que s'utilitza per resseguir les fronteres i es ressalten totes les visibles.



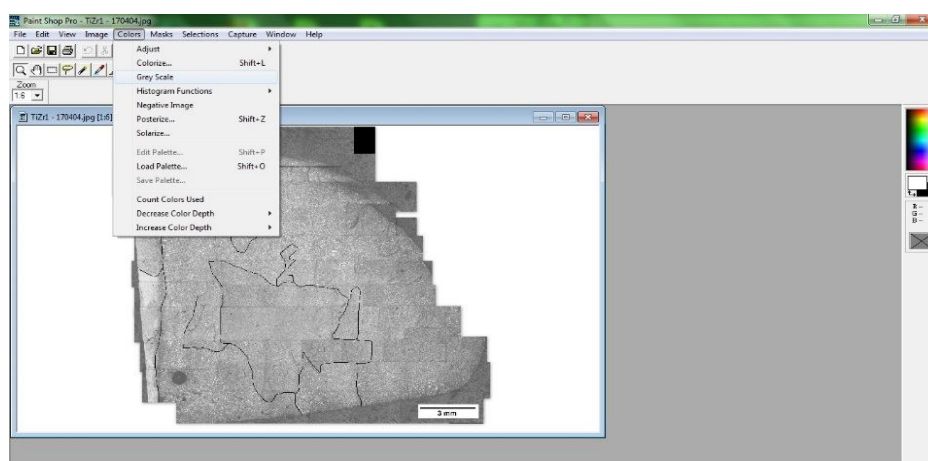
**Figura A.3:** Imatge del procediment de resseguir els límits de gra mitjançant el programa Paint

2. Netejar, redimensionar i passar a blanc i negre la imatge:

Mitjançant el programa Paint Shop Pro es filtra la imatge utilitzant moltes de les eines que disposa el programa per poder-la netejar adequadament i obtenir-la amb les fronteres de gra el més ressaltades possibles. Algunes de les eines utilitzades són: identificar les línies gruixudes en la imatge, millorar o fer més gruixudes les línies que identifiqui, traçar un contorn específic, etc. (veure figura A.3). Finalment, el procedeixen disminuir els píxels de la imatge original en 1000 d'amplada per l'alçada corresponent en cada imatge per poder-la tractar posteriorment amb el programa de filtratge Omnimet, ja que no suporta una imatge tant gran, i passar-a a escala de grisos per una bona filtració posterior.



**Figura A.4:** Eines que disposa el programa Paint Shop Pro per netejar la imatge desitjada. A la llista desplegable es poden llegir algunes de les eines utilitzades

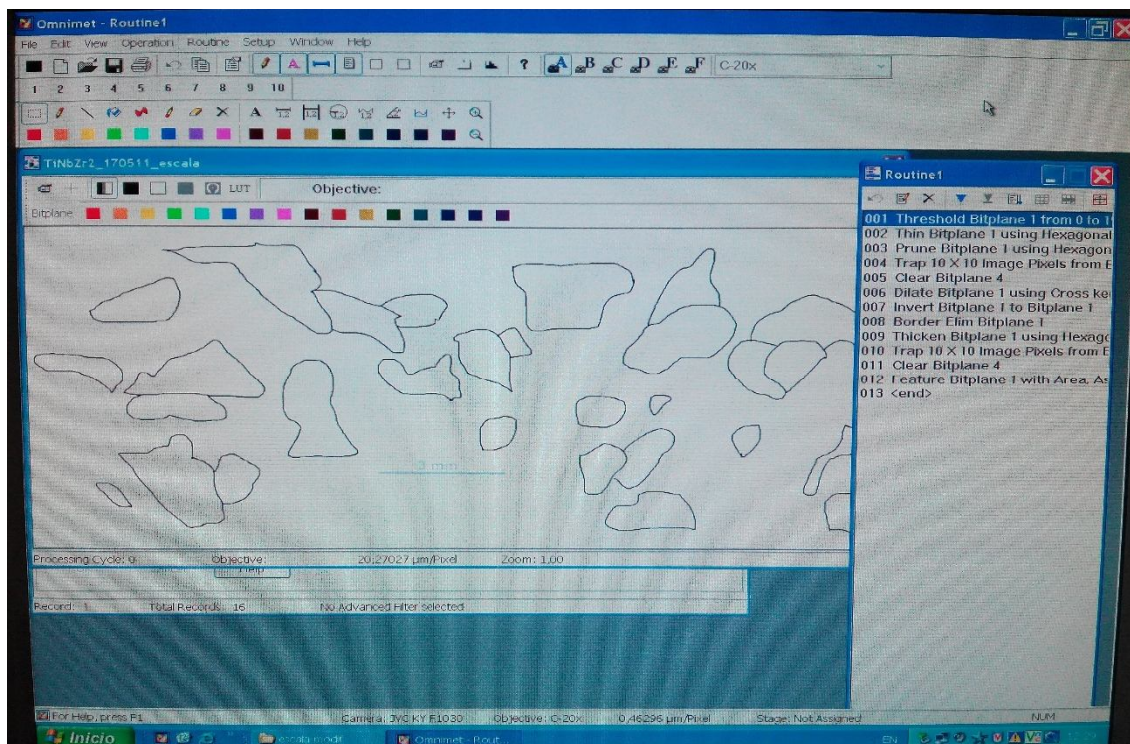


**Figura A.5:** Opció de passar l'imatge a escala de grisos que proporciona el programa Paint Shop Pro

### 3. Filtratge i processat de la imatge:

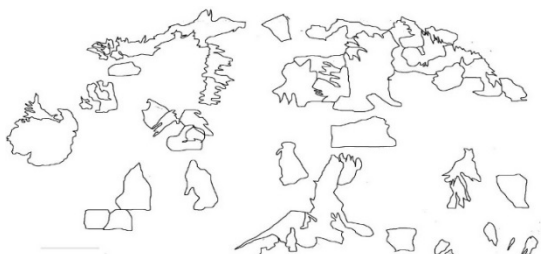
Amb el programa Buehler Omnimet es procedeix a filtrar la imatge per obtenir la informació desitjada sobre els grans de la superfície del a estudiar. Abans, es calibra la imatge amb l'escala ja establerta per obtenir la informació final. Les diferents etapes de filtratge de la imatge segueixen una ruta ja establerta, la qual es pot llegir a la columna esquerra de la figura A.6.

Finalment s'obté una imatge tractada en ban i negre on es ressalten els límits de gra i s'obté la informació desitjada de cadascun d'ells.

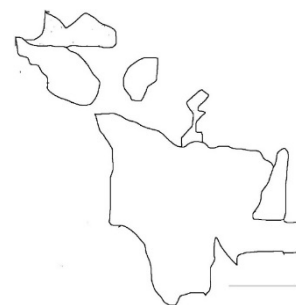


**Figura A.6:** Filtratge de la imatge amb el programa Buehler Omnimet. A la dreta s'observa la ruta seguida de filtració i processat de la imatge.

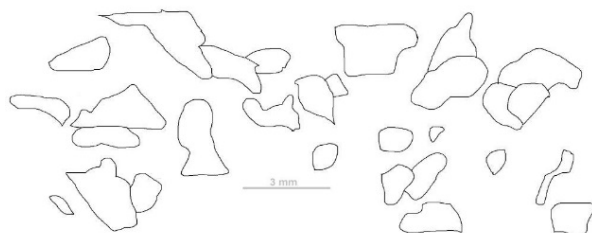
4. Imatges finals: les escales corresponen a 3mm per les imatges A.7, A.8 i A.9 i de 20µm per les A.10, A.11 i A.12



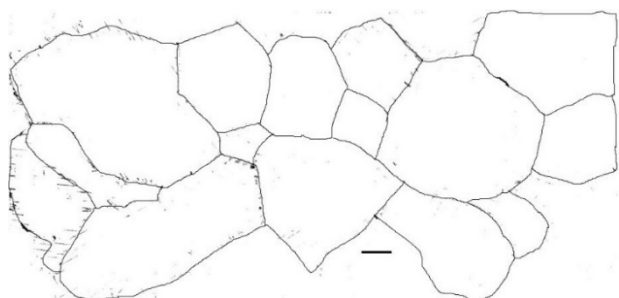
**Figura A.7:** Imatge tractada de la superfície de Ti cp de grau 2 amb el forn d'arc voltaic



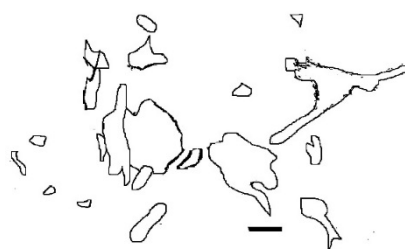
**Figura A.8:** Imatge tractada de la superfície de Ti15Zr amb el forn d'arc voltaic



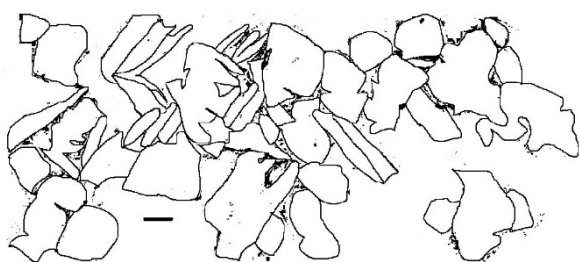
**Figura A.9:** Imatge tractada de Ti13Nb13Zr de grau 2 amb el forn d'arc voltaic



**Figura A.10:** Imatge tractada de Ti cp de grau 2 amb la impressora 3D



**Figura A.11:** Imatge tractada de la superfície de Ti15Zr amb la impressora 3D



**Figura A.12:** Imatge tractada de Ti13Nb13Zr amb la impressora 3D

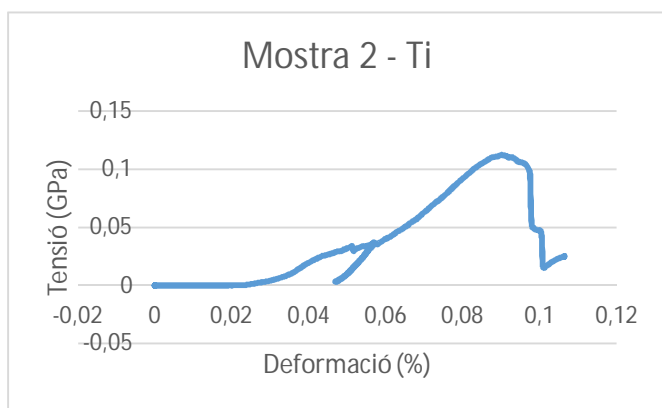


## ANNEX V – Gràfiques dels mòduls elàstics de les mostres en els assajos de compressió

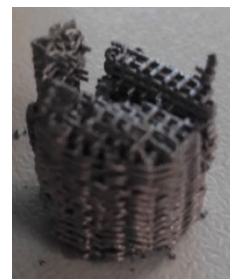
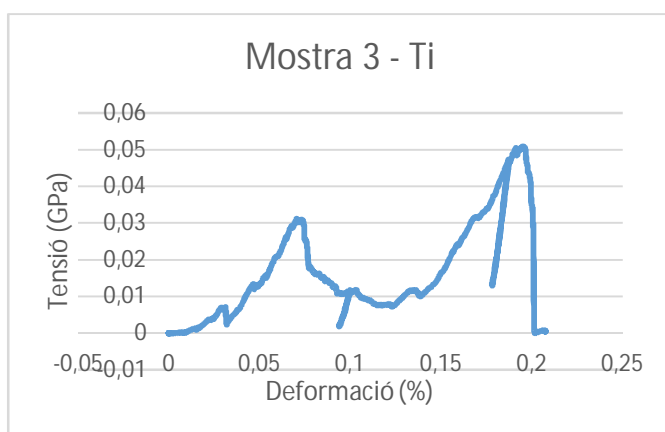
En aquest apartat s'exposen totes les gràfiques corresponents al càlcul del mòdul elàstic de les respectives mostres durant els assajos de compressió. Per realitzar aquestes gràfiques, s'han agafat tots els punts de la part ascendent quan es descarregava la força i tornava a créixer, sempre intentant buscar la part més recta possible.

El mòdul elàstic correspon al quocient entre la tensió i la deformació, de tal manera que correspon al pendent que forma la recta entre aquests dos paràmetres. Així, tan sols obtenint l'equació de la recta de la forma  $y=mx+n$ , on  $m$  és el pendent de la recta, s'obté el mòdul elàstic directament.

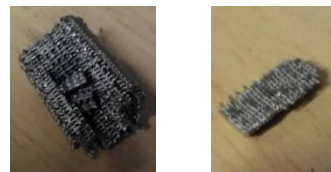
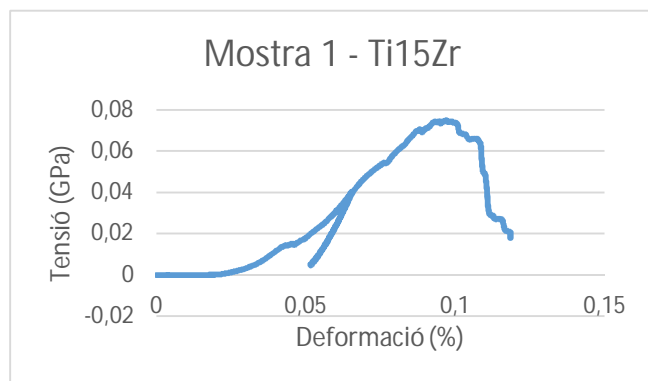
### 1. Assajos mecànics de compressió



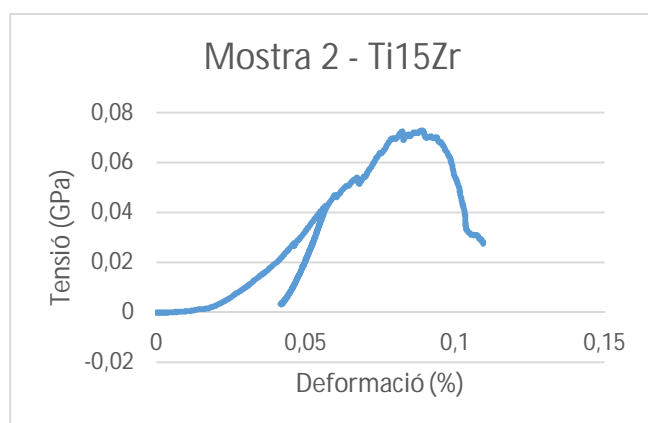
**Figura A.13:** D'esquerra a dreta: Gràfica de la resistència de compressió de la mostra 2 de Ti cp de grau 2. Resultat final de la mostra un cop acabat l'assaig de compressió



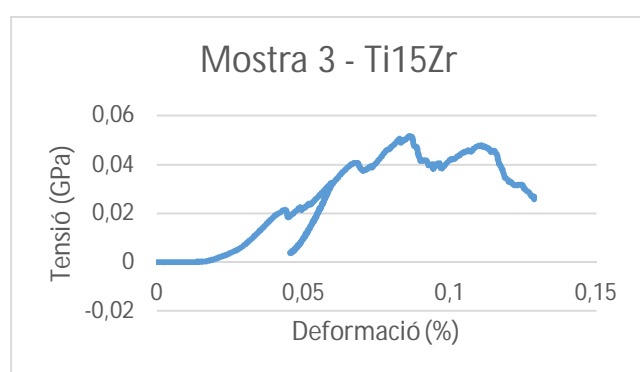
**Figura A.14:** D'esquerra a dreta: Gràfica de la resistència de compressió de la mostra 3 de Ti cp de grau 2. Resultat final de la mostra un cop acabat l'assaig de compressió



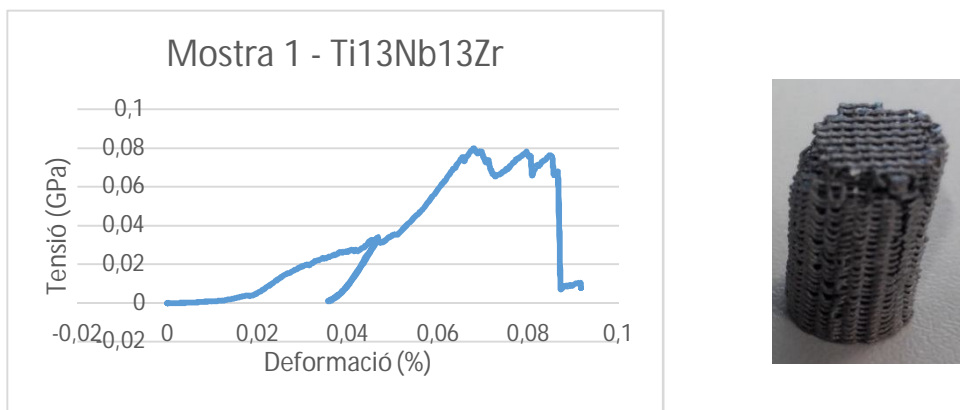
**Figura A.15:** D'esquerra a dreta: Gràfica de la resistència de compressió de la mostra 1 de Ti15Zr. Resultat final de la mostra un cop acabat l'assaig de compressió



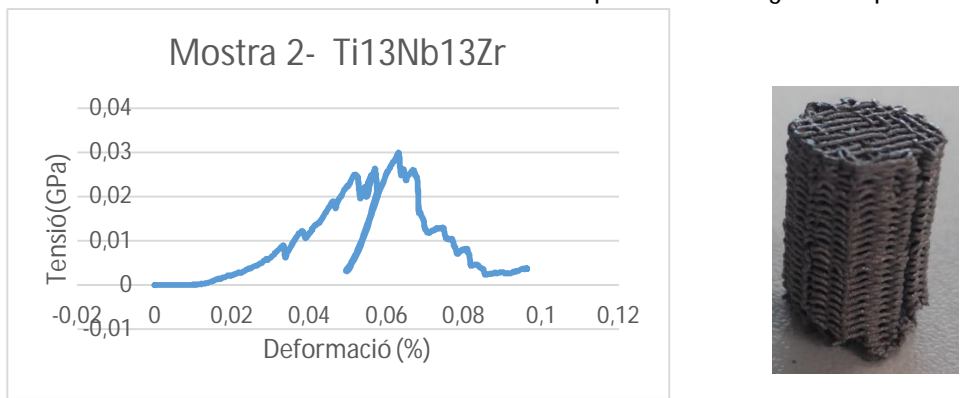
**Figura A.16:** D'esquerra a dreta: Gràfica de la resistència de compressió de la mostra 2 de Ti15Zr. Resultat final de la mostra un cop acabat l'assaig de compressió



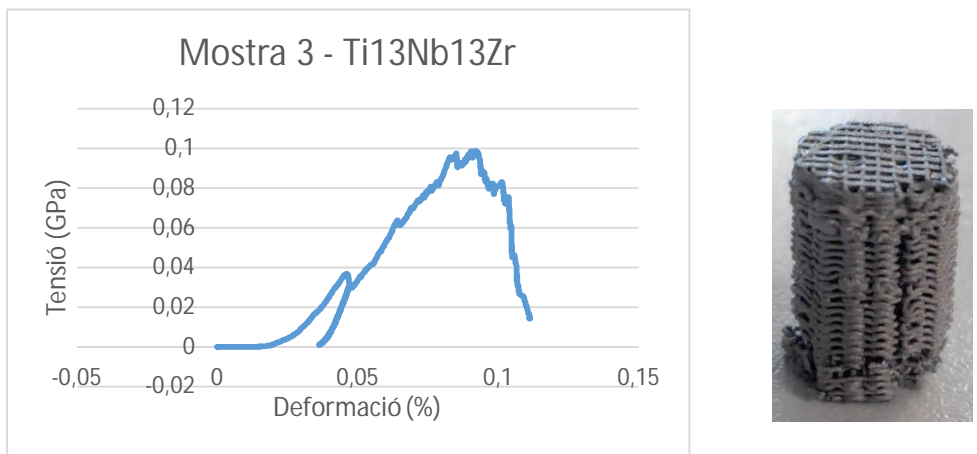
**Figura A.17:** D'esquerra a dreta: Gràfica de la resistència de compressió de la mostra 3 de Ti15Zr. Resultat final de la mostra un cop acabat l'assaig de compressió



**Figura A.18:** D'esquerra a dreta: Gràfica de la resistència de compressió de la mostra 1 de Ti13Nb13Zr. Resultat final de la mostra un cop acabat l'assaig de compressió

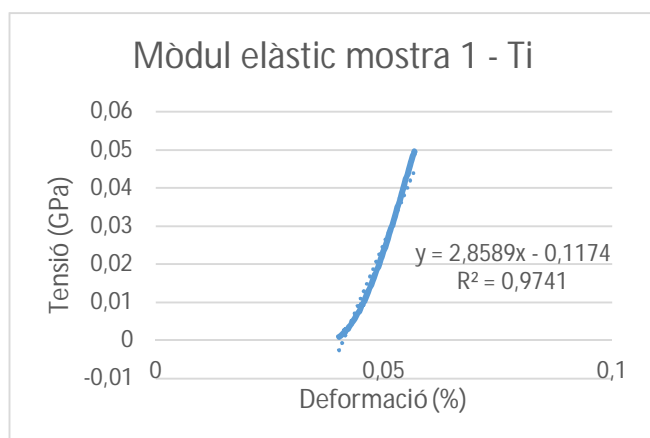


**Figura A.19:** D'esquerra a dreta: Gràfica de la resistència de compressió de la mostra 2 de Ti13Nb13Zr. Resultat final de la mostra un cop acabat l'assaig de compressió



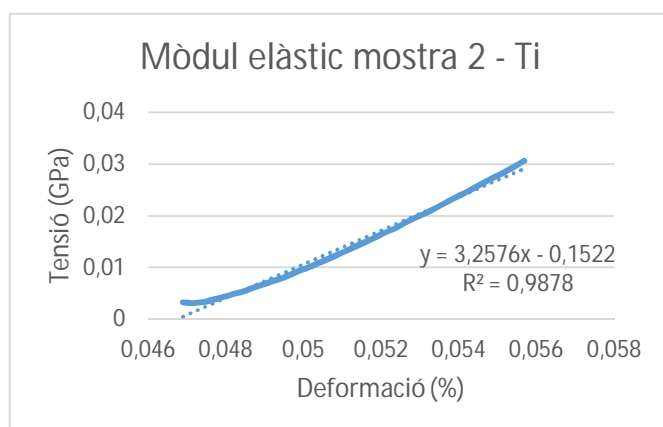
**Figura A.20:** D'esquerra a dreta: Gràfica de la resistència de compressió de la mostra 3 de Ti13Nb13Zr. Resultat final de la mostra un cop acabat l'assaig de compressió

## 2. Mòduls elàstics aparents:



El mòdul elàstic és de 2,86GPa.

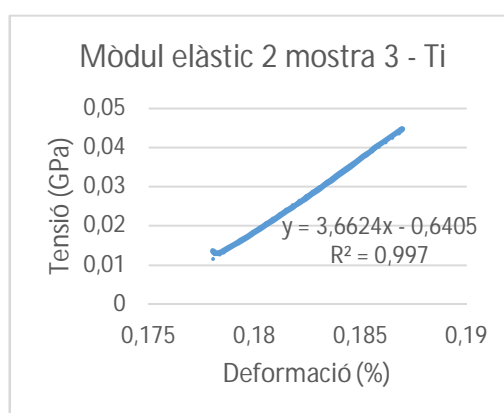
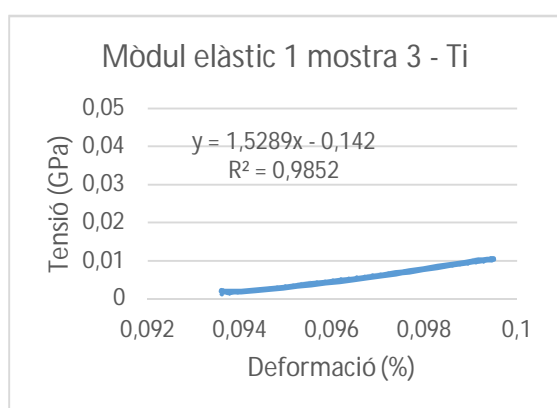
**Figura A.21:** Gràfica corresponent al mòdul elàstic de la mostra 1 de Ti cp de grau 2



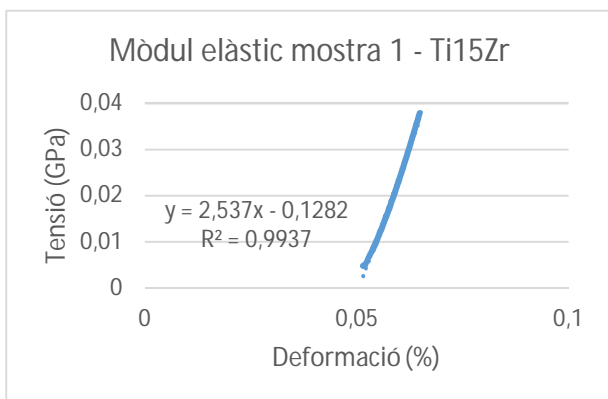
El mòdul elàstic és 3,26GPa.

**Figura A.22:** Gràfica corresponent al mòdul elàstic de la mostra 2 de Ti cp de grau 2

Aquesta mostra té calculats dos mòduls elàstics, un primer d'1,53GPa i un segon de 3,66GPa.

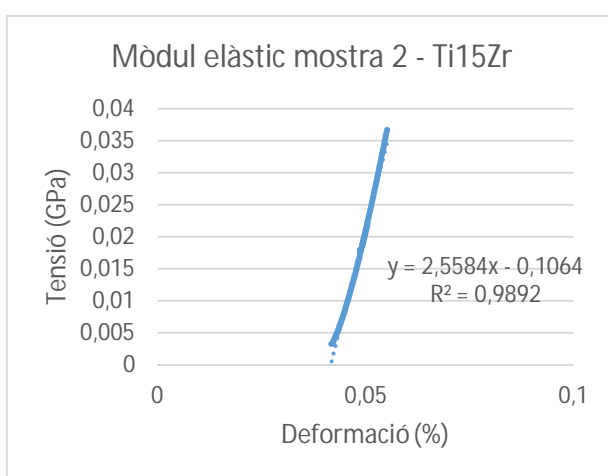


**Figura A.23:** Gràfiques corresponents als mòduls elàstics de la mostra 3 de Ti cp de grau 2



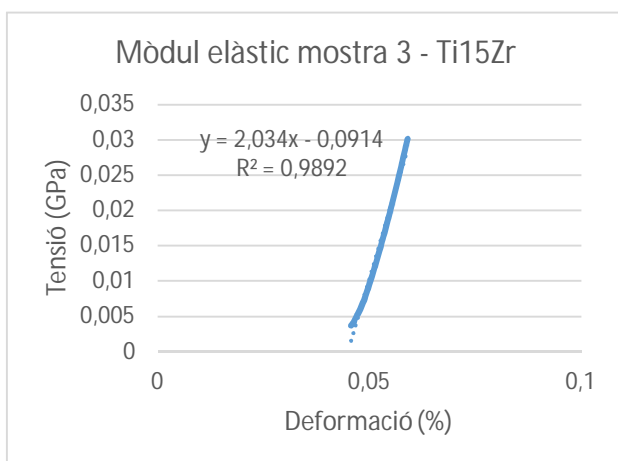
El mòdul elàstic és de 2,54GPa.

**Figura A.24:** Gràfiques corresponents als mòduls elàstics de la mostra 1 de Ti15Zr



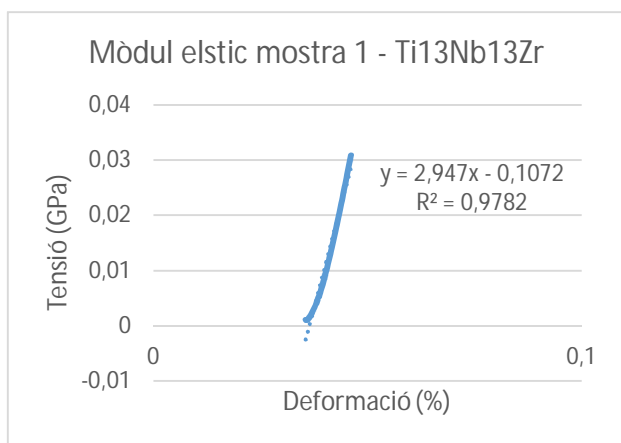
El mòdul elàstic és de 2,56GPa.

**Figura A.25:** Gràfiques corresponents als mòduls elàstics de la mostra 2 de Ti15Zr



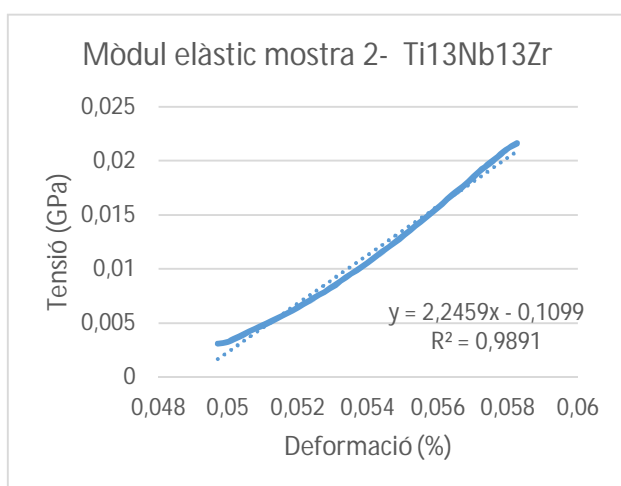
El mòdul elàstic és de 2,03GPa.

**Figura A.26:** Gràfiques corresponents als mòduls elàstics de la mostra 3 de Ti15Zr



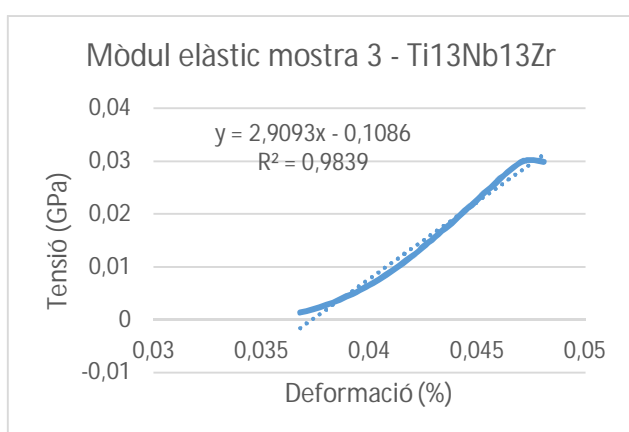
El mòdul elàstic és de 2,95GPa.

**Figura A.27:** Gràfiques corresponents als mòduls elàstics de la mostra 1 de Ti13Nb13Zr



El mòdul elàstic és de 2,25GPa.

**Figura A.28:** Gràfiques corresponents als mòduls elàstics de la mostra 2 de Ti13Nb13Zr



El mòdul elàstic correspon a 2,9GPa.

**Figura A.29:** Gràfiques corresponents als mòduls elàstics de la mostra 3 de Ti13Nb13Zr

## ANNEX VI – Dades extretes de l'espectrofotòmetre pel test de citotoxicitat

En aquest annex es mostra l'Excel extret de l'espectrofotòmetre Synergy HTX, Bio-Tek per extreure les abundàncies de totes les mostres que s'han analitzat en aquest projecte, les quals són les marcades en vermell.

Plate Number	Plate 1												
Date	31/05/2017												
Time	18:45:38												
Reader Type:	Synergy HTX												
Reader Serial Number:	15041318												
Reading Type	Reader												
<b>Procedure Details</b>													
Plate Type	96 WELL PLATE												
Eject plate on completion													
Read	Absorbance Endpoint												
	Full Plate												
	Wavelengths: 492												
	Read Speed: Normal, Delay: 100 msec, Measurements/Data Point: 8												
<b>Results</b>													
Actual Temperature:	28,7												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A		0,344	0,302	0,347	0,321	0,211	0,242	0,252	0,325	0,044	0,795	0,778	0,786
B		0,436	0,424	0,459	0,471	0,285	0,281	0,053	0,045	0,045	0,584	0,581	0,568
C		0,345	0,26	0,205	0,624	0,708	0,622	0,282	0,274	0,045	0,341	0,328	0,334
D		0,273	0,086	0,115	0,084	0,047	0,045	0,046	0,047	0,045	0,23	0,185	0,211
E		0,044	0,045	0,045	0,044	0,044	0,044	0,045	0,045	0,045	0,06	0,058	0,08
F		0,045	0,046	0,045	0,044	0,044	0,045	0,044	0,045	0,045	0,044	0,045	0,044
G		0,044	0,044	0,046	0,044	0,045	0,046	0,046	0,044	0,045	0,044	0,045	0,045
H		0,046	0,045	0,044	0,044	0,044	0,045	0,046	0,045	0,047	0,048	0,047	0,048

**Figura A.30:** Informació extreta de l'espectrofotòmetre

Les caselles A1, A2, A3 i A4 corresponen a les de Ti cp de grau 2; la casella C1 correspon a la de Ti15Zr, les caselles C2 i C3 corresponen a les de Ti13Nb13Zr i el rectangle format per ABCD amb 10, 11 i 12 són els valors per formar la recta patró, on els valors de baix de tot corresponen a 0 cèl·lules i els de dalt de tot a 60.000 cèl·lules. La temperatura està donada amb °C.