



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S.C.

**COMPORTAMIENTO DE LA CORROSION EN ALEACIONES DE
USO BIOMEDICO FABRICADAS POR ALEADO MECANICO,
ARCO ELECTRICO Y SPS**

“Tesis que como requisito para obtener el grado de Doctor en Ciencia de
Materiales”

presenta

M. en C. Claudia Georgina Nava Dino

Director de Tesis:

Dr. Alberto Martínez Villafañe
Chihuahua, Chih., Marzo 2012

RESUMEN

La ciencia de biomateriales así como el estudio de los materiales necesarios para el desarrollo de nuevas alternativas en implantes y opciones para el desarrollo de tecnología biomédica, requiere del apoyo de otras ramas de la ciencia; como lo es la metalurgia, computación, electroquímica, mecánica, eléctrica y electrónica entre otras. La necesidad de desarrollar nuevas opciones en materiales para implantes, así como el de comprender el comportamiento de los ya existentes partiendo de los conocimientos previos en el análisis de los mismos permitió elaborar 2 tipos aleaciones basadas en Titanio.

En el presente trabajo se elaboraron muestras de las aleaciones Ti-6Al-4V y Ti-15Mo, partiendo de polvos metálicos desarrollados mediante la técnica de aleado mecánico a diferentes horas de molienda. El objetivo fue comprender el comportamiento corrosivo de dichas muestras desde su producción como polvos en verde hasta su sinterización bajo las técnicas de SPS (Spark Plasma Sintering) y arco eléctrico. Las muestras fueron caracterizadas microestructuralmente; mediante Rayos-X, microscopio electrónico de barrido (MEB), microscopio electrónico de transmisión (TEM). El comportamiento de la corrosión se estableció por medio de las técnicas de ruido electroquímico (EN) y curvas de polarización (Análisis de Tafel). Los resultados de las micrografías antes de y después de efectuar las técnicas de corrosión muestran que ambas muestras son resistentes a la corrosión, sin embargo se obtuvieron notables diferencias entre las muestras en verde y las sinterizadas. Para un detallado análisis del comportamiento de la corrosión de ambas aleaciones, se efectuó procesamiento digital de las imágenes mediante Matlab con herramientas de geometría fractal.

ABSTRACT

Biomaterials science as studies of materials to develop new alternatives in human implants and new options to medical technology, needs the support of another science branches as a metallurgy, computer science, electrochemistry, mechanics, electric and electronics as a another ones. The necessity to develop new option in materials to been used in human implants as well as understand the behaviour of the existing alloys, starting of the materials knew, permits develop two alloys based of Titanium.

In the present work two alloys was developed Ti-6Al-4V y Ti-15Mo, since green powders obtained by mechanical milling from different milling times. The aim of this project was understand the corrosion behaviour of samples since their production of green powders to sintering by SPS (Spark Plasma Sintering) and arc-melt. The samples were characterized using X-Ray, SEM (Scanning Electron Microscope), TEM (Transmission Electron Microscope). The corrosion behaviour was establish by electrochemical techniques as an EN (electrochemical noise), and potentiodynamic polarization studies (Tafel analysis). The results from micrographs after and before electrochemical analysis; shown important differences between green and sintering samples. To understand in detail the corrosion behaviour in both alloys, some processing images analysis was applied by Matlab and fractal geometry.

INDICE

INTRODUCCION

OBJETIVO GENERAL

OBJETIVOS ESPECIFICOS

HIPOTESIS

JUSTIFICACION

CAPITULO II FUNDAMENTOS

II.1 Titanio y aleaciones

II.2 Técnica de aleado mecánico (AM)

II.3 Mecanismos del aleado mecánico

II.4 Aleaciones obtenidas por aleado
mecánico

II.5 Tipos de corrosión en biomateriales

II. 6 Métodos de evaluación de la corrosión

II.6.1 Técnicas Electroquímicas

CAPITULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL

III.1 Producción de las aleaciones mediante
aleado mecánico

III.2 Materiales

III.3 Tratamiento de Sinterización

III.4 Técnicas de caracterización

CAPITULO IV RESULTADOS

IV.1 Caracterización de muestra de
sacrificio.

IV.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)

IV.1.3 Microscopia Electrónica de
Transmisión (MET)

IV.1.4 Microscopia Electrónica de Barrido
(MEB)

IV.2 Caracterización de muestras antes de
las pruebas electroquímicas

IV.3. Análisis electroquímico

IV.3.1 Resultados de Ruido
Electroquímico

IV.3.2 Resultados de Curvas de
Polarización

V CONCLUSIONES

VI RECOMENDACIONES

ANEXO PRODUCTIVIDAD

Bibliografía

I. INTRODUCCION

El Titanio y sus diversas aleaciones han sido utilizados ampliamente en aplicaciones biomédicas, debido a su excelente biocompatibilidad y resistencia a la corrosión. Los investigadores actualmente presentan un gran interés en las aleaciones a base de titanio (Ti), por sus potenciales aplicaciones en la industria aeroespacial y biomédica debido a su baja densidad, alta resistencia mecánica y resistencia a la corrosión (1) (2). Las propiedades mecánicas del Ti pueden ser mejoradas con la incorporación a la aleación con elementos tales como: Cr, Nb, V, Mn, Mo, Ta (3) (4). La creciente demanda por sustituir partes de cuerpo humanos como huesos, uniones de rodillas, piezas dentales acrecentado la necesidad de desarrollar materiales biocompatibles, sin embargo se ha descubierto la toxicidad de algunos materiales al ser implantados en el cuerpo humano como lo son Al, V o Ni (5) (6).

Las aleaciones de Titanio que no presentan grado de toxicidad han sido Ti-15Mo, Ti-29Nb, 13Ta-4.6Zr. Otras aleaciones de titanio se han enfocado en el estudio de la degradación térmica del material (7) (8). Por todo ello, el objetivo de esta investigación es la caracterización microestructural de polvos de Ti-15Mo y Ti-6Al-4V fabricadas por molienda mecánica las cuales fueron sinterizadas por horno de arco, SPS (Spark Plasma Sintering). La parte electroquímica de análisis fue desarrollada bajo las técnicas de ruido electroquímico (EN) y curvas de polarización (Análisis de Tafel); en los medios de solución de Hank's y solución de Ringer's utilizadas para análisis de ambientes biomédicos. Como resultado de la investigación se espera determinar el comportamiento corrosivo del material antes de ser sinterizado, esperando sea muy similar después de su sinterización.

OBJETIVO GENERAL

Análisis del comportamiento de aleaciones para uso biomédico a partir de polvos en verde y evaluación del comportamiento electroquímico; para la mejora de los mismos.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Fabricación de aleaciones de Ti-15Mo y Ti-6Al-4V mediante aleado mecánico y caracterización de las muestras.
- Sinterización de muestras en verde de Ti-15Mo y Ti-6Al-4V por medio de SPS (Spark Plasma Sintering) y arco eléctrico, así como la caracterización de las mismas.
- Evaluación de la resistencia a la corrosión de las muestras en un medio de solución de Hank's y solución de Ringer's con las técnicas de: a) Ruido electroquímico y curvas de la polarización.
- Analizar la velocidad de corrosión en muestras sinterizadas y muestras en verde.
- Comprender el comportamiento del material mediante el análisis de imágenes y técnicas de geometría fractal.

HIPOTESIS

Mediante la técnica de molienda mecánica, las horas en que se efectúa la aleación son determinantes para conocer el comportamiento del material, el incrementar las horas de molienda no efectuara diferencia al sinterizar el material en cuanto a su resistencia a la corrosión. Esto permitiría comprender que el material seguirá el mismo patrón de comportamiento debido a las horas de molienda independiente del proceso de sinterización.

JUSTIFICACION

En la actualidad el desarrollo tecnológico aplicado a la ciencia médica, así como al desarrollo de biomateriales cada vez más adecuados al ser humano ha permitido la incasable necesidad de mejorar los materiales utilizados para implantes. El Titanio a pesar de los muchos intentos por ser sustituido, continúa siendo de los mejores al adaptarse al ser humano. Su calidad de material alta mente reactivo y a la vez alto en cuestión de resistencia a la corrosión, así como el desconocimiento del porque su perfecta adaptación al cuerpo humano; así como de los pocos reportes analizando dichas aleaciones desde su aleación en polvos motivo a desarrollar la investigación de este proyecto.

CAPITULO II FUNDAMENTOS

II.1 Titanio y aleaciones

La alta dureza, baja densidad y su excelente resistencia a la corrosión son las principales propiedades que hacen del Titanio uno de los más atractivos materiales para una diversidad de aplicaciones. Algunos ejemplos son en la industria aeronáutica por sus aplicaciones (la alta dureza, baja densidad y su buena resistencia arriba de 550°C), dispositivos biomédicos debido a (su resistencia a la corrosión y alta dureza) y en componentes químicos (resistencia a la corrosión) (9).

Alrededor de 1950 en Estados Unidos de América el desarrollo de aleaciones creció rápidamente impulsado por la fortaleza y utilidad del Aluminio. De un principio el Sn fue reconocido como uno de los materiales que adicionándolo al Titanio le daba fortaleza en aplicaciones de alta temperatura. Posteriormente adicionando Mo (Molibdeno) como estabilizador permitió darle la Titanio mayor dureza; así mismo se descubrió que adicionando Al (Aluminio) que como resultado origino la aleación de Ti-7Al-4Mo utilizada para aplicaciones de alta dureza. El más grande descubrimiento fue la aparición de la aleación de Ti-6Al-4V en 1954, debido a sus excelentes propiedades y productividad. La aleación de Ti-6Al-4V hoy en día continua siendo una de las aleaciones más ampliamente utilizadas (9) (10) (11). Algunas de las características básicas del Titanio se muestran en la Tabla 1. El titanio puro exhibe una transformación de fase alotrópica a los 882° C cambiando su estructura cristalográfica de centrado en el cuerpo (β - fase) en altas temperaturas a hexagonal (α - fase) en bajas temperaturas. Su transformación por la temperatura es fuertemente influenciada por los elementos y la pureza del mismo. Los elementos de aleación en el titanio son comúnmente clasificados de α a β . Entre los estabilizadores α se encuentran Al, O, N, C, B, Ga, Ge y entre los estabilizadores β se encuentran el V, Mo, Nb (9). La figura 1 muestra las fases del Titanio con los materiales más en aleación.

Tabla 1. Características importantes del Titanio y Aluminio

| | Titanio | Aluminio |
|--|----------------|----------|
| Temperatura de Fusión (°C) | 1670 | 660 |
| Transformación Alotrópica (°C) | B---> α | - - - |
| Estructura Cristalina | bcc--> hex | fcc |
| Temperatura Ambiente E (GPa) | 115 | 72 |
| Densidad (g/cm ³) | 4.5 | 2.7 |
| Resistencia a la Corrosión Comparativa | Muy Alta | Alta |
| Reactividad Comparativa con Oxígeno | Muy Alta | Alta |
| Precio Comparativo del Metal | Muy Alta | Baja |

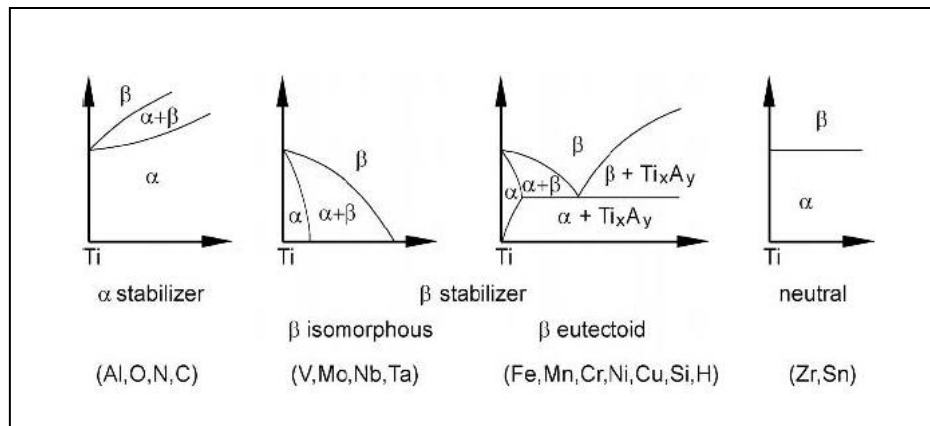


Figura 1. Efecto de la aleación de elementos con Titanio y diagramas de fase.

Las aleaciones de Titanio que no presentan grado de toxicidad han sido Ti-15Mo, Ti-29Nb, 13Ta-4.6Zr. Otras aleaciones de titanio se han enfocado en el estudio de la degradación térmica del material (12) (13). Por todo ello, el objetivo de esta investigación es la caracterización microestructural de polvos de Ti-15Mo fabricadas por

molienda mecánica para aplicaciones biomédicas Los estudios a los polvos de Ti-15Mo fueron efectuados en muestras en verde, es decir sin ningún tipo de sinterización.

II.2 Técnica de aleado mecánico (AM)

La metalurgia de polvos ha sido usada para construir partes de muchos metales y aleaciones, debido a su bajo costo para producir aleados que posteriormente serán compactados y sinterizados. Comúnmente se ha utilizado dicha técnica en metales como el acero, cobre y aleaciones para maquinarias. En contraste, esta técnica con el Titanio ha sido limitada debido a la reactividad del mismo (14).

El aleado mecánico (AM) es una técnica que consiste en la repetición de impactos del medio de molienda (bolas) entre sí y con la superficie interna del recipiente, en una atmosfera inerte (15). Esta técnica se puede aplicar a mezclas de elementos metálicos, no metálicos, aleaciones (16).

II.3 Mecanismos del aleado mecánico

Existe diversidad en los molinos, variando desde su capacidad, eficiencia, operación. El contenedor para los polvos base es importante debido a que puede contaminar las muestras, dentro de él se genera fuerza centrífuga efectuada a grandes velocidades. Los procesos de molienda reportados pueden variar desde horas hasta días, pero con ello se incrementa el riesgo de contaminación (17).

II.4 Aleaciones obtenidas por aleado mecánico

El proceso de (AM) ofrece muchas ventajas con respecto a las técnicas convencionales para producir aleaciones, como la obtención de finas estructuras a nivel nanométrico. Como materiales de partida se utilizaron polvos metálicos cristalinos con las

características mencionadas en la sección de materiales. Los polvos fueron pesados en balanza analítica hasta mg., la composición nominal de la mezcla a procesar fue establecida como Ti 15% Mo (% en peso) al igual en el caso de la aleación de Ti-6Al-4V. El procesamiento de molienda mecánica fue realizado con la mezcla anterior en un molino SPEX8000M de alta energía de tipo vibrador, con intervalos de molienda de 0, 3, 5 y 8h. La relación de medio de molienda, muestra (en peso) se mantuvo constante a 5:1 durante las corridas experimentales. El peso de muestra a moler fue aproximadamente 8 g. Como agente de control de proceso se utilizó Metanol grado reactivo. El recipiente y medio de molienda (bolas de diámetro 13 mm) usado fue fabricado con acero endurecido D2. Una atmósfera inerte de gas Argón fue empleada durante el procesamiento de molienda para inhibir fenómenos de oxidación durante la molienda. Los productos molidos fueron caracterizados usando diferentes técnicas analíticas.

II.5 Tipos de corrosión en biomateriales

El titanio presenta una excelente resistencia a la corrosión en la mayoría de los ambientes, esto como resultado de su estable capa protectora de óxido de titanio; el cual consiste básicamente en TiO_2 . Sin esta capa protectora el titanio no tiene resistencia a la corrosión (9). La resistencia a la corrosión por picadura es generalmente alta por la capa protectora de óxido. La resistencia a la corrosión en medida electroquímicamente por el rompimiento del potencial anódico o el potencial de repasivación (18) (19).

Las propiedades que hacen interesante al Titanio son su resistencia a la corrosión, biocompatibilidad, bioadhesión (adherencia a hueso), módulo de elasticidad (10-30 GPa), resistencia a la corrosión (20).

II. 6 Métodos de evaluación de la corrosión

Los productos de oxidación del Titanio durante la exposición al aire TiO_2 poseen una estructura tetragonal, la cual permite su alta resistencia a la corrosión.

II.6.1 Técnicas Electroquímicas

Para la comprensión de la resistencia a la corrosión de ambas aleaciones desde su producción en verde, pasando a su sinterización se realizaron las pruebas de ruido electroquímico (EN) y curvas de polarización.

CAPITULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL

III.1 Producción de las aleaciones mediante aleado mecánico

Los polvos de Titanio (Ti), Molibdeno (Mo) fueron tratados por la técnica de molienda mecánica para producir los polvos de la aleación de Ti-15Mo. De igual manera los polvos de Ti (Titanio), Aluminio(Al), Vanadio (V) para producir las aleaciones de Ti-6Al-4V. En la figura 2 muestra como se llevo a cabo la metodología experimental.

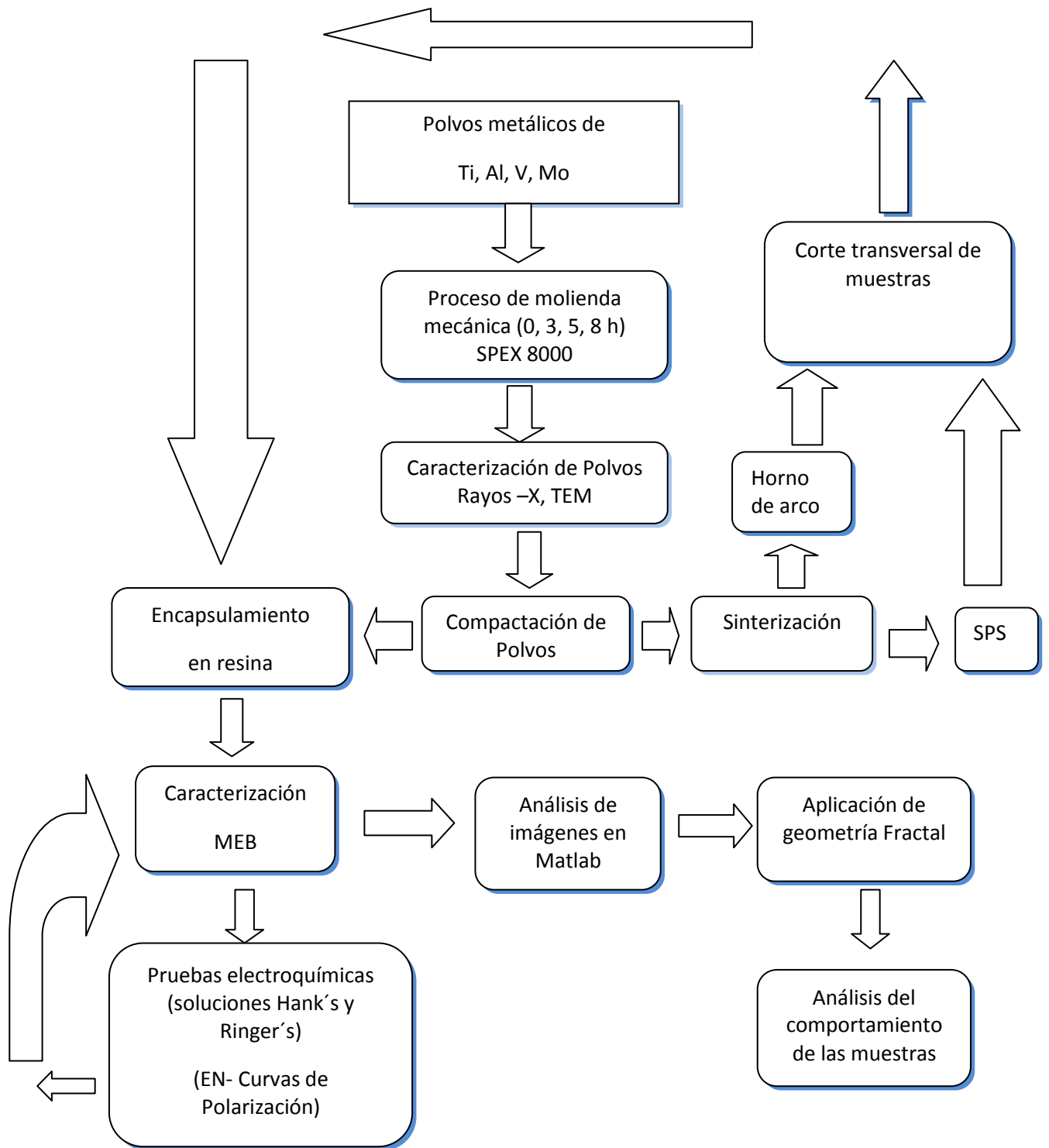


Figura 2. Proceso de metodología experimental.

III.2 Materiales

Titanio en polvo con una pureza de 99.5%, Molibdeno en polvo con una pureza de 99.5%, Aluminio en polvo con una pureza de 99.5%, Vanadio con una pureza de 99.5% en base metálica y un tamaño de partícula menor a 200 mallas; los cuales fueron obtenidos de Alfa Aesar. Además se utilizó Estearato de calcio, Agua destilada, Etanol, Alcohol isopropílico y Tolueno para la caracterización de muestras.

III.3 Tratamiento de Sinterización

Las aleaciones obtenidas por fundición son comúnmente procesadas mediante VAR (*Vacuum Arc Remelting*) o bien en CHM (*Cold Hearth Melting*) y han sido los métodos comúnmente utilizados desde que el Titanio se volvió un material comercial. Los lingotes de la aleación de Ti-6Al-4V son producidos mediante VAR; este proceso consiste en sinterizar los lingotes de Ti con un electrodo. Por otra parte el método de CHM, utiliza agua fría y se emplea la emisión un electrodo o soplete de plasma para poder generar la aleación del material (9). Algunos defectos de sinterización que se han encontrado al realizar aleaciones Titanio han sido categorizados como intrínsecos y extrínsecos, dichos defectos son difíciles de eliminar.

Los defectos extrínsecos son ocasionados por la introducción de impurezas durante la preparación del electrodo o durante el proceso de aleación. Los intrínsecos ocurren cuando el material por si mismo genera las impurezas en la aleación. Algunos de los procesos de manufactura del Titanio y sus aleaciones incluyen el forjado, *casting* y maquinado entre otras.

III.4 Técnicas de caracterización

Las muestras fueron compactadas y pulidas siguiendo la técnica de preparación metalográfica, las lijas utilizadas de carburo de silicio en orden de (500, 800, 1200,

2400) posteriormente se utilizó paño y en el caso de las muestras sinterizadas se llegó a acabado espejo, actividad que no se realizó con las muestras en verde debido a la pérdida del material por el devaste.

Para conocer los resultados de la sinterización en arco y SPS (Spark Plasma Sintering), se midió la dureza del material se obtuvo utilizando el equipo Wilson Rockwell Instron Hardness Tester en Vickers. El Durómetro empleado fue un portátil Equotip Proceq (figura 3). El análisis de densidades se realizó en el equipo Ultrapycnometer 1000; efectuando la medición en gramos por centímetro cúbico (g/cc).



Figura 3. Durómetro portátil Equotip Proceq.

CAPITULO IV RESULTADOS

IV.1 Caracterización de muestra de sacrificio.

Una vez compactados los polvos y encapsulados en resina se caracterizaron las muestras en verde y sinterizadas por los medios de arco y SPS por medio de:

IV.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La estructura de las muestras fue analizada en Rayos-X (Xpert MPD Phillips), de donde se calculo el tamaño de cristalita de ambas aleaciones. Las condiciones de trabajo fueron con un paso de 0.0334 y 50 s respectivamente. El análisis de los difractogramas de Rayos X muestran las diferencias en el tiempo de molienda de muestras de 0, 3, 5 y 8 h. La figura 4, muestra difractograma de la muestra polvos Ti-15Mo a distintas densidades de molienda 0, 3, 5 y 8 h.

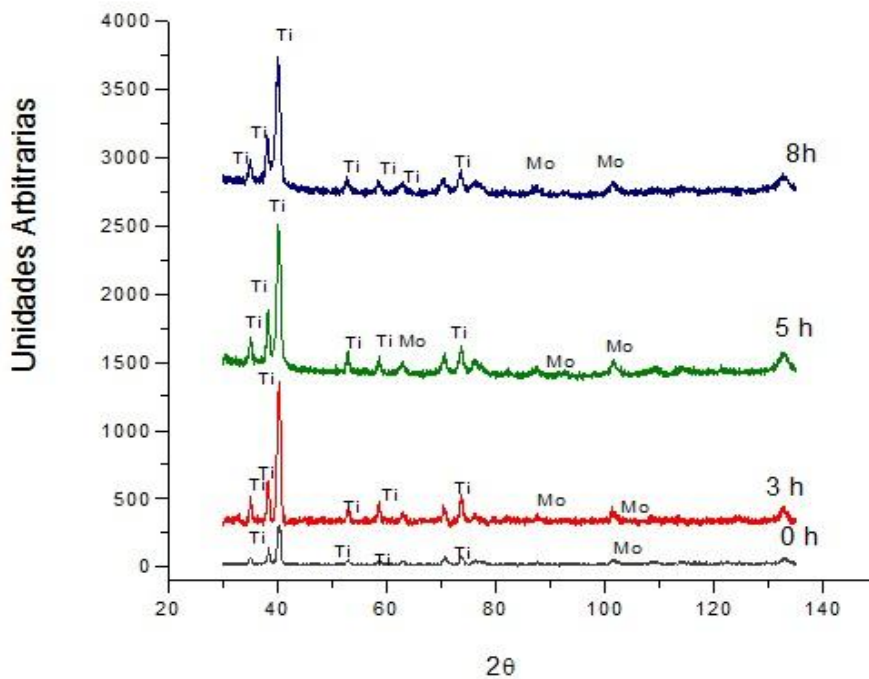


Figura 4. Difractograma de la muestra polvos Ti-15Mo a distintas horas de molienda 0, 3, 5 y 8 h.

En el caso de Ti-6Al-4V mostrado en la figura 5, se observan los cambios generados en la muestra de 8h. Debido al proceso de molienda que implica más tiempo, aun y con los tiempos de reposo; esto genere el aumento de temperatura en las muestras y debido a eso se disparen los picos.

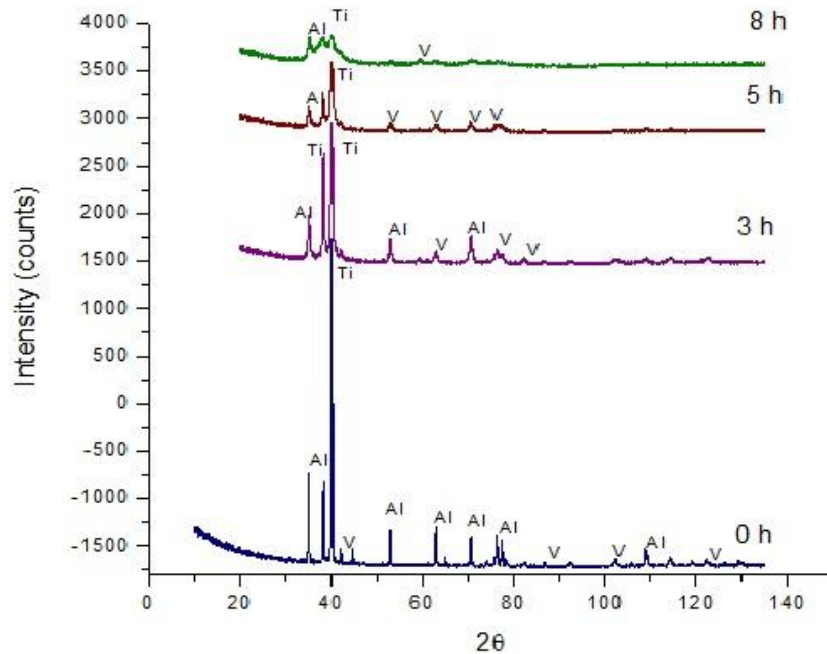


Figura 5. Difractograma de los polvos de Ti-6Al-4V a 0, 3, 5, 8 h.

IV.1.3 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

Con el objetivo de observar la morfología de los polvos de las aleaciones, se utilizó el microscopio JEM-2200FS (200kV). Durante el procedimiento de preparación de las muestras de Ti-15Mo para su observación en el MET (Microscopio electrónico de transmisión), se observó un fenómeno interesante en el agua destilada. Para facilitar la colocación de las muestras en las rejillas (porta muestras del MET) y analizar su microestructura en la figura 6, se utilizó a) Etanol, b) Alcohol Isopropílico, c) Tolueno y

d) Agua destilada. Para el caso del agua destilada se obtuvo una reacción inesperada y condujo hacia la investigación del fenómeno fotocatalítico del Titanio.

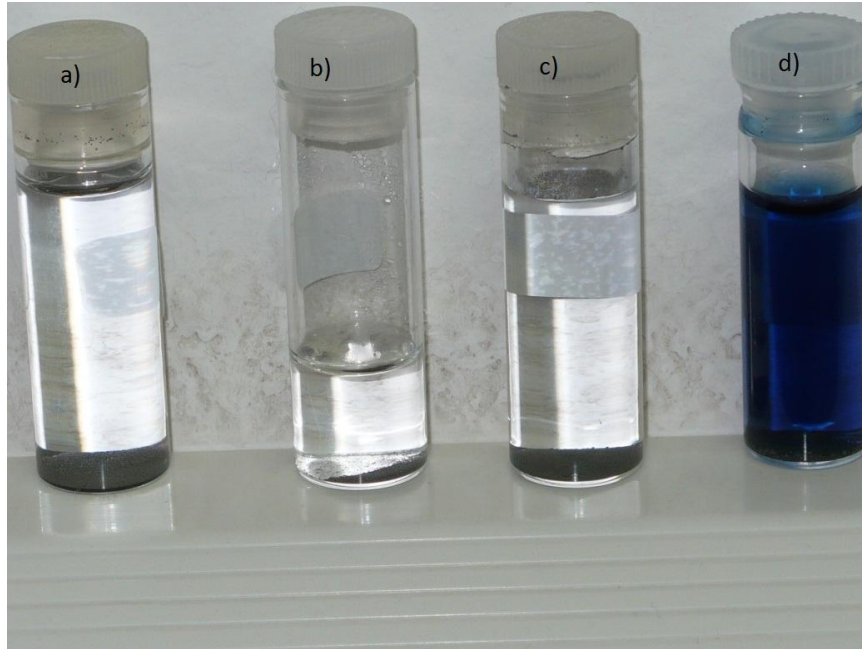


Figura 6. Fotografía general de la comparación de muestras Ti-15Mo molidas y suspendidas en a) Alcohol Isopropilico, b) Etanol, c) Tolueno, d) Agua Destilada.

El titanio puede presentar características fotocatalíticas, las cuales han sido estudiadas así como sus características cristalográficas, para diversas actividades entre ellas las ciencias del medio ambiente como la contaminación de aguas (21). La información obtenida en esta investigación no implicó preparar las muestras con azul de metileno y posteriormente exponerlo a la luz ultravioleta, para poder apreciar sus propiedades fotocatalíticas. En vez de esto fue necesario introducir el material a alguno de los medios anteriormente mencionados.

En esta investigación el material fue colocado en un cuarto oscuro y posteriormente expuesto a luz natural, donde fueron apreciadas las propiedades fotocatalíticas, sin la aplicación de ningún otro agente externo salvo el líquido en el cual trato de suspenderse

como lo es el Etanol, Alcohol Isopropilico, Tolueno y Agua destilada. La fotocátalisis es más presentada en el caso de óxidos de titanio. En el caso de la aleación Ti-15Mo se genera una capa protectora de TiO₂.

Las reacciones fotocatalíticas encontradas en la figura 6 muestran el cambio de coloración en Ti-15Mo en agua destilada (d), el agua cambio a un tono azul después de varias semanas de haberse mantenido en oscuridad y posteriormente en contacto con luz natural. Algunos autores utilizan proteínas para observar fluorescencia en sus muestras e investigar las reacciones hidrofóbicas e hidrofílicas (21) (22). En los demás líquidos mencionados anteriormente no se observaron cambios significativos; después de varias semanas de realizar el mismo procedimiento de intercambio entre oscuridad y luz.

El análisis de densidades se realizo utilizando un picnómetro de helio, marca Ultrapycnometer 1000. La densidad en los polvos fue obtenida bajo las condiciones experimentales mostradas en la Tabla 2, donde puede observarse que la densidad promedio disminuye con la intensidad de molienda mecánica, es decir conforme se efectúen más horas de molienda sobre el material la densidad será menor, esto puede comprobarse en la figura 7 donde se observa la morfología de polvos donde el tamaño de partícula va disminuyendo conforme se incrementan los tiempos de molienda. En la tabla 2, se muestran las densidades promedio para las muestras de Ti-15Mo de 0, 3, 5 y 8 h respectivamente.

Tabla 2. Descripción de las condiciones experimentales utilizadas durante la obtención de los valores de densidades en polvos.

| Condiciones Experimentales | Unidades |
|----------------------------|---------------------------|
| Temperatura | 29 °C |
| Equipo Utilizado | Ultrapycnometer 1000 |
| Gas Utilizado | Nitrógeno ultrapuro |
| Presión gas | 1.4064 Kg/cm ² |
| Repeticiones realizadas | 3 por muestra |
| Volumen de celda utilizada | 10 cm ³ |

Tabla 3. Densidades de polvos a 0, 3, 5 y 8 h de procesamiento

| Intensidad de Molienda [h] | Densidad |
|----------------------------|-------------------------|
| 0 | 4.1807 ± 0.041 g/cc |
| 3 | 4.1609 ± 0.043 g/cc |
| 5 | 4.0271 ± 0.04 g/cc |
| 8 | 4.0259 ± 0.069 g/cc |

Así mismo puede observarse en la figura 8 se observa el PD (patrón de difracción) y el TEM de una muestra de molienda de 3 h, donde se observa el material policristalino, mientras en la Figura 9 se muestra un patrón de 8 h donde puede observarse que dicha cristalinidad va perdiéndose, debido a los procesos de temperatura y disminución del tamaño de cristalita. En otros trabajos se observa disminución en el tamaño de cristalita conforme se incrementan las horas de molienda (23) (24).

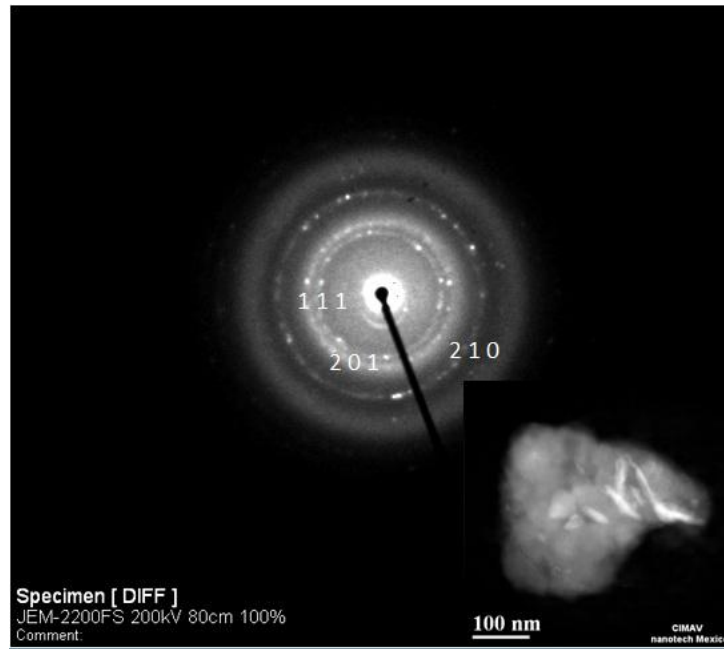


Figura 8. Patrón de difracción de una muestra de Ti-15Mo a 3 h de molienda.

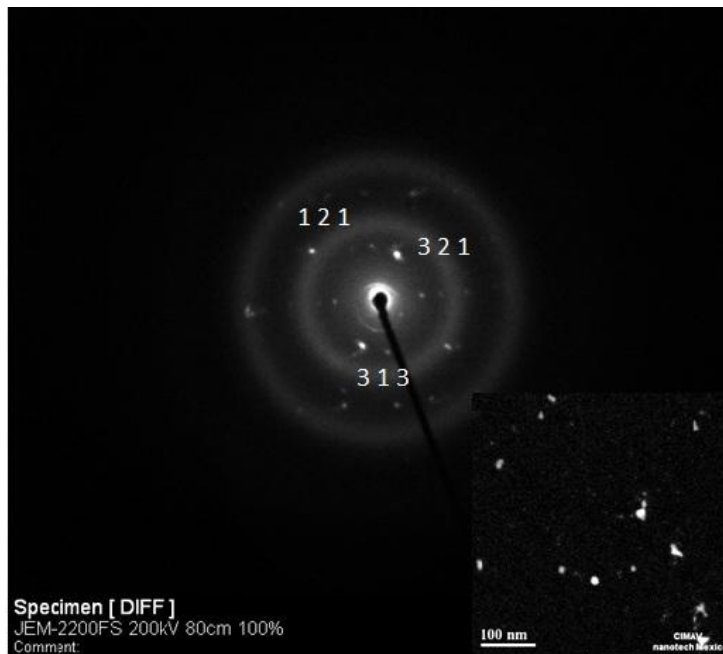


Figura 9. Patrón de difracción de una muestra de Ti-15Mo a 8 h de molienda.

IV.1.4 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Los análisis fueron complementados usando Microscopia electrónica de barrido en un microscopio de la marca JEOL Modelo 5800- LV. Los cambios morfológicos y microestructurales generados por el proceso de molienda representan un punto importante de observación para el estudio del comportamiento de las aleaciones. La figura 10 muestra la morfología de polvos de Ti-15Mo a 0, 3, 5, 8 h y la figura 11 muestra a Ti-6Al-4V a 0, 3, 5, 8 h.

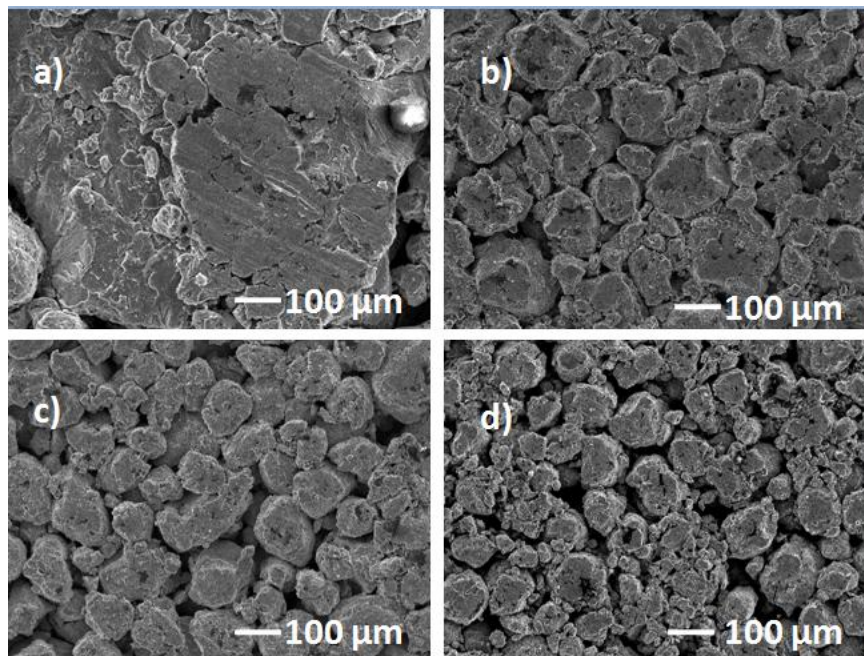


Figura 10. Morfología polvos Ti-15Mo a 0, 3, 5, 8 h.

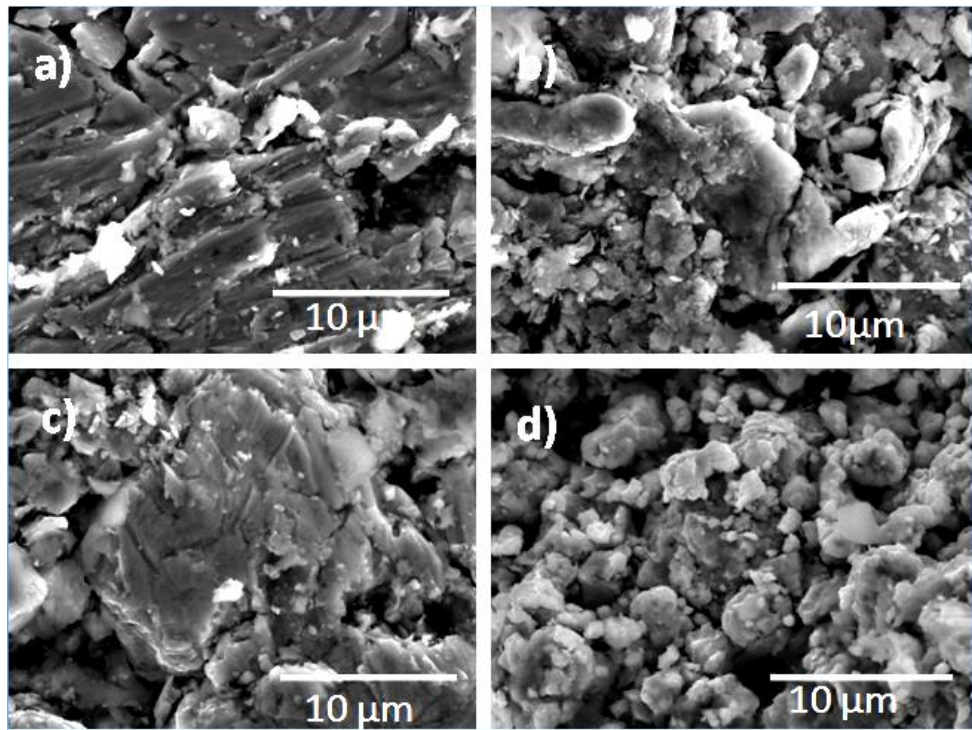


Figura 11. Morfología polvos Ti-6Al-4V a 0, 3, 5, 8 h.

IV.2 Caracterización de muestras antes de las pruebas electroquímicas

La caracterización de las muestras posterior a las pruebas electroquímicas, permitió analizar si existía un patrón comportamiento con relación a las horas de molienda y si este era afectado por las distintas formas de sinterización.

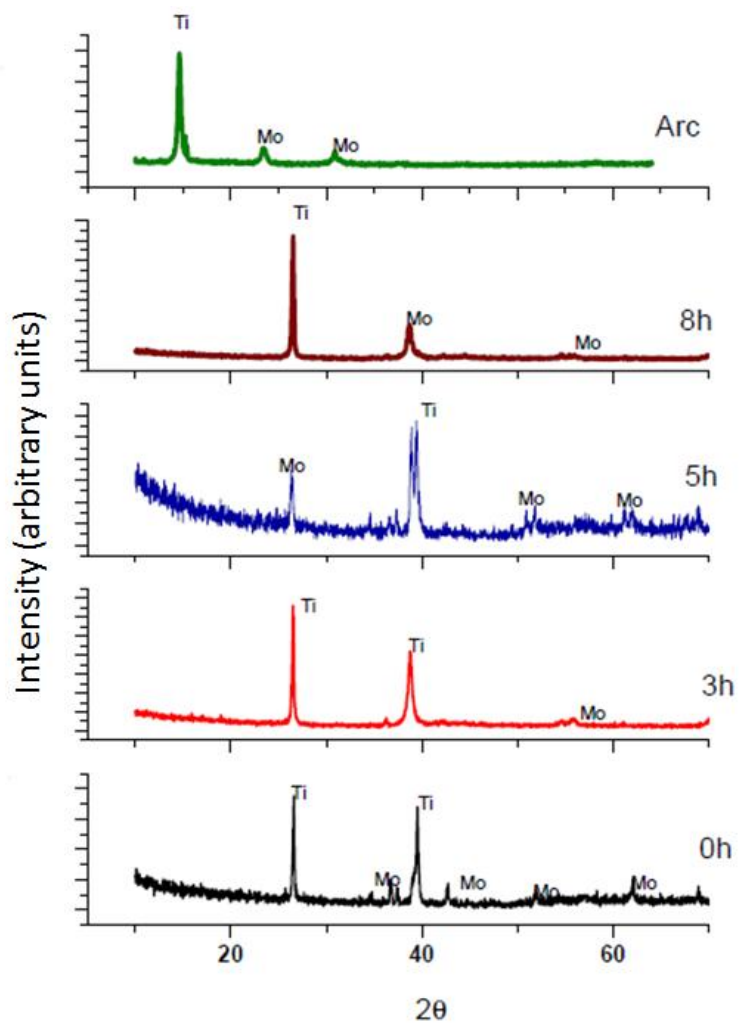


Figura 11. Patrones de difracción de muestras de Ti-15Mo a 0, 3, 5 y 8 h; elaboradas por horno de arco y SPS.

Tabla 4. Microdureza de muestras de Ti-15Mo elaboradas por aleado mecánico y sinterizadas por SPS y horno de arco.

| Intensidad de Molienda [h] SPS | Microdureza [Vickers] |
|--------------------------------|-----------------------|
| 0 | 167 Hv |
| 3 | 129 Hv |
| 5 | 123 Hv |
| 8 | 327 Hv |
| Arc-melt | 526 Hv |

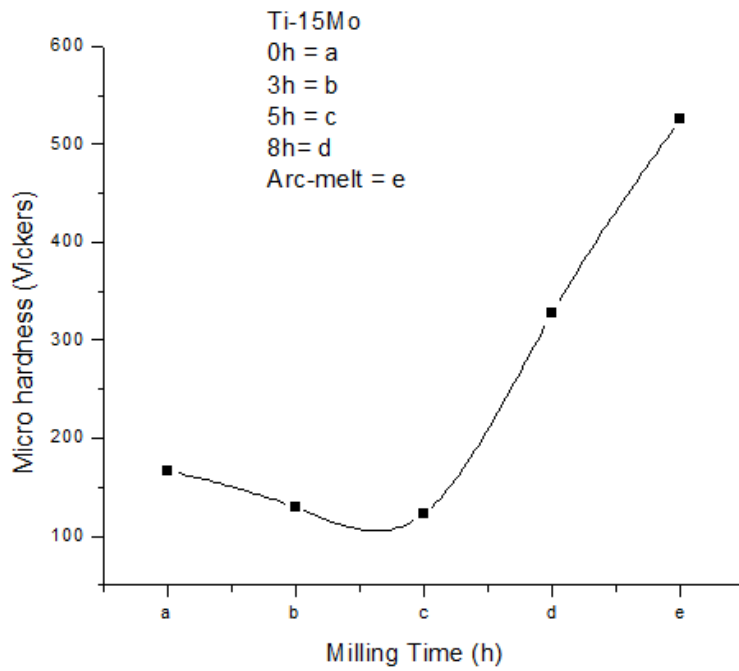


Figura 12. Microdureza de Ti-15Mo con el tiempo de molienda, para las muestras sinterizadas por SPS y horno de arco.

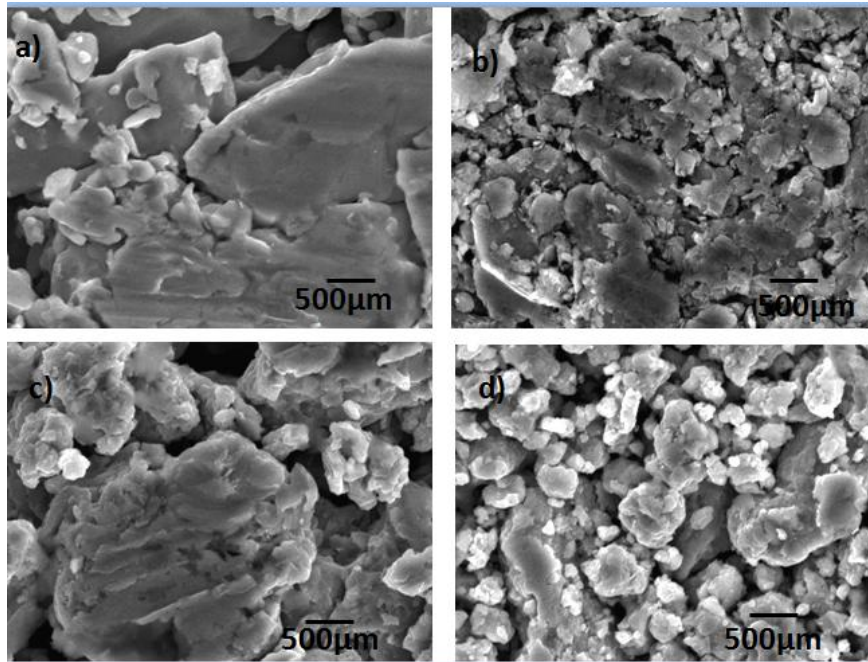


Figura 13. Micrografías de SEM de muestras de Ti-15Mo antes de aplicar pruebas electroquímicas, sinterizadas por SPS a(a) 0, (b) 3, (c) 5 and (d) 8h.

Tabla 5. Densidades de Ti-15Mo elaboradas por SPS y horno de arco.

| Intensidad de Molienda[h] SPS | Densidad |
|-------------------------------|-------------------------|
| 0 | 3.8006 ± 0.061 g/cc |
| 3 | 3.8674 ± 0.017 g/cc |
| 5 | 3.9248 ± 0.021 g/cc |
| 8 | 3.9739 ± 0.073 g/cc |
| Horno de Arco | 4.1230 ± 0.003 g/cc |

IV.3. Análisis electroquímico

Se realizaron sobre las muestras los estudios de corrosión con las técnicas electroquímicas de ruido (EN) y curvas de polarización en solución de Hank's y solución de Ringer's a $\pm 37^{\circ}\text{C}$, debido a que son los medios comúnmente utilizados para comparar con el medio humano a la temperatura corporal humana.

IV.3.1 Resultados de Ruido Electroquímico

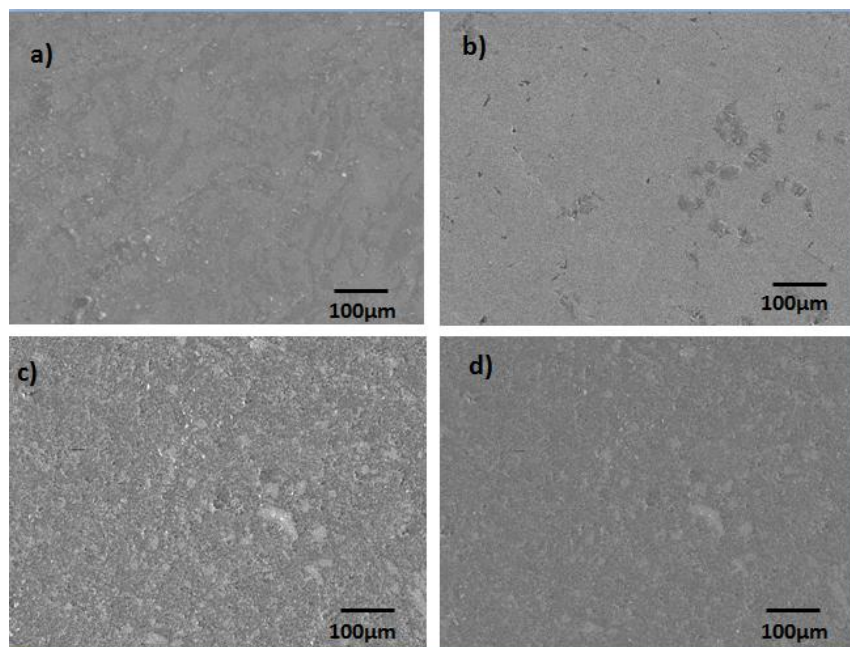


Figura 14. Muestras de Ti-15Mo a at (a) 0, (b) 3, (c) 5 and (d) 8h después de las pruebas de ruido electroquímico (EN) en solución de Ringer's.

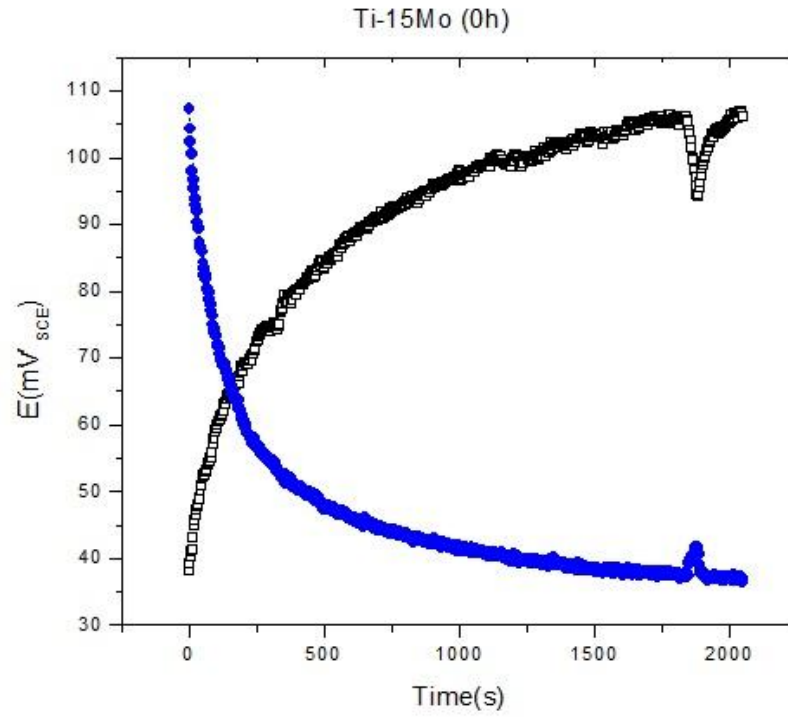


Figura 15. Ruido electroquímico (EN) de Ti-15Mo a 0h en solución de Ringer's.

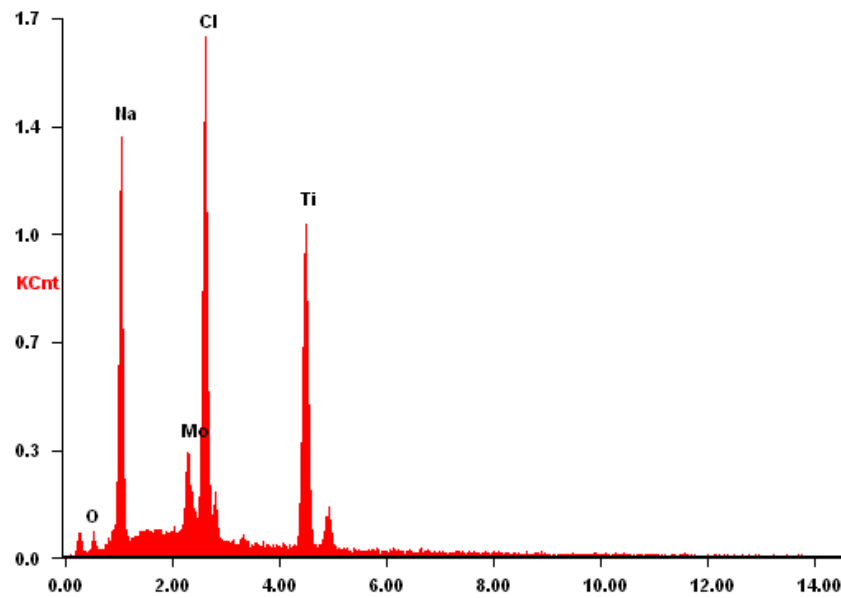


Figura 16. Grafica de productos de corrosión de Ti-15Mo mediante análisis de EDS.

Tabla 6. Ruido electroquímico de Ti-15Mo.

| Espécimen | R_n (ohm.cm ²) | Índice de Localización IL | Tipo Corrosión |
|------------------|---------------------------------|------------------------------|----------------|
| Ti-15Mo SPS 0h | 19699.06 | 0.2959 | Localizada |
| Ti-15Mo SPS 3h | 77667.17 | 0.5394 | Localizada |
| Ti-15Mo SPS 5h | 23157.01 | 0.3167 | Localizada |
| Ti-15Mo SPS 8h | 3820.25 | 0.0981 | Mixta |
| Ti-15Mo Green 0h | 7088.41 | 0.0726 | Mixta |
| Ti-15Mo Green 3h | 149576.90 | 0.0028 | Generalizada |
| Ti-15Mo Green 5h | 1688.41 | 0.6959 | Localizada |
| Ti-15Mo Green 8h | 5.68089E-06 | 0.0037 | Generalizada |
| Ti-15Mo Arco | 1446.06 | 0.2500 | Localizada |

IV.3.2 Resultados de Curvas de Polarización

En el caso de las muestras en verde de Ti-6Al-4V su comportamiento demostró, en curvas de polarización que son más resistentes en la solución de Hank's que en la solución de Ringer's; es decir en Hank's son menos propensas a la corrosión por picadura.

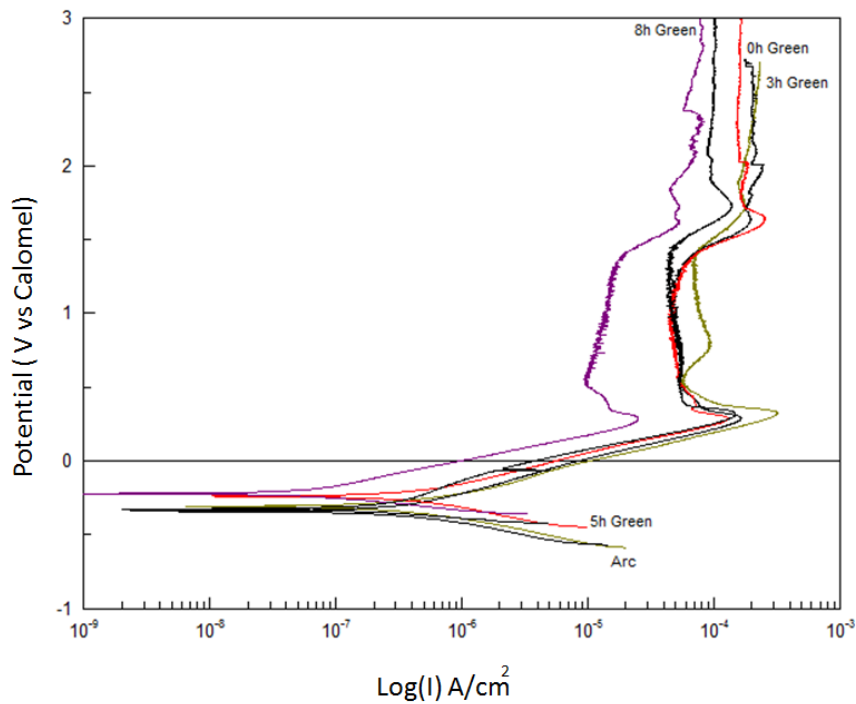


Figura 17. Curvas de polarización para muestras en verde Ti-15Mo en solución de Ringer's como medio.

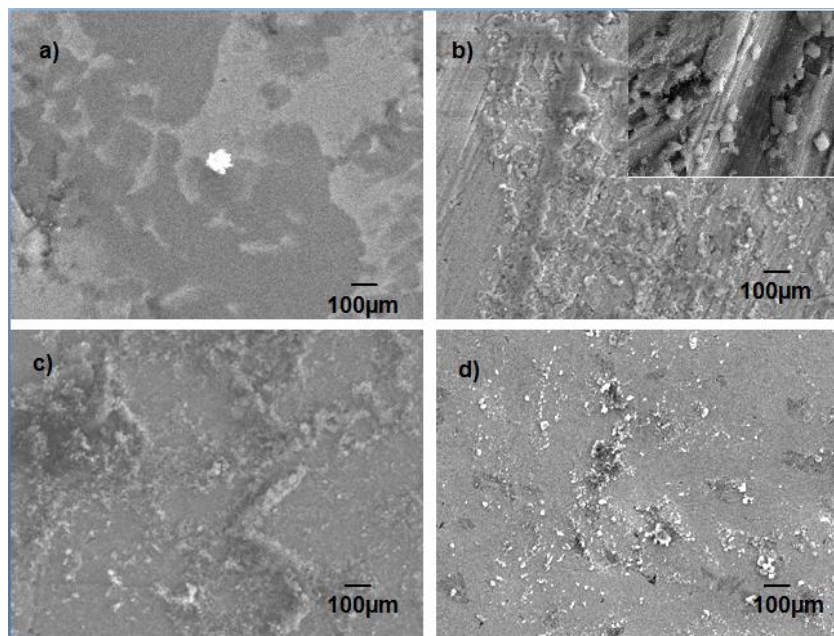


Figura 18. Muestras de Ti-15Mo sinterizadas por SPS después de las pruebas de curvas de polarización en solución de Ringer's a (a) 0, (b) 3, (c) 5 and (d) 8h.

Tabla 7. Parámetros electroquímicos y dinámicos bajo la solución de Ringer's

| Tipo de muestra en Solución de Ringer's | E_{corr} (V) | I_{corr} |
|---|----------------|------------|
| Verde 0h | -0.3412 | 5.7036E-7 |
| Verde 3h | -0.2989 | 9.0476E-8 |
| Verde 5h | -0.2171 | 2.3048 E-8 |
| Verde 8h | -0.2219 | 6.9952E-8 |
| SPS 0h | -0.3787 | 2.7791E-7 |
| SPS 3h | -0.2304 | 3.0153E-7 |
| SPS 5h | -0.2660 | 1.1968E-6 |
| SPS 8h | -0.3258 | 2.2664E-7 |
| Horno de Arco | -0.3798 | 2.3658E-7 |

IV.4 Análisis por medio de MEB y Técnicas de Geometría Fractal

El estudio microestructural y cambios generados en las muestras por el proceso de molienda. La dimensión fractal D fue utilizada como una herramienta para entender el comportamiento de la aleación desde su elaboración como polvos hasta su sinterización. La utilización de algoritmos de detección de bordes (Sobel) y la dimensión fractal permiten observar los cambios en la aleación antes y después de efectuar la pruebas electroquímicas. Matlab el software utilizado para realizar estos cálculos. La figura 19 muestra los cálculos de la dimensión fractal en una de las muestras de Ti-6Al-4V. La figura 20 muestra la detección de objetos mediante el algoritmo Sobel y Hausdorff.

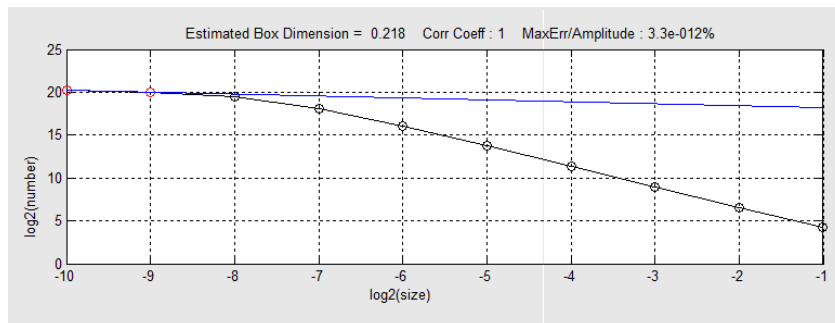


Figura 19. Cálculos de la dimensión fractal en muestras de Ti-6Al-4V.

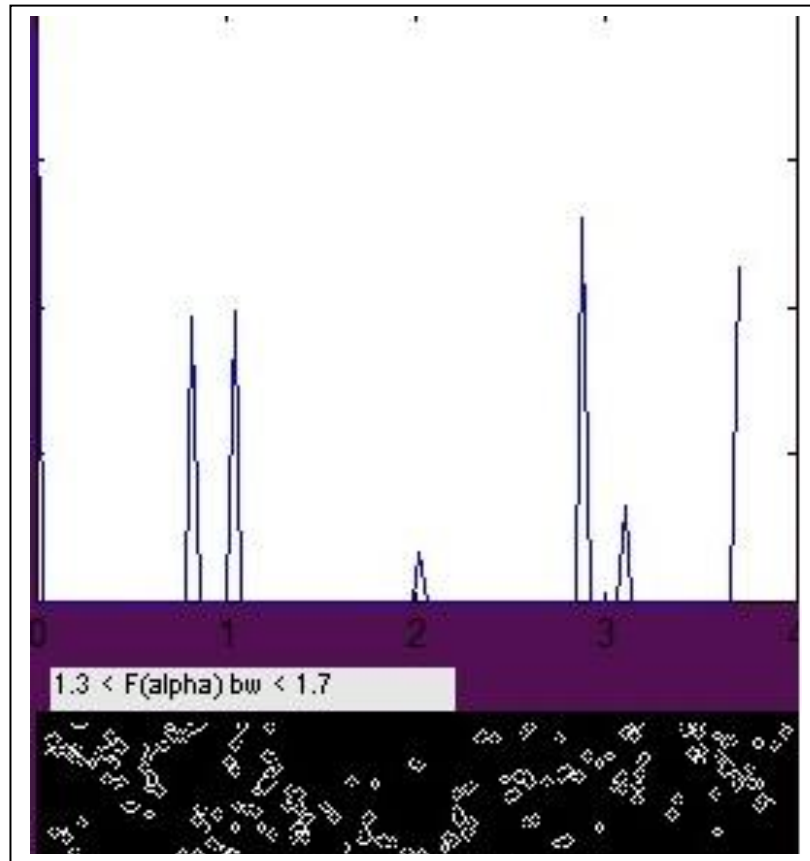


Figura 20 Detección de objetos con el algoritmo de Sobel y Hausdorf con su respectiva señal.

V CONCLUSIONES

Los análisis mediante difracción de Rayos-X muestran un notable ensanchamiento de los picos característicos de los elementos de aleación conforme aumenta el tiempo de procesamiento. En la figura 1 se observan el aleado mecánico para 0, 3, 5, y 8 horas de molienda (h).

Durante el procedimiento de preparación de las muestras para su observación en el MET (Microscopio electrónico de transmisión), se observó un fenómeno interesante en el agua destilada. Para facilitar la colocación de las muestras en las rejillas (porta muestras del MET) y analizar su microestructura en la figura 6, se utilizó a) Etanol, b) Alcohol Isopropílico, c) Tolueno y d) Agua destilada. Para el caso del agua destilada se obtuvo una reacción inesperada y condujo hacia la investigación del fenómeno fotocatalítico del Titanio.

Las reacciones fotocatalíticas encontradas en la figura 6 muestran el cambio de coloración en Ti-15Mo en agua destilada (d), el agua cambió a un tono azul después de varias semanas de haberse mantenido en obscuridad y posteriormente en contacto con luz natural. Algunos autores utilizan proteínas para observar fluorescencia en sus muestras e investigar las reacciones hidrofóbicas e hidrofílicas. En los demás líquidos mencionados anteriormente no se observaron cambios significativos; después de varias semanas de realizar el mismo procedimiento de intercambio entre obscuridad y luz.

La densidad en los polvos fue obtenida bajo las condiciones experimentales mostradas en la Tabla 1, donde puede observarse que la densidad promedio disminuye con la intensidad de molienda mecánica, es decir conforme se efectúen más horas de molienda sobre el material la densidad será menor, esto puede comprobarse en la figura 3 donde se observa la morfología de polvos donde el tamaño de partícula va disminuyendo conforme se incrementan los tiempos de molienda.

Posteriormente se efectuaron análisis en MET donde se puede observar en los patrones de difracción que los cristales son más apreciables en la muestra procesada de 3 h, conforme se intensifica la molienda los cristales tienden a presentar halos difusos. La estructura cristalina de Ti-15Mo presenta como base la estructura del Titanio (hexagonal), pero al unirse al Molibdeno (BCC), que funge como estabilizador de fase forma una estructura cristalina de tipo β BCC (Centrado en el cuerpo).

El tamaño de cristalita puede compararse a distintos tiempos de proceso o molienda de 0, 3, 5 y 8 h en la grafica de la figura 5. La dimensión fractal encontrada y observada en la grafica 6, muestra una tendencia en disminución con el incremento de las horas de molienda, la cual similar al tamaño de cristalita.

Así mismo puede observarse en la figura 7 se observa el PD (patrón de difracción) y el TEM de una muestra de molienda de 3 h, donde se observa el material policristalino, mientras en la figura 8 se muestra un patrón de 8 h donde puede observarse que dicha cristalinidad va perdiéndose, debido a los procesos de temperatura y disminución del tamaño de cristalita. En otros trabajos se observa disminución en el tamaño de cristalita conforme se incrementan las horas de molienda El exponente fractal D_E relaciona el desarrollo de las características en un material en función de su tamaño de partícula. La dimensión fractal D con respecto a sus partículas se encuentra mediante la estructura de la porosidad de una unidad de partículas con un tamaño .Esta dimensión fractal ha sido directamente conectada con la estructura física de los materiales. El concepto de dimensión fractal para describir sistemas en espacios puede ser aplicado al comportamiento y la frecuencia de los eventos en series de datos en el tiempo.

De la aleación Ti-15Mo elaborada bajo el proceso de molienda en 0, 3, 5 y 8 h, se obtuvieron los siguientes resultados:

1. El tamaño de partícula y morfología sufrieron cambios conforme se incrementaron las horas de molienda. La cinética provocada por el aleado mecánico ocasiona que se modifique la estructura del material.
2. La formación de las estructuras nanocristalinas tienen en promedio un tamaño de 13.7 nm para en 8 h de molienda. El promedio en tamaño de partícula se mantiene al repetir la experimentación de los procesos de la molienda mecánica.

3. El análisis de dimensión fractal corrobora el promedio obtenido en tamaño de cristalita con respecto a la intensidad de molienda, decreciendo su tamaño con el incremento de molienda.
4. El proceso de molienda mecánica del sistema Ti-15Mo demostró ser similar en las repetibilidades efectuadas.

VI RECOMENDACIONES

- Realizar el análisis de la señal generada en ruido electroquímico para relacionarla con la imagen.
- Realizar estudios de caracterización a las muestras generadas de TiO₂.
- Efectuar análisis electroquímico a las muestras de TiO₂.
- Considerar estudios más profundos de la relación de corrosión con la dimensión fractal.

ANEXO PRODUCTIVIDAD

- ✓ Corrosion Behavior of Ti-6Al-4V Alloys, **C.G. Nava-Dino**, C. López-Meléndez, R. G. Bautista-Margulis, M. A. Neri-Flores, J.G. Chacón-Nava, S.D de la Torre, J.G. Gonzalez-Rodriguez and A. Martínez-Villafañe, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 2389 – 2402.
- ✓ Analisis of Corrosion Behavior of Ti-15Mo Alloys, **C.G. Nava-Dino**, R. G. Bautista-Margulis, M. A. Neri-Flores, M. V. Orozco-Carmona, S.D de la Torre, J.G. Gonzalez-Rodriguez and A. Martínez-Villafañe, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) xx – yy.

- ✓ Analysis of Corrosion behavior of Ti-6Al-4V obtained by Mechanical Alloying for biomedical Applications" by *Claudia Georgina Nava*, *Alberto Martinez*, presented in the symposium 11, Biomaterials for Medical Applications at the XX International Materials Research Congress, Cancun México (2011).
- ✓ Corrosion behavior of Ti-15Mo obtained by Mechanical Alloying for biomedical Applications by *Claudia Georgina Nava*, *Alberto Martinez*, presented in the symposium 7, NACE: Corrosion and Metallurgy at the XIX International Materials Research Congress, Cancun México (2011).
- ✓ Caracterización microestructural de polvos nanométricos de ti-15mo producidos por molienda mecánica para aplicaciones biomédicas, **Nava-Dino CG**, Estrada-Guel I., J.G. Chacón-Nava, A. Martínez-Villafañe' *Manuscrito sometido a la Revista Mexicana de Ingeniería Química*.

Índice de Tablas

Tabla 1. Características importantes del Titanio y Aluminio

Tabla 2. Descripción de las condiciones experimentales utilizadas durante la obtención de los valores de densidades en polvos.

Tabla 3. Densidades de polvos a 0, 3, 5 y 8 h de procesamiento.

Tabla 4. Determinación de la Dimensión Fractal.

Tabla 5. Determinación del valor de la Dureza en unidades Vickers.

Tabla 6. Ruido electroquímico de Ti-15Mo.

Tabla 7. Parámetros electroquímicos y dinámicos bajo la solución de Ringer's

Índice de Figuras

Figura 1. Efecto de la aleación de elementos con Titanio y diagramas de fase.

Figura 2. Proceso de metodología experimental.

Figura 3. Difractograma de la muestra polvos Ti-15Mo a distintas densidades de molienda 0, 3, 5 y 8 h.

Figura 4. Patrones de difracción de los polvos Ti-6Al-4V a 0, 3, 5, 8 h.

Figura 5. Fotografía general de la comparación de muestras Ti-15Mo molidas y suspendidas en a) Alcohol Isopropilico, b) Etanol, c) Tolueno, d) Agua Destilada.

Figura 6. Morfología polvos Ti-15Mo a 0, 3, 5, 8 h.

Figura 7. Morfología polvos Ti-6Al-4V a 0, 3, 5, 8 h.

Figura 8. Patrones de difracción de muestras de Ti-15Mo a 0, 3, 5 y 8 h elaboradas por horno de arco y SPS.

Figura 9. Patrón de difracción de una muestra de Ti-15Mo a 8 h de molienda.

Figura 10. Morfología polvos Ti-15Mo a 0, 3, 5, 8 h.

Figura 11. Morfología polvos Ti-6Al-4V a 0, 3, 5, 8 h.

Figura 12. Microdureza de Ti-15Mo con el tiempo de molienda, para las muestras sinterizadas por SPS y horno de arco.

Figura 13. Micrografías de SEM de muestras de Ti-15Mo antes de aplicar pruebas electroquímicas, sinterizadas por SPS a(a) 0, (b) 3, (c) 5 and (d) 8h.

Figura 14. Muestras de Ti-15Mo a at (a) 0, (b) 3, (c) 5 and (d) 8h después de las pruebas de ruido electroquímico (EN) en solución de Ringer's.

Figura 15. Ruido electroquímico (EN) de Ti-15Mo a 0h en solución de Ringer's.

Figura 16. Grafica de productos de corrosión de Ti-15Mo mediante análisis de EDS.

Figura 17. Curvas de polarización para muestras en verde Ti-15Mo en solución de Ringer's como medio.

Figura 18. Muestras de Ti-15Mo sinterizadas por SPS después de las pruebas de curvas de polarización en solución de Ringer's a (a) 0, (b) 3, (c) 5 and (d) 8h.

Figura 19. Cálculos de la dimensión fractal en muestras de Ti-6Al-4V.

Figura 20 Detección de objetos con el algoritmo de Sobel y Hausdorff con su respectiva señal.

Bibliografía

1. **Satendra Kumar, T.S.N Sankara Narayanan** *Electrochemical characterization of β -Ti alloy in Ringer's solution for implant application.* Journal of Alloys and Compounds, 2009.
2. **Romankov, W.Sha, S.D Kaloshkin, K. Kaevitser.** *Fabrication of Ti-Al coatings by mechanical alloying method.* S Surface & Coatings Technology, 2006.
3. **A. Amerio H, j.Lira Olivares, F.H Flores, Y j. Longa González.** *Transformaciones microestructurales durante la aleación mecánica del polvo pre-aleado Ti 6Al 4V.*
4. **Yong-Hua Li, Rui-Bo Chen, Guang-xia Qi, Zhong-Tang Wang, Zi-Yu Deng.** *Powder sintering of porous Ti-15Mo alloy from TiH₂.* Journal of Alloys and Compounds, 2009.
5. **M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani a, A.K. Gogia.** *Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopedic implants – A review.* Progress in Materials Science, 2008.
6. **H.A. Abdel-Aala, M. Nouarib, M. El Mansoric.** *Tribo-energetic correlation of tool thermal properties to wear of WC-Co inserts in high speed dry machining of aeronautical grade titanium alloys.* Wear, 2009.

7. **M.I Flores Zamora, C. A Martínez Pérez, M. García Guadarrama, I. Estrada Guel, F. Espinosa Magaña, R. Martínez Sanchez.** *Comparative Study of Al-Ni-Mo alloys obtained by mechanical alloying in different ball mills.* Advanced Study Center, 2008.
8. **D.C Mendoza Ruiz, M.A Esneider- Alcalá, I. Estrada Guel, M. Miki - Yoshida, M. López-Gómez, R. Martínez Sánchez.** *Dispersion of graphite nanoparticles in a 6063 aluminium alloy by mechanical milling and hot extrusion.* Advanced Study Center, 2008.
9. **G. Lutjering, J. C. Williams.** *Titanium.* Springer, 2nd edition, 2007.
10. **B. Ratner, A. Hoffman, F. Schoen, J. lemons.** *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine.* Academic Press, 1996.
11. **Max. E. Valentinuzzi.** *Understanding the human machine-A primer for bioengineering series on Biomaterials and Bioengineering — Vol. 4.* World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2004.
12. **M. Vijay, P.V Ananthapadmanabhan** , y col (2009) “Evolution of photo-catalytic properties of reactive plasma processed nano-crystalline titanium dioxide powder”, Applied Surface Science, Volume 255, Issue 23, Pages 9316-9322.
13. **Akira Nakajima, Shin-ichi Koizumi,** y col (2001), “Effect of repeated photo-illumination on the wettability conversion of titanium dioxide”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 146, Issues 1-2, Pages 129-132.
14. **R. Pérez-Bustamante, C.D. Gómez-Esparza,** y col (2009) “Microstructural and mechanical characterization of Al-MWCNT composites produced by mechanical milling”, Materials Science and Engineering: A, Volume 502, Issues 1-2, Pages 159-163
15. **I. Estrada-Guel, C. Carreño-Gallardo,** y col (2009), “Graphite nanoparticle dispersion in 7075 aluminum alloy by means of mechanical alloying”, Journal of Alloys and Compounds, Volume 483, Issues 1-2, Pages 173-177.
16. **Randall M. German,** “Powder Metallurgy Science”, Metal Industries Federation Princeton, 1994.
17. **A. Mahboubi Soufiani, M.H. Enayati, F. Karimzadeh,** “Fabrication and characterization of nanostructured Ti6AlV powder from machining scraps”, Advanced powder technology 21 (2010) 336-340.
18. **Jin-Woo Park, Je-Hee Jang** , y col (2009), “Osteoconductivity of hydrophilic microstructured titanium implants with phosphate ion chemistry, Acta Biomaterialia, Volume 5, Issue 6, Pages 2311-2321.
19. **S. Tamilselvi, V. Raman, N. Rajendran,** “ Evaluation of corrosion behavior of surface modified Ti-6Al-4V ELI alloy in hanks solution”, J.Appl Electrochem, Springer 2009.

20. **F. Barragán, R. Guardián, C. Menchaca, I. Rosales, J. Uruchurtu**, “Electrochemical Corrosion of Hot Pressing Titanium Coated Steels for Biomaterial Applications”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 5 (2010) 1799 – 1809.
21. **Hakan Nigren**, “Initial reactions of whole blood with hydrophilic and hydrophobic titanium surfaces”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Volume 6, Issues 4-5, 22 May 1996, Pages 329-333.
22. **D.E. MacDonald, B.E. Rapuanod, N. Deoa, M. Stranicke, P. Somasundarana, A.L. Boskey** “Thermal and chemical modification of titanium–aluminum–vanadium implant materials: effects on surface properties, glycoprotein adsorption, and MG63 cell attachment”, *Biomaterials* 25 (2004) 3135-3146.
23. **Apu Sarkar, Shibayan Roy, Satyam Suwas**, “X-ray diffraction line profile analysis of deformation microstructure in boron modified Ti–6Al–4V alloy” *Mater Charact* (2010), doi:10.1016/j.matchar.2010.10.007
24. **Tiejun Ma, Tao Chen, Wen-Ya Li, Shiwei Wang, Siqian Yang**, “Formation mechanism of linear friction welded Ti–6Al–4V alloy joint based on microstructure observation, *Mater Charact* (2010), doi:10.1016/j.matchar.2010.11.009
25. **W.H. Lee, C.Y. Hyun**, “Fabrication of fully porous and porous-surfaced Ti-6Al-4V implants by electro-discharge-sintering of spherical Ti-6Al-4V powders in a one-step process”, *Journal of Materials Processing Technology* 189 (2007) 219–223.
26. **Luciano M.F. Ribeiro, Ana Lucia Horovistiz, Glaucio A. Jesumo, Luis Rogerio de O. Hein, Noelmar P. Abbade, Sergio J. Crnkovic**, “Fractal analysis of eroded surfaces by digital image processing”, *Materials Letters*, 56 (2002) 512-517.
27. **Wolfgang Birkfellner**, “Applied Medical Image Processing- A Basic Course”, CRC Press, 2011.
28. **Christophe Lohou, Gilles Bertrand**, “Two symmetrical thinning algorithms for 3D binary images, based on *P*-simple points”, *Pattern Recognition*, 40 (2007) 2301-2314.
29. **L.F. Richardson**, “The problem of contiguity: An appendix of statistics of deadly quarrels”, *General Systems Yearbook* 6, 687-689 (1961).
30. **Benoit B. Mandelbrot**, “The fractal geometry of nature”, Freeman, 1999.
31. **H. Zahouani, R. Vargiolu, J.I. Loubet**, “Fractal Models of Surface Topography and Contact Mechanics”, *Mathl. Comput. Modelling* 28 (1998) 517-534.

32. **A. Eblen Zaijjur, R. Salas, H. Vanegas** “Fractal Analysis of spina dorsal horn neuron discharges by means of sequential fractal dimension D”, *Comput. Biolog. Med* 26 (1996) 87-96.
33. **Ivan Sanchez , Gladys Uzcategui**, “Fractals in dentistry”, *journal of dentistry* 39 (2011) 273 – 292.
34. **H.J. Glass, G. de With**, “Fractal characterization of the compaction and sintering of ferrites”, *Materials Characterization* 47 (2001) 27– 37.
35. **Renée Heilbronner, Nynke Keulen**, “Grain size and grain shape analysis of fault rocks”, *Tectonophysics* 427 (2006) 199–216.
36. **James P. Hyslip a, Luis E. Vallejo**, “Fractal analysis of the roughness and size distribution of granular materials”, *Engineering Geology* 48 (1997) 231-244
37. **A.P. Xagas, E. Androulaki, A. Hiskia, P. Falaras**, “Preparation, fractal surface morphology and photocatalytic properties of TiO₂”, *Thin Solid Films* 357 (1999) 173-178.
38. **L. Reissiga, U. Czubaykob, N. Wanderkab, R. Vo” lklc, U. Glatzel**, “Comparison of oxide measurement techniques applied to Ti6Al4V”, *Materials Characterization* 55 (2005) 153– 159.
39. **Qu Ying-Donga, Cui Cheng-Songa, Chen San-Benb, Li Jin-Quana**, “A fast subpixel edge detection method using Sobel–Zernike moments operator”, *Image and Vision Computing* 23 (2005) 11–17
40. **Jyoti Malik, G. Sainarayanan, and Ratna Dahiya**, “Min Max Threshold Range (MMTR) Based Approach in Palmprint Authentication by Sobel Code Method” , *Procedia Computer Science* 2 (2010) 149–158
41. **D. Baumer, S. Versick, B. Vogel**, “Determination of the visibility using a digital panorama camera”, *Atmospheric Environment* 42 (2008) 2593–2602
42. **C.D. Arrieta-González, J. Porcayo-Calderon , V.M. Salinas-Bravo, J.G. Chacon-Nava , A. Martinez-Villafañe, J.G. Gonzalez-Rodriguez**, “Corrosion Behavior of Ni-Cr Based Coatings in Simulated Human Body Fluid Environment”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 3644 – 3655.
43. **Nikita Zaveri, Gerald D. McEwen, Ramji Karpagavalli, Anhong Zhou**, “ Biocorrosion studies of TiO₂ nanoparticle-coated Ti-6Al-4V implant in simulated biofluids”, *J Nanopart Res*, Springer 2009.
44. **Satedra Kumar, T.S.N Sankara Narayanan**, “Electrochemical characterization of β -Ti alloy in Ringer’s solution for implant application”, *Alloys and compounds* (2009).

45. **W.Y. Guo, J.Sun, J.S. Wu**, “ Electrochemical and XPS studies of corrosion behavior of Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O in Ringer’s solution, *Materials Chemistry and Physics* 113 (2009) 816–820.
46. **D. Gopi, V. Collins Arun Prakash, L. Kavitha**, “Evaluation of hydroxyapatite coatings on borate passivated 316L SS in Ringer's solution”, *Materials Science and Engineering*, Volume 29, Issue 3, 30 April 2009, Pages 955-958
47. **Christophe Lohoua, Gilles Bertrand**, “Two symmetrical thinning algorithms for 3D binary images, based on *P*-simple points”, *Pattern Recognition* 40 (2007) 2301 – 2314.
48. **Shun-Fa Hwang, Jhih-Te Horn, Hou-Jiun Wang**, “Strain measurement of SU-8 photoresist by a digital image correlation method with a hybrid genetic algorithm”, *Optics and Lasers in Engineering* 46 (2008) 281–289
49. **Monika Cieslik, Witold Reczynski, Anna Maria Janus, Klas Engvall, Robert P. Socha, Andrzej Kotarba**, “Metal release and formation of surface precipitate at stainless steel grade 316 and Hanks solution interface – Inflammatory response and surface finishing effects”, *Corrosion Science* 51 (2009) 1157–1162.
50. **K. Morsi, A. El-Desouky, B. Johnson, A. Mar and S. Lanka**, “Spark plasma extrusion (SPE): Prospects and potential”, *Scripta Materialia* 61 (2009) 395–398.
51. **Dirk Handtrack, F. Despong, C. Sauer, B. Kieback, N. Reinfried, Y. Grin**, “Fabrication of ultra-fine grained and dispersion-strengthened titanium materials by spark plasma sintering”, *Materials Science and Engineering A* 437 (2006) 423–429.
52. **C.D Arrieta-Gonzalez, J. Porcayo-Calderon, V.M. Salinas-Bravo, J.G. Gonzalez-Rodriguez, J.G. Chacon-Nava**, “ Electrochemical Behavior of Fe₃Al Modified with Ni in Hank’s Solution”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 4016 – 4031.
53. **Jian Kong, Caiping Xu, Jianliang Li, Wen Chen, Huaiyu Hou**, “ Evolution of fractal features of pores in compacting and sintering process”, *Advanced Powder Technology* 22 (2011) 439-442.
54. **Fernando Mendoza, Pieter Verboven, Quang Tri Ho, Greet Kerckhofs, Martin Wevers, Bart Nicolai**, “Multifractal properties of pore-size distribution in apple tissue using X-ray imaging”, *Journal of Food Engineering* 99 (2010) 206–215.
55. **Jose Alvarez-Ramirez, Juan C. Echeverria, Eduardo Rodriguez**, “Performance of a high dimensional R/S method for Hurst exponent estimation”, *Physica A* 387 (2008) 6452–6462.
56. **Tim Hutt, Peter Cawley**, “ Feasibility of digital image correlation for detection of cracks at fastener holes”, *NDT&E international* 42(2009) 141-149.

57. **Kiran B. Deshpande**, “Numerical modeling of micro-galvanic corrosion”, *Electrochimica Acta* 56(2011) 1737-1745.
58. **K. Yaya, Y. Khelfaoui, B.Malki, M. Kerkar**, “Numerical simulations study of the localized corrosion resistance of AISI 316L stainless steel and pure titanium in a simulated body fluid environment”, *Corrosion Science* 53(2011) 3309-3314
59. **William B.J. Zimmerman**, “Multiphysics modelling with finite element methods”, World Scientific, 2006.
60. **S. Kumar, T.S.N.S. Narayanan, S. Saravana Kumar**, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 1721–1727.
61. **X.H. Mina, S. Emuraa, N. Sekido, T. Nishimuraa, K. Tsuchiyaa, K. Tsuzakia**, *Mater. Sci. Eng., A*, 527 (2010) 2693–2701.
62. **M. Atapour, A.L. Pilchak, G.S. Frankel, J.C. Williams**, *Mater. Sci. Eng., C*, 31 (2011) 885–891.
63. **N.T.C. Oliveira, A.C. Guastaldi**, *Acta Biomater.*, 5 (2009) 399–405.
64. **H. Zohdi, H.R. Shahverd, S.M.M. Hadavi**, *Electrochem. Commun.*, 13 (2011) 840–843
65. **A.M. Fekry, and M.A. Ameer**, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 1342 - 1354
66. **F. Barragán, R. Guardián, C. Menchaca, I. Rosales, J. Uruchurtu**, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 5 (2010) 1799 – 1809
67. **X.H. Min, S. Emura, T. Nishimura, L. Zhang, S. Tamilselvi, K. Tsuchiya, K. Tsuzaki**, *Mater. Sci. Eng., A*, (2010) 1480–1488
68. **E.M. Esparza Zúñiga, M.A. Veloz Rodríguez, J. Uruchurtu Chavarín, V.E. Reyes Cruz**, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 5016 – 5030.
69. **J.Y. Huang, Y.B. Qiu, X.P. Guo**, *Electrochim. Acta.*, 54 (2009) 2218–2223
70. **H. S. Klapper , J. Goellner, A. Heyn**, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 1362–1372
71. **F. Safizadeh, A. Lafront, E. Ghali , G. Houlachi** , *Hydrometallurgy* 111 (2012) 29–34
72. **S. Spasic, A. Kalauzi , S. Kesic, M. Obradovic , J. Saponjic, J. Theor. Biol.**, 289 (2011) 160–166
73. **H. Suk Choi, J. HwanCheung, S. HyoKim, J. HeeAhn**, *NDT and E Int.*, 44 (2011) 597–608

74. **J. Kovac , C. Alaux, T. James Marrow, E. Govekar, A. Legat**, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 2015–2025

75. **D. Xia, S. Song, J. Wang, J. Shi, H. Bi, Z. Gao**, *Electrochem. Commun.*, 15 (2012) 88–92

76. **Y. Zhou, D. Mei Luo**, *Mater. Charact.*, 62 (2011) 931–937

77. **H. Saage, M. Krüger, D. Sturm, M. Heilmaier, J.H. Schneibel, E. George, L. Heatherly, Ch. Somsen, G. Eggeler, Y. Yang**, *Acta Mater.*, (2009) 3895-3901

78. **M. Curionia, R.A. Cottis, M. Di Natale, G.E. Thompson**, *Electrochim. Acta.*, 56 (2011) 6318–6329

79. **G. Du, J. Li, W.K. Wang, C. Jiang, S.Z. Song**, *Corros. Sci.*, 53 (2011) 2918–2926