



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS**

**DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**Síntesis y caracterización de la aleación  
Ti-6Al-7Nb para aplicaciones  
biomédicas**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIA DE MATERIALES**

**Presenta:**

**Cesar Yair Muñiz Lerma**

**Director:**

**Dr. José Martín Herrera Ramírez**

**Chihuahua, Chih., México.**

**Agosto, 2021**



DEDICATORIA.

*A mi familia*

## **AGRADECIMIENTOS.**

Quiero agradecer primeramente a DIOS, por permitirme estar con vida y poder continuar cosechando metas, y que sin el yo no estaría en este mundo.

Agradezco enormemente CIMAV y a CONACYT por brindarme la oportunidad y el apoyo de realizar mis estudios de maestría.

A mi supervisor, el Dr. Martín Herrera y al Dr. Caleb Carreño por su apoyo, guía, conocimiento, paciencia y amistad, sin ustedes este trabajo no podría haber sido posible. Y, sobre todo, gracias a ustedes pudo crecer personal y profesionalmente

Quiero expresar mi gratitud a todas las personas que aportaron su granito de arena para la elaboración de esta tesis, al Dr. Armando Tejeda, por tu amistad y siempre incondicional disposición y apoyo. También al Dr. Víctor Orozco, al Dr. Armando Reyes, al M.S.C Rubén Castañeda y al M.C Ernesto Ledezma.

Agradezco a mis compañeros y amigos de generación Dulce, Cristian, Miguel, Oscar, Román, Alex y Jesús, con los que compartí esta aventura llena de momentos gratos.

Finalmente, de una manera muy especial, quiero dar toda mi gratitud a mis padres y a mi hermano, los cuales me han apoyado de principio fin en todas las metas que me proponga. Especialmente, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mi esposa Karla, por tu apoyo, amor, compañía y paciencia. Muchas gracias.

GRACIAS.

## RESUMEN.

Los materiales para aplicaciones biomédicas deben tener niveles óptimos de resistencia y tenacidad, ser químicamente estables y biocompatibles. La aleación Ti-6Al-4V ha sido ampliamente utilizada para prótesis ortopédicas e implantes dentales; sin embargo, la presencia de vanadio representa un problema debido a la liberación de iones tóxicos. En virtud de esto, se han producido nuevas aleaciones para contrarrestar este problema. La aleación Ti-6Al-7Nb podría llegar a sustituir a la aleación comercial Ti-6Al-4V, ya que al reemplazar el vanadio por el niobio se logra estabilizar la fase  $\beta$ , la cual es de gran importancia para los materiales biomédicos.

En el presente trabajo, se llevó a cabo la síntesis y caracterización de una aleación Ti-6Al-7Nb. Para este propósito, se utilizaron polvos de Ti, Al y Nb y se alearon mecánicamente con diferentes agentes de control de proceso (metanol, ácido esteárico y NaCl). La aleación resultante se consolidó mediante sinterización convencional. Mediante estos procesos de síntesis se pretendió mejorar las propiedades mecánicas de la aleación Ti-6Al-7Nb. La aleación se caracterizó mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Además, se evaluaron sus propiedades mecánicas mediante ensayos de compresión y microdureza, así como su velocidad de corrosión mediante ensayos electroquímicos por polarización cíclica. Los resultados muestran un mejor desempeño con el uso de NaCl como agente de control de proceso y una temperatura de sinterización de 1300 °C, de acuerdo a la relación con su microestructura, propiedades mecánicas y tiempo de corrosión.

# ÍNDICE.

Dedicatoria.....	I
Agradecimientos.....	II
Resumen.....	III
Índice de figuras.....	VII
Índice de tablas.....	IX
Introducción.....	1
1. Antecedentes.....	2
1.1. Biomateriales.....	2
1.1.1. Corrosión en biomateriales.....	4
1.2. Metales como biomateriales.....	7
1.3. Titanio y aleaciones base titanio como biomaterial.....	8
1.3.1. Propiedades estructurales del titanio.....	10
1.3.2. Clasificación de las aleaciones de titanio.....	12
1.3.3. Aleación Ti-6Al-7Nb.....	14
1.4. Aleado mecánico.....	17
1.4.1. Tipos de molinos.....	19
1.4.2. Variables de proceso.....	19
1.5. Sinterización.....	21
1.6. Justificación.....	24
1.7. Hipótesis.....	25
1.8. Objetivo general.....	25

1.8.1. Objetivos específicos.....	25
2. Desarrollo experimental.....	26
2.1. Síntesis de la aleación Ti-6Al-7Nb.....	27
2.1.1. Aleado mecánico.....	28
2.1.2. Estudio del agente de control de proceso.....	28
2.1.3. Determinación del tiempo de molienda.....	29
2.1.4. Consolidación en frío.....	29
2.1.5. Sinterización.....	30
2.2. Preparación metalográfica.....	30
2.3. Microscopía electrónica de barrido.....	31
2.4. Difracción de rayos X.....	31
2.4.1. Determinación del tamaño de cristalita.....	32
2.5. Medición de porosidad.....	33
2.6. Ensayo de compresión.....	33
2.7. Ensayo de microdureza.....	34
2.8. Ensayo electroquímico.....	34
3. Resultados y discusiones.....	36
3.1. Caracterización de materia prima.....	36
3.1.1. Difracción de rayos X.....	36
3.1.2. Microscopía electrónica de barrido.....	37
3.2. Síntesis de la aleación.....	40
3.2.1. Selección de agente de control de proceso.....	40
3.2.1.1. Difracción de rayos X.....	41
3.2.1.2. Microscopía electrónica de barrido.....	42

3.2.2.	Determinación del tiempo de molienda.....	45
3.2.2.1.	Caracterización por difracción de rayos X.....	45
3.2.2.2.	Tamaño de cristalita.....	45
3.2.2.3.	Microscopía electrónica de barrido. ....	46
3.3.	Sinterización de la aleación.....	49
3.3.1.	Muestras con NaCl como ACP.....	49
3.3.1.1.	Difracción de rayos X.....	50
3.3.1.2.	Microscopía electrónica de barrido. ....	52
3.3.1.3.	Propiedades mecánicas.....	55
3.3.1.4.	Ensayo electroquímico.....	56
3.3.2.	Muestras con ácido esteárico como ACP.....	58
3.3.2.1.	Difracción de rayos X.....	59
3.3.2.2.	Microscopía electrónica de barrido. ....	62
3.3.2.3.	Propiedades mecánicas.....	65
3.3.2.4.	Ensayo electroquímico.....	66
4.	Conclusiones.....	68
5.	Perspectivas.....	69
6.	Referencias.....	70



## ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Características de un biomaterial.....	3
Figura 2. Gráfica de Tafel y su estructura [15]. .....	7
Figura 3. Ejemplo de uso de titanio como implante.....	10
Figura 4. Formas alotrópicas del titanio [24].....	11
Figura 5. Comportamiento de $\alpha$ y $\beta$ estabilizadores en la temperatura de transición de la fase $\beta$ del titanio [28]. .....	13
Figura 6. Segmento del diagrama de fases de titanio con: a) Al y b) Nb.....	15
Figura 7. Microestructuras posibles en la aleación Ti-6Al-7Nb; a) laminar, b) equiaxial y c) bimodal [43]. .....	16
Figura 8. Proceso esquemático de síntesis de una aleación Ti-Al-Nb por aleado mecánico. ....	18
Figura 9. Molino SPEX de alta energía. a) Molino y b) Vial y medio de molienda. 19	
Figura 10. Variables de proceso de aleado mecánico.....	20
Figura 11. Proceso de compactación. ....	22
Figura 12. Etapas del proceso de sinterización [56]. .....	23
Figura 13. Esquema general de trabajo. ....	27
Figura 14. Consolidación en frío de muestras. ....	29
Figura 15. Ámpulas de cuarzo al vacío. a) Pastillas en verde; b) Pastillas sinterizadas.....	30
Figura 16. Muestras montadas en resina y bakelita. ....	31
Figura 17. Muestras y montaje de ensayo electroquímico. ....	35
Figura 18. Patrones de DRX de polvos elementales y su mezcla nominal. ....	37
Figura 19. Imágenes de BSE-MEB y mapeos EDS-MEB de los polvos elementales. a) Ti, b) Al, c) Nb y d) mezcla. ....	39

Figura 20. Polvos aleados con 2 % en peso de ACP. a) NaCl, b) Ae. y c) Met.....	40
Figura 21. Patrones de difracción de la aleación con diferente ACPs y 10 h de molienda. ....	42
Figura 22. Imágenes de BSE-MEB y mapeos EDS-MEB de polvos aleados con diferente ACP, molidos por 10 h. a) mezcla, b) NaCl, c) Ae. y d) Met. ....	44
Figura 23. Patrones de difracción a diferentes tiempos de molienda utilizando NaCl como ACP.....	47
Figura 24. Imágenes de BSE-MEB y mapeos EDS-MEB de polvos aleados a diferentes tiempos de molienda. a) mezcla, b) 5 h, c) 10 h y d) 15 h.....	48
Figura 25. Muestras de Ti-6Al-7Nb con NaCl como ACP sinterizadas a diferente temperatura: a) 1200 °C y b) 1300 °C.....	49
Figura 26. Patrones de difracción de la aleación Ti-6Al-7Nb con NaCl como ACP a diferente temperatura de sinterización.....	51
Figura 27. Imágenes de BSE-MEB y mapeo de la aleación Ti-6Al-7Nb con NaCl en verde.....	53
Figura 28. Imágenes de BSE-MEB y mapeo de la aleación Ti-6Al-7Nb con NaCl como ACP. a) Sinterizada a 1200 °C y b) sinterizada a 1300 °C.....	54
Figura 29. Curvas de polarización cíclica de la aleación de Ti-6Al-7Nb con NaCl como ACP expuestas en una solución SBF. ....	57
Figura 30. Imágenes de BSE-MEB y mapeo de la aleación Ti-6Al-7Nb con NaCl como ACP sometidas a análisis electroquímico en solución SBF. ....	58
Figura 31. Muestras de Ti-6Al-7Nb con Ae. como ACP sinterizadas a diferente temperatura: a) 1200 °C y b) 1300 °C.....	59
Figura 32. Patrones de difracción de la aleación Ti-6Al-7Nb con Ae. como ACP a diferente temperatura de sinterizado. ....	61
Figura 33. Imágenes de BSE-MEB y mapeo de la aleación Ti-6Al-7Nb en verde con Ae. como ACP. ....	63

Figura 34. Imágenes de BSE-MEB y mapeo de aleación la Ti-6Al-7Nb con Ae. como ACP. a) Sinterizada a 1200 °C y b) Sinterizada a 1300 °C. ....	64
Figura 35 Curvas de polarización cíclica de la aleación de Ti-6Al-7Nb con Ae. como ACP expuestas en una solución SBF. ....	66
Figura 36. Imágenes de BSE-MEB y mapeo de la aleación Ti-6Al-7Nb con Ae. como ACP sometidas a análisis electroquímico en solución SBF. ....	67

## ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Concentraciones iónicas (mM) de plasma sanguíneo humano [2]. ....	5
Tabla 2. Comparación de diferentes biomateriales metálicos. ....	8
Tabla 3. Comparación de propiedades mecánicas de varios materiales con el hueso [3]. ....	9
Tabla 4. Formulación de la aleación Ti-6Al-7Nb. ....	28
Tabla 5. Contenido de reactivos para 1000 ml de solución SBF [64]. ....	35
Tabla 6. Parámetros de polvos elementales. ....	36
Tabla 7. Resultados de EDS (% en peso) de polvos elementales. ....	38
Tabla 8. Resultados de EDS (% en peso) de polvos aleados con diferentes ACPs. ....	43
Tabla 9. Resultados de EDS (% en peso) de polvos aleados durante diferentes tiempos. ....	46
Tabla 10. Resultados de densidad y porosidad de muestras de Ti-6Al-6Nb con NaCl como ACP. ....	50
Tabla 11. Resultados de EDS (% en peso) de aleación la Ti-6Al-7Nb con NaCl como ACP. ....	53

Tabla 12. Resultados de pruebas mecánicas de la aleación Ti-6Al-7Nb con NaCl como ACP.....	55
Tabla 13. Resultados de densidad y porosidad de muestras de Ti-6Al-6Nb con Ae. como ACP.....	59
Tabla 14. Resultados de EDS (% en peso) de la aleación Ti-6Al-7Nb con Ae. como ACP. ....	63
Tabla 15. Resultados de pruebas mecánicas de la aleación Ti-6Al-7Nb con Ae. como ACP.....	65

## **INTRODUCCIÓN.**

Desde el comienzo de la civilización, el hombre ha desarrollado herramientas a partir de los materiales disponibles para mejorar su nivel y calidad de vida. Conforme avanzó la civilización, los materiales de las herramientas hechas de madera, piedra y cuero se fueron innovando hasta obtener materiales más avanzados como aleaciones, compuestos y/o materiales inteligentes.

Hoy en día, debido a la constante evolución industrial (automotriz, aeronáutica, médica, etc.) se ha tenido la necesidad de desarrollar nuevos materiales capaces de cumplir con las características demandadas. Un avance en la comprensión de un tipo de material suele ser el precursor de la progresión gradual de una tecnología. De esta manera, gracias al estudio de las diferentes propiedades y comportamiento de los materiales, se obtiene nuevo conocimiento científico, el cual permite el continuo desarrollo e innovación de nuevos materiales.

En los últimos años nuevos materiales han sido introducidos, como los compuestos y los polímeros; sin embargo, los metales aún son un importante grupo en materiales de ingeniería y medicina debido a su combinación de características físicas, mecánicas y químicas.

# **1. ANTECEDENTES.**

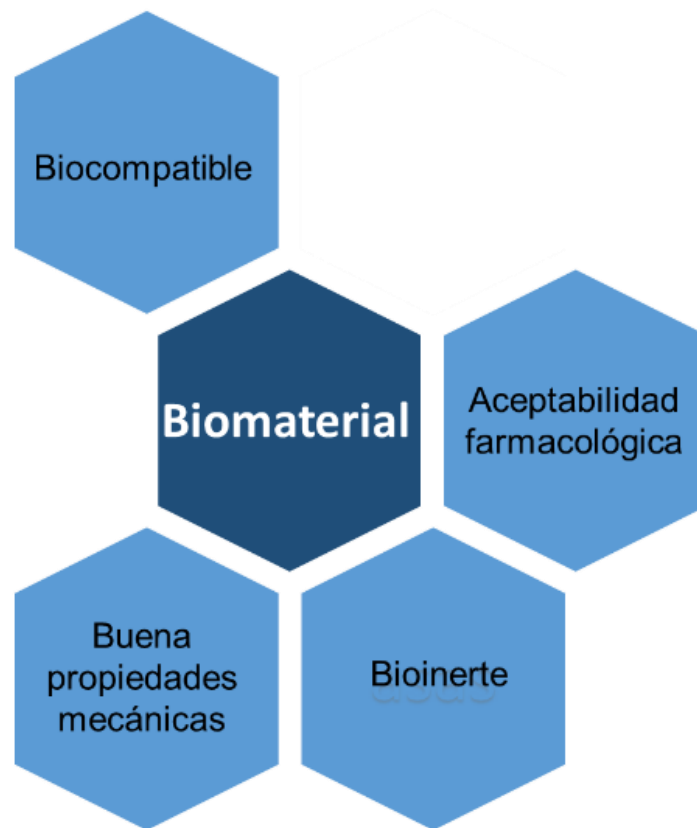
En el presente capítulo se introducen los temas más importantes relacionados a la investigación. Se describe la definición de un biomaterial, su importancia y sus características principales. De la misma manera, se destaca la importancia del titanio como biomaterial y se describe el aleado mecánico como técnica de síntesis de materiales.

## **1.1. Biomateriales.**

El término biomaterial se define como una sustancia que ha sido diseñada para tomar forma que, sola o como parte de un sistema complejo, se utiliza para dirigir, mediante el control de interacciones con componentes de sistemas vivos, el curso de cualquier procedimiento terapéutico o de diagnóstico. En la mayoría de los casos el término biomaterial es utilizado para clasificar a los materiales naturales o sintéticos que interactúan con tejidos vivos y fluidos biológicos. La finalidad de un biomaterial es reemplazar o ayudar una parte o una función en el cuerpo [1, 2].

En las últimas décadas, con los avances en medicina y procesos de materiales, un gran número de materiales biocompatibles han sido desarrollados con las propiedades ideales para diversas aplicaciones [3]. La mayoría de los biomateriales son utilizados en implantes ortopédicos, cuidados dentales, liberación de fármacos, implantación de tejido y aparatos cardiovasculares. Sin embargo, para que un material pueda ser utilizado en el cuerpo humano debe contar con algunas características (Fig. 1). Debe ser biocompatible, por lo que es esencial que el material utilizado no cause ningún efecto dañino a los tejidos u órganos. Para Williams [4], la biocompatibilidad se refiere a la habilidad de un material de desempeñarse adecuadamente con una respuesta inmune apropiada en una aplicación específica.

Además, un biomaterial debe tener aceptabilidad farmacológica, por lo que no debe ser tóxico, alergénico, inmunogénico, cancerígeno, etc., lo que significa que el implante no debe liberar sustancias tóxicas al cuerpo humano que puedan causar un daño sistémico al paciente [2, 5-7]. Asimismo, el biomaterial debe ser químicamente inerte y estable, lo cual sugiere que exista nula degradación a través del tiempo. Los biomateriales deben exhibir ciertas características como alta resistencia mecánica, resistencia a la fatiga, bajo módulo elástico, baja densidad y buena resistencia al desgaste [8]. Por lo tanto, la biocompatibilidad de un material va a depender de la compatibilidad del material utilizado, así como de su proceso ingenieril [2].



**Figura 1. Características de un biomaterial.**

### **1.1.1. Corrosión en biomateriales.**

La corrosión es el ataque destructivo a un material asociado a una reacción electroquímica, involucrando intercambio de cargas entre una zona anódica y una catódica. La diferencia de potencial creada entre el ánodo provoca una migración de electrones desde el ánodo hasta el cátodo, provocando la degradación o deterioro de un metal por reacción química o electroquímica en su entorno [9]. La corrosión juega un papel muy importante al momento del diseño y selección de metales y sus aleaciones para su uso como biomateriales. En un biomaterial que es propenso a la corrosión se ve afectada su integridad estructural, lo que trae consigo diversas consecuencias como aceleración a la fatiga, cambios de pH, disminución de oxígeno disuelto en el fluido sanguíneo y alteraciones en los componentes químicos del fluido, entre otros. Además, la liberación de pequeñas cantidades de iones provenientes del biometal puede producir reacciones alérgicas, tóxicas/citotóxicas o cancerígenas al cuerpo durante el proceso de corrosión, lo que puede inducir a la pérdida y falla del implante [10-12].

El proceso de corrosión se debe, entre otros, a los siguientes factores:

- Medio en que se encuentra el material.
- Potencial eléctrico.
- Concentración de oxígeno.
- Temperatura.

En biometales la corrosión se puede ver influenciada por dos factores principales: el ambiente (pH, temperatura y sales) y el agua presente debido a la naturaleza acuosa del medio. Un biomaterial puede desempeñarse adecuadamente en un ambiente relativamente normal (temperatura ambiente, pH neutro y sin contacto con humedad ni condiciones salinas); sin embargo, la integridad del biomaterial se ve afectada al ser puesto en contacto con fluidos corporales. La temperatura constante (37 °C), las altas concentraciones de iones (Tabla 1), el elevado contenido de agua (40-60 %) y el pH neutro (7.2-7.4) que presenta el cuerpo humano favorecen la corrosión del biomaterial. Además, la presión parcial interna



de oxígeno es aproximadamente un cuarto de la presión atmosférica. Si bien es menos reactivo en términos de oxidación, una menor concentración de oxígeno en realidad acelera la corrosión de los implantes metálicos, al ralentizar la formación de películas protectoras de óxido pasivo en las superficies metálicas una vez que un implante se rompe o se retira.

**Tabla 1. Concentraciones iónicas (mM) de plasma sanguíneo humano [2].**

<b>Ion</b>	<b>Fluido de tejido humano</b>	<b>Plasma sanguíneo humano</b>
Na <sup>+</sup>	142.0	142.0
HCO <sup>3-</sup>	4.2	27.0
K <sup>+</sup>	5.0	5.0
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.0	1.0
Mg <sup>2+</sup>	1.5	1.5
Cl <sup>-</sup>	147.8	103.0
Ca <sup>2+</sup>	2.5	2.5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.5	0.5

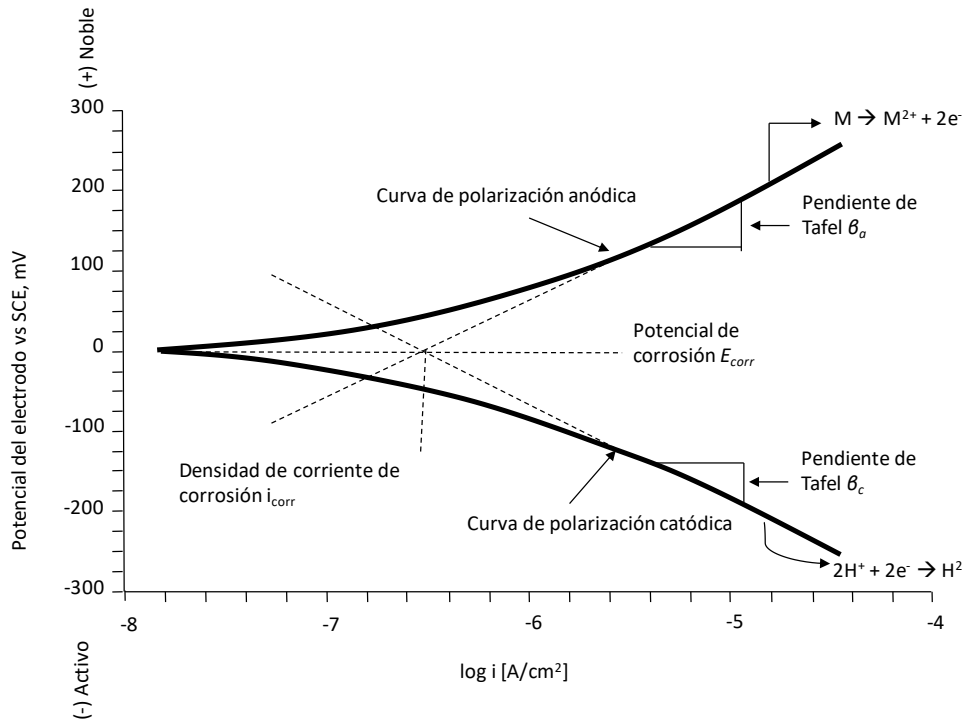
Idealmente, la resistencia a la corrosión debería ser tal que la liberación de iones metálicos de un biometal se minimice en las condiciones más extremas del cuerpo y permanezca en un nivel satisfactoriamente bajo durante un largo período de servicio (más de 30 años) en condiciones fisiológicas normales. Esto se puede lograr con la correcta selección de materiales biocompatibles y el diseño de aleaciones que minimicen la corrosión.

La técnica de extrapolación de Tafel proporciona una forma de determinar la velocidad de corrosión de una muestra metálica, la cual se puede expresar en unidades de velocidad de penetración (mm/año) o en unidades de velocidad de pérdida de masa (g/m<sup>2</sup> día). Para ello, el metal es sumergido en una solución acuosa, en donde adquiere una diferencia de potencial respecto al de equilibrio

( $\Delta E_{eq}$ ) debido a que se genera una interface entre el metal y la solución sólida, conocida como doble capa electroquímica formada por cargas positivas y negativas que crean un campo eléctrico. Al potencial fuera del equilibrio se le llama potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) o potencial mixto, donde está involucrado el potencial del metal que se oxida o se disuelve [13].

Con las gráficas de Tafel se puede determinar qué tipo de cinética controla la velocidad de la reacción electroquímica (control por activación o control por difusión). La técnica se aplica en un intervalo de potencial negativo a positivo alrededor del  $E_{corr}$ . La Fig. 2 ejemplifica el comportamiento y las partes principales que componen una gráfica de Tafel. La dirección positiva del potencial del electrodo de trabajo indica una condición de oxidación progresiva en dicho electrodo (curva de polarización anódica). La dirección negativa del potencial del electrodo de trabajo, a menudo llamada la dirección activa, está asociada con la reducción (curva de polarización catódica) y consecuentemente con los potenciales de corrosión de metales activos. Es recomendable que, en el eje de los potenciales, se indique el electrodo de referencia utilizado contra el cual se midieron los potenciales. Cuando el potencial es graficado contra el logaritmo de la densidad de corriente, sólo los valores absolutos de la densidad de corriente pueden ser graficados [14].

La Fig. 2 también muestra las pendientes de Tafel  $\beta_a$  y  $\beta_c$ , cuyas unidades son Volts por década, donde una década es un orden de magnitud de densidad de corriente. Los valores de las pendientes de Tafel pueden ser usadas en los datos de polarización lineal cuando se desea mayor precisión en las velocidades de corrosión. La densidad de corriente de corrosión es leída directamente desde una gráfica de Tafel sin la necesidad de calcular las pendientes de Tafel o usar la ecuación de Stern-Geary. La Fig. 2 muestra la extrapolación de las partes lineales de las curvas de polarización (anódica y catódica) para obtener la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ).



**Figura 2. Gráfica de Tafel y su estructura [15].**

## 1.2. Metales como biomateriales.

Los biomateriales se pueden clasificar en cuatro clases de acuerdo a su material de fabricación: materiales naturales, cerámicos, polímeros y metales y sus aleaciones [3]. Estos últimos son de los más importantes debido a que poseen muchas de las características ideales anteriormente mencionadas [16].

El uso de materiales metálicos para implantes médicos se remonta al siglo XIX. El desarrollo de implantes metálicos fue impulsado principalmente por las demandas de nuevos enfoques para la reparación ósea, típicamente la fijación interna de fracturas de huesos largos. El primer metal desarrollado específicamente para uso humano fue el “acero de vanadio Sherman”, que se utilizó para fabricar prótesis óseas, placas y tornillos. Sin embargo, casi ningún intento de implantar dispositivos metálicos tuvo éxito hasta que se implementó la técnica quirúrgica

aséptica de Lister en la década de 1860. Desde entonces, los materiales metálicos se han convertido en los más predominantes en la cirugía ortopédica [2, 7].

A pesar de la gran cantidad de metales y aleaciones que se pueden producir en la industria, sólo unos pocos son biocompatibles y pueden tener éxito a largo plazo como material de implante. Dentro de los biomateriales metálicos (biometales) se encuentran aquellos de acero inoxidable, aleaciones base cobalto, aleaciones base magnesio, así como titanio y sus aleaciones, las cuales presentan diferentes ventajas y desventajas (Tabla 2).

**Tabla 2. Comparación de diferentes biomateriales metálicos.**

<b>Material</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>	<b>Ref.</b>
Acero inoxidable	Bajo costo, alta disponibilidad, biocompatibilidad aceptable	Alto módulo elástico, baja resistencia a la corrosión, reacción alérgica	[17]
Aleaciones base cobalto	Buena resistencia al desgaste, a la corrosión y a la fatiga	Alto módulo elástico y precio elevado	[17]
Aleaciones base magnesio	Biocompatible, biodegradable, bajo módulo elástico	Baja resistencia a la corrosión y evolución de hidrógeno durante la degradación	[18]
Titanio y sus aleaciones	Biocompatible, alta resistencia a la corrosión y a la fatiga, bajo módulo elástico, ligero	Baja resistencia al desgaste	[19]

### **1.3. Titanio y aleaciones base titanio como biomateriales.**

El titanio es el noveno elemento más abundante en la Tierra y es encontrado naturalmente en forma mineral en rutilo, brookita y anatasa [20]. Actualmente, el 2 % del titanio es utilizado en aplicaciones médicas y su popularidad es debido a su

excelente combinación de propiedades mecánicas y biocompatibilidad en comparación con otros materiales metálicos (Tabla 3) [16, 21, 22].

**Tabla 3. Comparación de propiedades mecánicas de varios materiales con el hueso [3].**

<b>Material</b>	<b>Esfuerzo máximo (MPa)</b>	<b>Esfuerzo de cedencia (MPa)</b>	<b>Módulo elástico (GPa)</b>
Hueso cortical	70 – 150	30 – 70	15 – 30
Acero inoxidable	190 – 1350	190 – 690	200 – 210
Aleaciones base Co	655 – 1793	310 – 1586	210 – 253
Aleaciones base Ti	690 – 1100	585 – 1060	55 – 110

Los implantes metálicos han sido utilizados para aplicaciones biomédicas desde el siglo XIX, y desde entonces se han vuelto importantes en el campo de la medicina, siendo el titanio el material más importante (Fig. 3). Los metales poseen muchas propiedades que los hacen ideales para su uso biomédico. Su resistencia a la tensión es mejor que en polímeros y cerámicos. Además, son muy tenaces, hasta 20 veces más que los cerámicos, y poseen una resistencia a la fatiga razonable. El módulo elástico de algunos metales comparados con materiales cerámicos, es más similar al del hueso humano. Sin embargo, la corrosión puede representar un problema severo, es por ello que se debe hacer una selección adecuada y minuciosa de los materiales para evitar reacciones indeseables por efecto de la corrosión. Una de las ventajas de los metales es que pueden alearse con la finalidad de cambiar y mejorar sus propiedades de acuerdo a los requerimientos necesarios. De igual manera, la biocompatibilidad puede mejorar gracias a diferentes elementos aleantes [21].



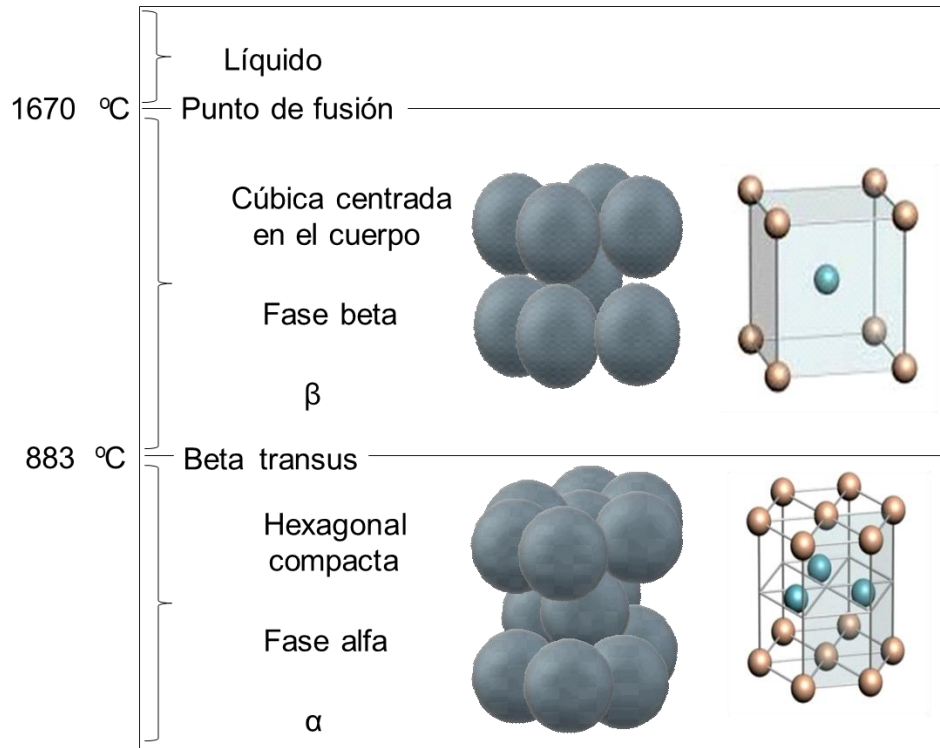
**Figura 3. Ejemplo de uso de titanio como implante.**

### **1.3.1. Propiedades estructurales del titanio.**

El titanio muestra diferentes características que lo distinguen de otros metales, razón por lo cual es ampliamente utilizado en aplicaciones biomédicas debido a la posibilidad de modificar sus propiedades al variar la composición de sus elementos aleantes.

A 883 °C, el titanio sufre una transformación alotrópica de una estructura hexagonal compacta (hcp, por sus siglas en inglés) llamada fase alfa ( $\alpha$ ) a una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc, por sus siglas en inglés) denominada fase beta ( $\beta$ ) (Fig. 4). Esta transformación ofrece la posibilidad de obtener aleaciones con microestructuras  $\alpha$ ,  $\beta$  o una mezcla de  $\alpha/\beta$  y, al igual que en los

aceros, existe la posibilidad de utilizar tratamientos térmicos para extender la gama de fases que pueden ser formadas [23].



**Figura 4. Formas alotrópicas del titanio [24].**

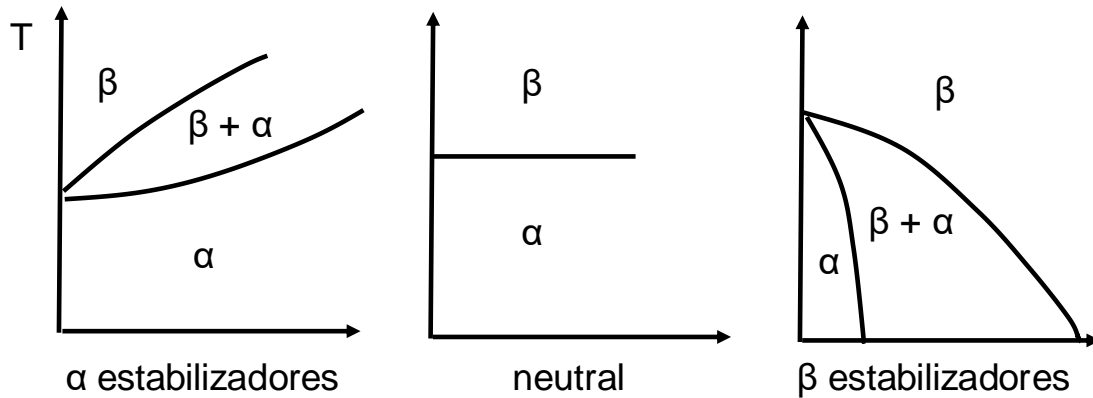
El titanio es un metal de transición con una capa incompleta en su estructura electrónica, lo cual permite formar soluciones sólidas con la mayoría de los elementos sustitutivos que tienen un factor de tamaño dentro de  $\pm 20\%$  [23]. Además, el titanio y sus aleaciones reaccionan con todos los elementos intersticiales, incluidos el oxígeno, el nitrógeno y el hidrógeno en un amplio rango de temperaturas; la solubilidad de estos elementos intersticiales puede ser significativa. Por ejemplo, el titanio puede disolver hasta un 14.25 % de O a 600 °C y un 7.6 % de N a 1083 °C, lo que rara vez ocurre con los otros metales. En consecuencia, la película de óxido se disuelve en la matriz de titanio que se encuentra debajo a medida que aumenta la temperatura [23].

### 1.3.2. Clasificación de las aleaciones de titanio.

En general, las aleaciones de titanio se denominan por la habilidad de los elementos de estabilizar la fase  $\alpha$  o la fase  $\beta$ , en donde la temperatura de transformación de fase del titanio puro está influenciada por los elementos aleantes [25]. Este comportamiento, a su vez, está relacionado con el número de electrones de enlace, es decir, el número de grupo del elemento en cuestión. Los elementos de aleación con relaciones electrón/átomo  $< 4$  estabilizan la fase  $\alpha$  (como Al, C y O), los elementos con una relación de 4 son neutrales, mientras que los elementos con relaciones  $> 4$  son estabilizadores  $\beta$  (como Mo, Ta, Nb y V) [23]. Los  $\alpha$  estabilizadores se disuelven preferentemente en la fase  $\alpha$  e incrementan la temperatura de transición  $\beta/\alpha$ , mientras que los  $\beta$  estabilizadores reducen la temperatura de transición (Fig. 5). Al adaptar el tipo y la cantidad de elementos de aleación, la fase  $\beta$  se puede retener a temperatura ambiente [26].

Las aleaciones de titanio se pueden clasificar en cinco categorías:  $\alpha$ , casi  $\alpha$ ,  $\alpha + \beta$ , casi  $\beta$  y  $\beta$ . Casi  $\alpha$  y  $\alpha$  tienen propiedades muy similares. Sin embargo, cerca de  $\alpha$  contiene una cantidad mínima de fase  $\beta$  (menos de 5 %vol.), ambas tienen una excelente resistencia a la corrosión, buena soldabilidad y alto esfuerzo de cedencia, pero su resistencia mecánica es muy baja a temperatura ambiente, la cual no puede mejorarse con tratamientos térmicos debido a que la estructura hcp es la más estable [27]. El titanio comercial puro (Ti) pertenece a esta categoría y fue de los primeros materiales en ser utilizados en la industria biomédica.





**Figura 5. Comportamiento de  $\alpha$  y  $\beta$  estabilizadores en la temperatura de transición de la fase  $\beta$  del titanio [28].**

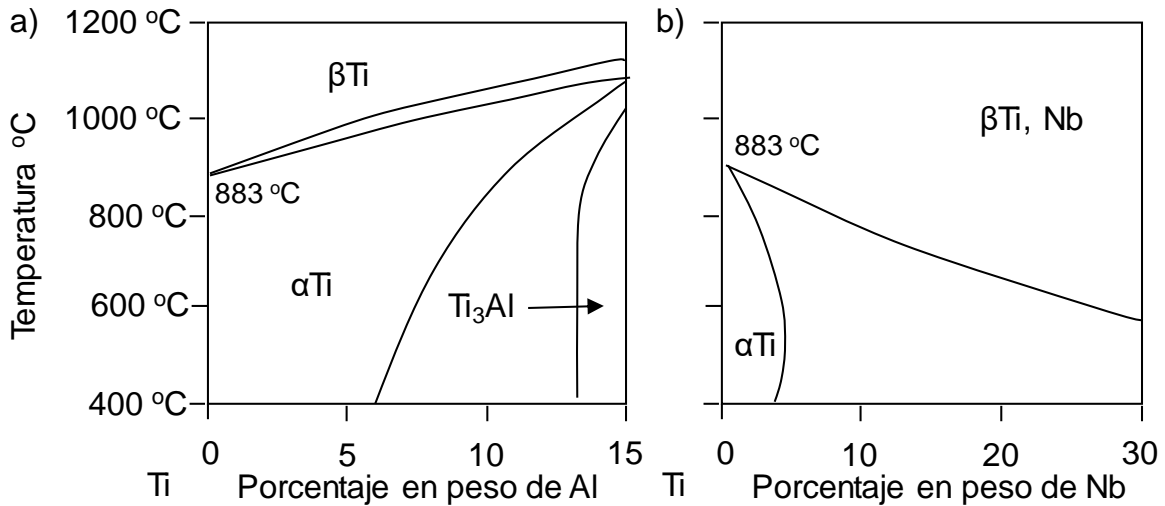
Las aleaciones  $\alpha + \beta$  tienen una fracción de la fase beta mayor (5-30 %vol.) y poseen una fracción de entre 5-30 %vol. de  $\beta$ -estabilizadores. Una de sus características es que pueden ser tratadas térmicamente, lo que permite optimizar sus propiedades mecánicas. De igual manera, sus propiedades dependen de la fracción de ambas fases y estas, a su vez, dependen de los elementos aleantes, temperatura de tratamiento térmico y velocidad de enfriamiento [29-31]. Estas aleaciones ( $\alpha + \beta$ ) tienen mayor resistencia mecánica y, además, mantienen buena resistencia a la corrosión con una rápida osteointegración al cuerpo humano gracias a la rápida formación de una capa de  $Ti_2O/OH$  en la superficie de los huesos. Algunos ejemplos de estas aleaciones son: Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb y Ti-5Al-2.5Fe.

Las aleaciones tipo  $\beta$  contienen mayores cantidades de  $\beta$ -estabilizadores y menores cantidades de  $\alpha$ -estabilizadores, pueden ser tratadas térmicamente o mediante envejecimiento con la finalidad de aumentar su resistencia mecánica debido a la fina precipitación de la fase  $\alpha$  [32]. Asimismo, presentan un menor módulo elástico y una mayor resistencia a la corrosión comparada con las aleaciones  $\alpha + \beta$ . Sin embargo, tienden a deformarse por mecanismos de movimiento de dislocaciones, además de que los elementos que estabilizan la fase  $\beta$  son escasos, por lo que tienen un costo mayor [27].

### 1.3.3. Aleación Ti-6Al-7Nb.

Actualmente la aleación Ti-6Al-4V es ampliamente utilizada en implantes biomédicos [33]. Sin embargo, nuevos estudios han demostrado que esta aleación libera iones de vanadio. Los ensayos en animales muestran que las exposiciones orales o por inhalación de vanadio y compuestos de vanadio tienen efectos tóxicos [34], dando como resultado la formación de cáncer y diversos efectos adversos sobre el sistema respiratorio, parámetros sanguíneos, hígado, sistema neurológico y otros órganos [35, 36]. La aleación Ti-6Al-7Nb (perteneciente al grupo de las aleaciones  $\alpha + \beta$ ) es uno de los materiales de nueva generación para potencialmente reemplazar el uso de vanadio en su estructura química y ser aplicada en implantes biomédicos [37]. Al sustituir el V por el Nb (el Nb puede presentarse en concentraciones de hasta 7 veces mayores que el V [38]) se puede llegar a incrementar la resistencia mecánica y a la corrosión, obteniendo como resultado una mejor biotolerancia que la aleación Ti-6Al-4V [39-41].

En su estado de equilibrio y a temperatura ambiente, la aleación Ti-6Al-7Nb posee una microestructura conformada de policristales compuestos principalmente por la fase  $\alpha$ , la cual es estabilizada con aluminio. La fase  $\alpha$  coexiste con la fase  $\beta$  en un 5-30 % y se logra estabilizar con el niobio [39]. Como se puede observar en Fig. 6, de acuerdo al diagrama de fases binario Ti-Al, a una concentración en peso de 0-6 % de Al, este se encuentra en solución sólida en la fase  $\alpha$  mostrándose estable hasta una temperatura mayor a los 883 °C, dependiendo de la concentración de Al (Fig. 6a). Por otro lado, de acuerdo al diagrama de fases binario Ti-Nb (Fig. 6b), el uso de Nb en concentración en peso de 7 %, provoca que parte del Nb se encuentre en solución sólida con la fase  $\beta$ , pero también se encuentre en coexistencia con Nb libre.

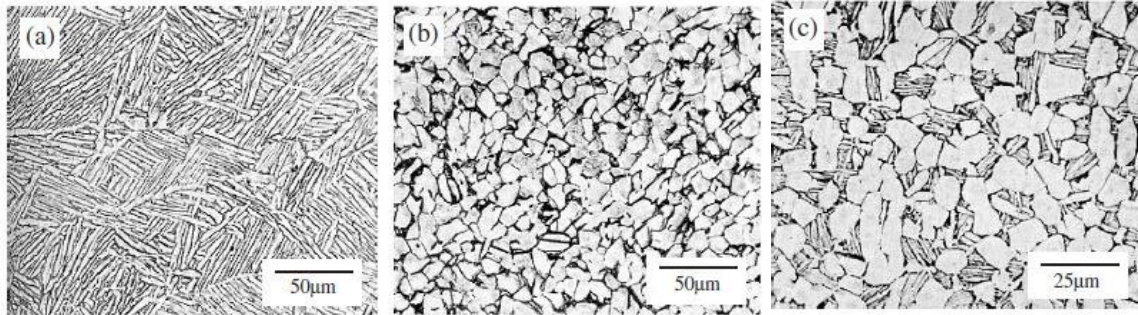


**Figura 6. Segmento del diagrama de fases de titanio con: a) Al y b) Nb.**

Las propiedades mecánicas de la aleación Ti-6Al-7Nb dependen fuertemente de la morfología y las fracciones del volumen de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  [29-31, 39, 42]. La forma de incrementar estas propiedades dependerá en gran medida del método de síntesis, elementos aleantes, temperatura de tratamiento térmico y velocidad de enfriamiento. Se pueden formar 3 distintas microestructuras (Fig. 7):

- Laminar.
- Equiaxial.
- Bimodal.

Con la microestructura laminar se obtiene una mejor tenacidad a la fractura, pero menor resistencia y ductilidad, mientras que una microestructura equiaxial provee alta resistencia y ductilidad y relativa baja tenacidad a la fractura. Además, la microestructura bimodal desempeña una mejor respuesta a la fatiga de alto ciclo seguida de la microestructura equiaxial y laminar; sin embargo, microestructuras más finas resultan en un mejor desempeño [3, 43].



**Figura 7. Microestructuras posibles en la aleación Ti-6Al-7Nb; a) laminar, b) equiaxial y c) bimodal [43].**

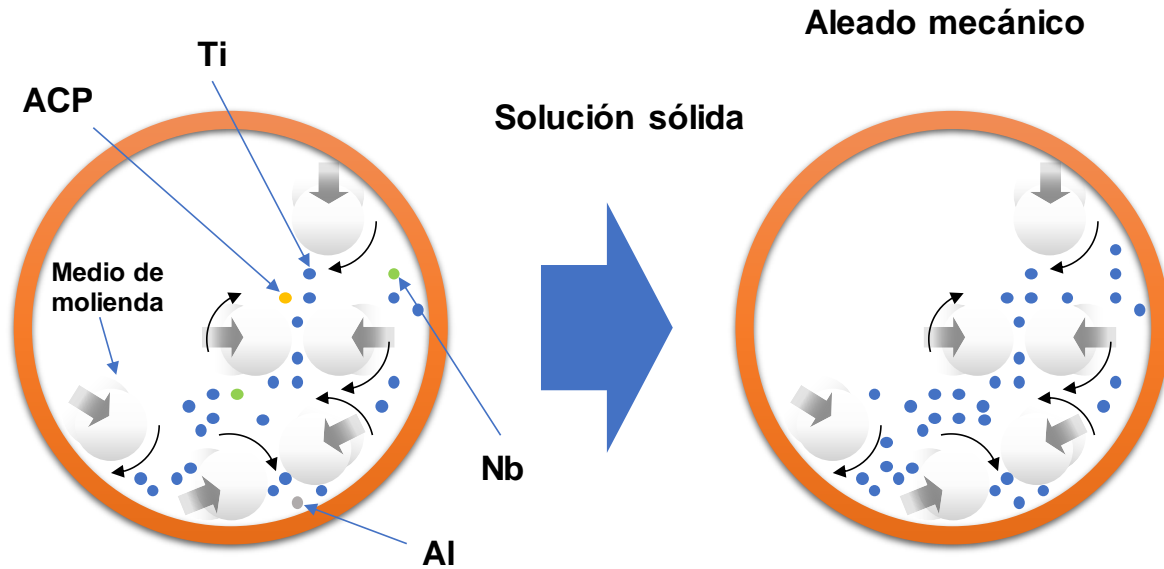
La aleación Ti-6Al-7Nb ha sido sintetizada por diferentes métodos, uno de ellos es por manufactura aditiva [22, 44, 45]. Sin embargo, las técnicas de metalurgia de polvos ofrecen una alternativa eficiente y económica. Varios investigadores han logrado fabricar aleaciones similares por esta técnica [37, 46-49]. Uno de los trabajos más importantes pertenece a Bolzoni y colaboradores, en donde a partir de polvo elemental de titanio y polvo previamente aleado de niobio:aluminio:titanio sintetizaron mediante metalurgia de polvos la aleación Ti-6Al-7Nb [41]. Para ello disminuyeron el tamaño de partícula, ajustaron la composición, compactaron y sinterizaron a temperaturas de entre 900 °C y 1400 °C, logrando así obtener la aleación deseada mediante difusión. Estos investigadores concluyeron que se necesita una temperatura de al menos 1200 °C para asegurar una distribución homogénea de los elementos aleantes [49]. Posteriormente, ellos trabajaron con la misma aleación con temperaturas de sinterización entre 1200 °C y 1350 °C durante 1 h; la aleación se analizó estructural y mecánicamente, demostrando que la porosidad, dureza, esfuerzo máximo, esfuerzo de cedencia y módulo elástico son dependientes de la temperatura del sinterización. Las mejores propiedades fueron obtenidas cuando sinterizaron la aleación a 1300 °C [37].

#### **1.4. Aleado mecánico.**

El aleado mecánico (AM) es una técnica de procesamiento de polvos que permite la producción de materiales homogéneos a partir de polvos elementales o mezclas. Este proceso fue desarrollado a finales de 1960 para producir superaleaciones a base de níquel y hierro reforzadas con la dispersión de óxido [50]. Sin embargo, la técnica ha sido explotada ampliamente para producir una gran variedad de materiales estables y metaestables, fases cuasicristalinas, intermedias y amorfas [51, 52].

Dos diferentes términos son comúnmente usados para describir el procesamiento de partículas de polvo en molinos de alta energía. El proceso de molienda mecánica (MM) utiliza polvos de composición uniforme que son molidos a alta energía, y no existe transferencia de material para su homogeneización, habiendo solamente un cambio en el tamaño de partícula. Por otro lado, el aleado mecánico describe el proceso en que mezclas de polvos son molidos juntos produciendo una solución sólida, un intermetálico o una fase amorfa, obteniendo una aleación homogénea. Esta técnica permite la síntesis de nuevas fases, así como nuevos materiales o el mejoramiento de propiedades mecánicas [52, 53].

El proceso de aleado mecánico (Fig. 8) comienza con la mezcla de los polvos en la proporción deseada, los cuales son depositados en un vial junto con un medio de molienda (comúnmente bolas de acero). El proceso conlleva ciclos de soldadura, fractura y re-soldadura de las partículas de polvo, lo cual permite una buena interdifusión de los elementos, por lo que el balance entre la fractura y soldadura es importante.



**Figura 8. Proceso esquemático de síntesis de una aleación Ti-Al-Nb por aleado mecánico.**

Para evitar la aglomeración de las partículas ocasionada por la soldadura en frío, se adiciona un agente de control de proceso (ACP). Los ACPs son aditivos superficiales que controlan los ciclos de soldadura en frío y fractura, permitiendo la interdifusión de los elementos [52]. Los ACPs pueden ser sólidos, líquidos o gases, orgánicos e inorgánicos. Algunos de los ACPs más utilizados son el ácido esteárico (Ae.) y el metanol (Met.), los cuales tienen puntos de fusión y ebullición relativamente bajos, lo que permite su descomposición en H, O, y C durante el proceso de AM. Sin embargo, estos elementos pueden influir en cambios de fase durante el proceso de aleado y subsecuentemente durante tratamientos térmicos. Por esta razón, se ha optado por utilizar ACPs inorgánicos, y según algunos estudios el uso de NaCl como ACP es prometedor [52, 54]. Durante el proceso de AM, el tamaño de partícula disminuye continuamente a través del tiempo y, como consecuencia, los polvos procesados pueden alcanzar un tamaño nanométrico [52, 55].

### 1.4.1. Tipos de molinos.

Existen diferentes tipos de molinos de alta energía que son utilizados para procesos de aleado mecánico, los cuales se diferencian en su diseño, capacidad y eficiencia. Sin embargo, uno de los más utilizados a nivel de investigación es el molino SPEX (Fig. 9), cuya principal característica es su movimiento en forma de 8 a una velocidad de 1200 rpm y una amplitud de hasta 5 cm. En estos molinos, el medio de molienda puede alcanzar velocidades de hasta 5 m/s, gracias a ello son considerados molinos de alta energía.

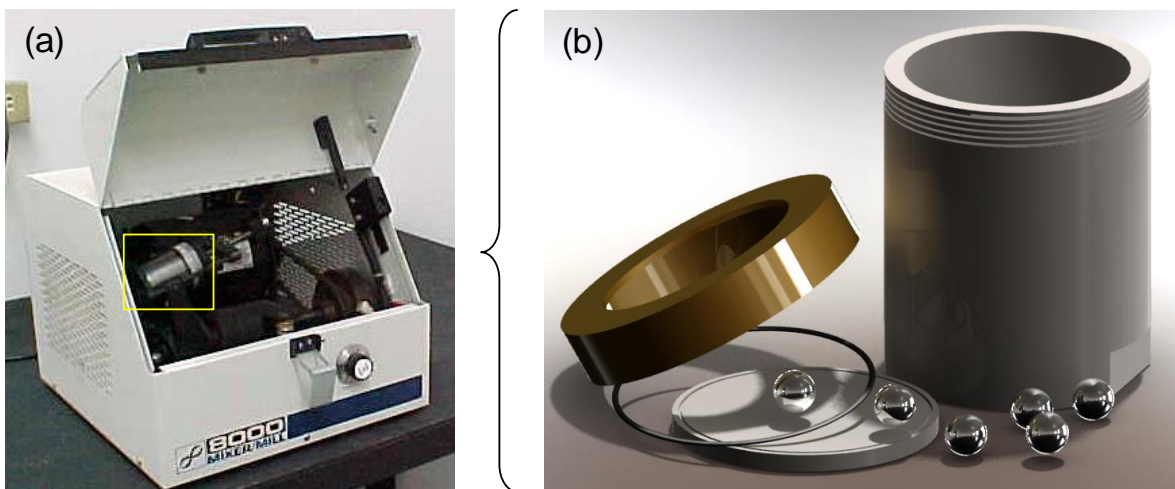
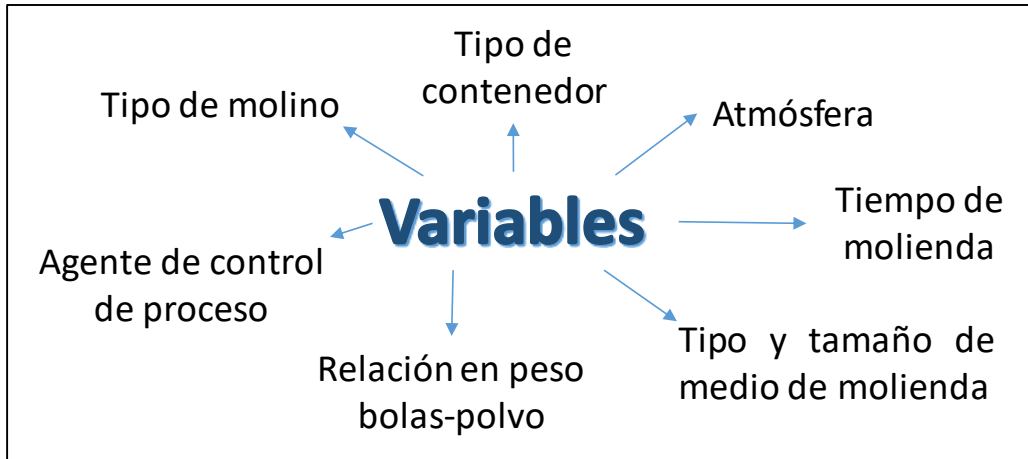


Figura 9. Molino SPEX de alta energía. a) Molino y b) Vial y medio de molienda.

### 1.4.2. Variables de proceso.

El proceso de aleado mecánico involucra algunas variables que deben ser tomadas en cuenta para optimizar el proceso, las cuales se encuentran representadas en la Fig. 10.



**Figura 10. Variables de proceso de aleado mecánico.**

Estas variables de proceso no son completamente independientes. Por ejemplo, el tiempo óptimo de molienda depende del tipo de molino, del tamaño del medio de molienda y de la relación en peso bolas-polvo, entre otros. El material utilizado como contenedor de molienda es importante debido a que el impacto en sus paredes puede llegar a desprender material e incorporarlo en los polvos, provocando de esta manera una contaminación y alterando la composición de los polvos deseados.

El tiempo de molienda es uno de los parámetros más importantes. Normalmente este tiempo es determinado para tener un estado estable entre fractura y soldadura en frío para facilitar el aleado. El tiempo ideal depende de cada sistema de polvos.

El tamaño, peso y composición del medio de molienda también tienen un efecto en la eficiencia del aleado. Acero endurecido, acero para herramientas, acero cromado endurecido, acero templado y acero inoxidable son algunos de los materiales más utilizados como medios de molienda. La densidad del medio de molienda debe ser lo suficientemente alta como para crear la suficiente fuerza de impacto sobre el polvo para producir la aleación. A mayor tamaño y densidad, mayor energía cinética adquirida y por lo tanto mayor energía transferida a los polvos [52].

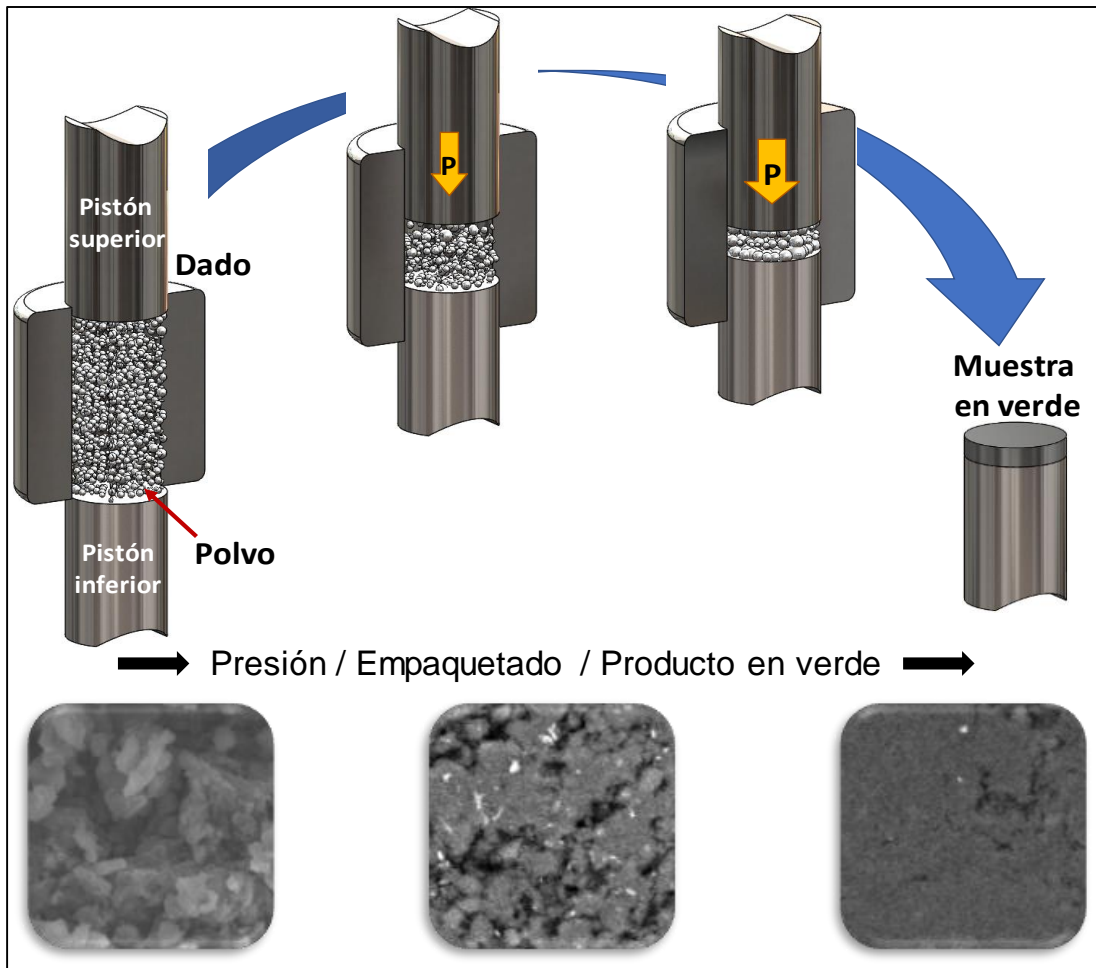


La relación en peso entre bolas y polvos es otra variable importante en el proceso de molienda. Este tiene un efecto significativo en el tiempo requerido para alcanzar una fase particular, a mayor relación en peso entre bolas y polvos, menor el tiempo requerido, debido a una mayor energía transferida hacia los polvos. Además, a mayor energía, mayor temperatura y por lo tanto mayor energía cinética durante el aleado. Sin embargo, este aumento en la temperatura podría modificar la constitución de los polvos. Ha sido demostrado que a mayor relación en peso bolas-polvos se obtiene una disminución en el tamaño de cristalita en un menor tiempo; sin embargo, la cantidad de polvo sintetizado es baja.

El proceso de AM normalmente se lleva a cabo al vacío o en una atmósfera inerte para prevenir/minimizar la oxidación y/o contaminación del polvo molido. El efecto principal de la atmósfera de molienda está en la naturaleza y extensión de la contaminación del polvo. Por lo tanto, los polvos se muelen generalmente en recipientes que han sido evacuados o llenados con un gas inerte como helio o argón, siendo este el gas más utilizado [52].

### **1.5. Sinterización.**

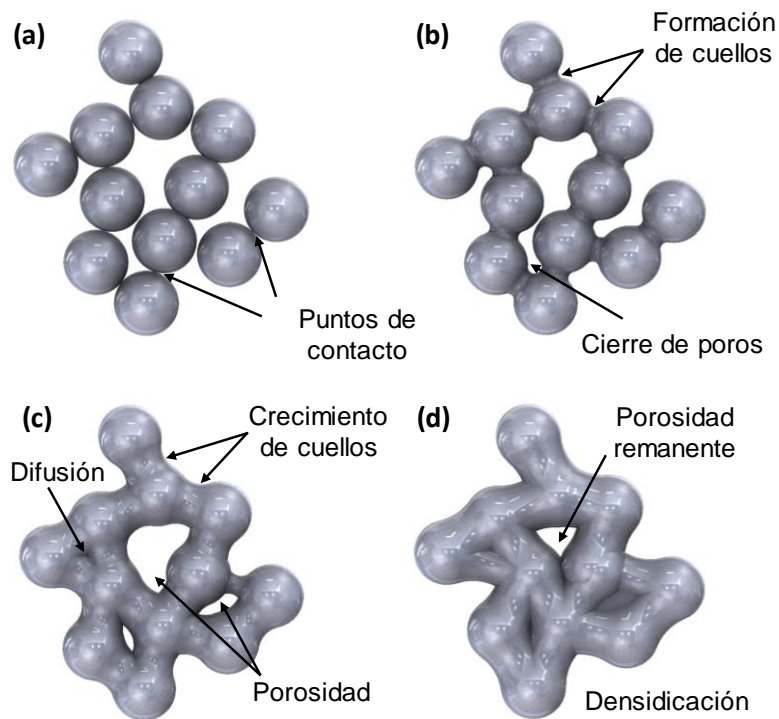
El proceso de consolidación comienza con la formación de “productos en verde” en donde se permite aumentar el contacto entre partículas, mejorando así el empaquetamiento y disminuyendo la porosidad y, por consiguiente, pasando de un polvo a una muestra con integridad estructural. Para lograr este propósito, se aplica presión con el fin de incrementar el contacto entre las partículas (Fig. 11) [56].



**Figura 11. Proceso de compactación.**

Una vez que se compactan los polvos, se lleva a cabo el proceso de sinterización, el cual consiste en un tratamiento térmico aplicado a polvos compactados para mejorar su integridad estructural, asegurando el contacto entre partículas. El proceso de sinterización se lleva a cabo a una temperatura por debajo del punto de fusión ( $T_{sinterización} = 0.8T_{fusión}$ ), produciendo un proceso de difusión de cuellos y densificación del material, logrando eliminar la mayor parte de la porosidad encontrada en el producto en verde [56]. La sinterización se utiliza para transformar el polvo compactado en una muestra consolidada, lo cual se produce por difusión, y ayuda a reducir la porosidad y engrosar los polvos [57]. El material resultante tiene propiedades mecánicas mejoradas y en la mayoría de los casos son comparables

o superiores a los materiales producidos por fundición [58]. El proceso de sinterización se encuentra representado en la Fig. 12, en donde en términos generales la primera etapa corresponde a la unión entre partículas, luego existe una formación de cuellos, los cuales crecen y mediante transporte de masa se promueve la difusión y a su vez la densificación del material. Estos fenómenos de transporte se encargan de la mayor parte de la porosidad, pero siempre quedan poros entre las partículas sinterizadas.



**Figura 12. Etapas del proceso de sinterización [56].**

## **1.6. Justificación.**

Actualmente uno de los materiales más utilizados en la industria biomédica es la aleación Ti-6Al-4V, la cual es utilizada en prótesis ortopédicas e implantes dentales. Sin embargo, el vanadio posee un comportamiento tóxico y debido a esto, la aleación Ti-6Al-7Nb se ha estudiado últimamente, presentando una excelente biocompatibilidad y mejores propiedades mecánicas. Hasta la fecha, la aleación Ti-6Al-7Nb ha sido obtenida mediante metalurgia de polvos, prensado en caliente e inyección metálica. Sin embargo, la obtención de esta aleación mediante aleado mecánico combinado con sinterización convencional aún se encuentra en investigación. Con la combinación de estas técnicas de procesamiento, en este trabajo de investigación se pretende estabilizar la fase  $\alpha$  y  $\beta$  del titanio, con el fin de obtener propiedades mecánicas mejoradas.

## **1.7. Hipótesis.**

Las propiedades mecánicas de la aleación Ti-6Al-7Nb podrán ser mejoradas mediante la síntesis por aleado mecánico y sinterización convencional, al aplicar las condiciones óptimas de procesamiento.

## **1.8. Objetivo general.**

Sintetizar la aleación Ti-6Al-7Nb mediante aleado mecánico y sinterización convencional, estudiando las condiciones óptimas para mejorar sus propiedades mecánicas.

### **1.8.1. Objetivos específicos.**

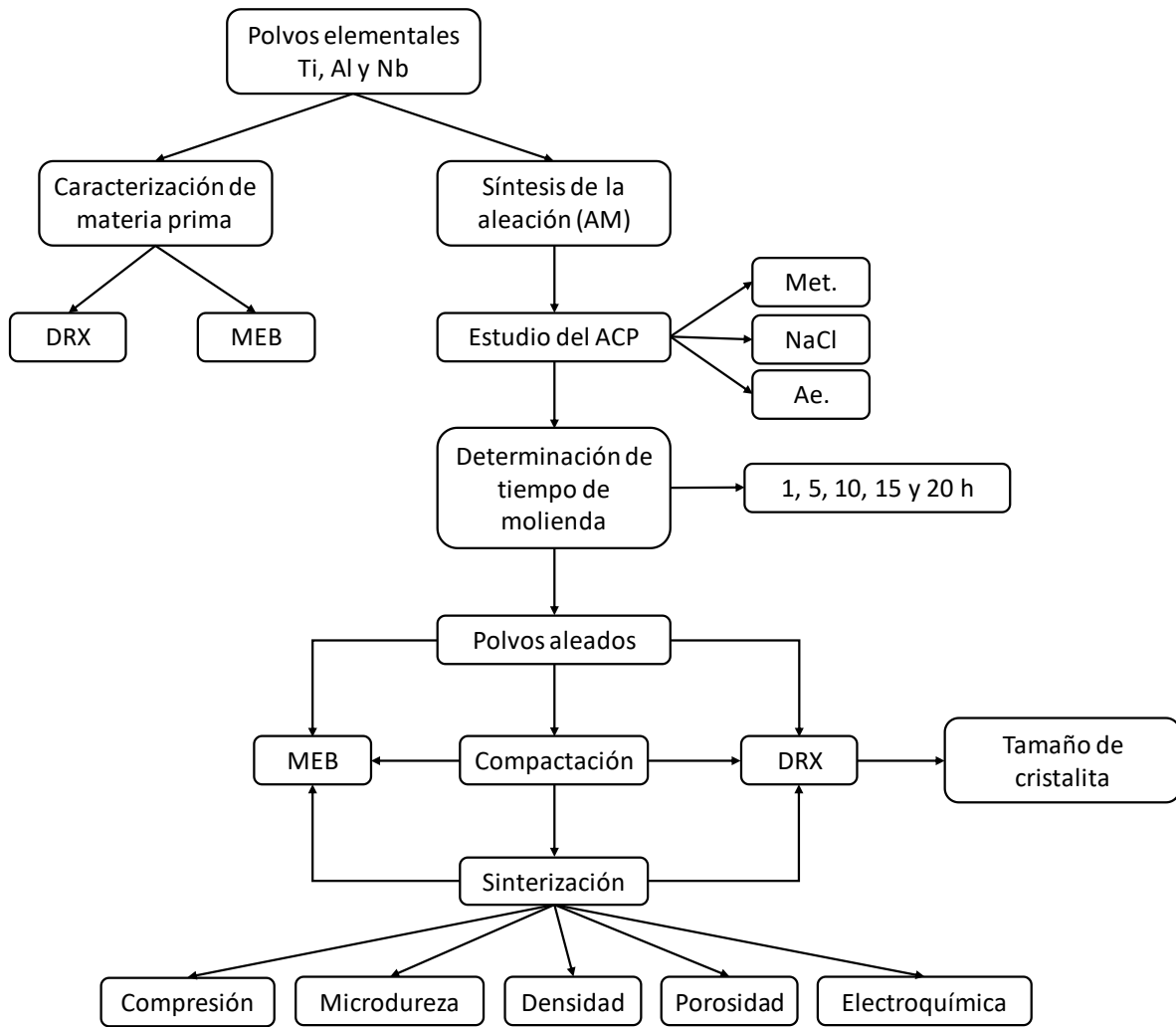
1. Procesar polvos de Ti, Al y Nb mediante aleado mecánico para obtener la aleación Ti-6Al-7Nb.
2. Compactar en frío los polvos aleados y sinterizarlos de forma convencional.
3. Estudiar la estructura y microestructura de la aleación mediante diferentes técnicas de caracterización (DRX y MEB).
4. Evaluar las propiedades mecánicas de la aleación mediante ensayos de compresión y microdureza.
5. Evaluar la velocidad de corrosión de la aleación mediante la técnica electroquímica por polarización cíclica, sometiéndose a una solución de fluido corporal simulado (SBF).

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En el presente capítulo se describe la metodología utilizada para la síntesis y análisis de los productos deseados.

Para el desarrollo de esta investigación, se utilizaron polvos de Ti, Al y Nb con 99.5, 99.5 y 99.8 % de pureza y un malla 325, respectivamente. Los polvos fueron adquiridos de la casa comercial Alfa Aesar.

La Fig. 13 resume los pasos de la síntesis y caracterización de la aleación Ti-6Al-7Nb. Se comenzó con la caracterización de la materia prima mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), con el fin de conocer su morfología, tamaño de partícula y composición elemental de manera semicuantitativa utilizando señales de electrones secundarios (SE, por sus siglas en inglés), electrones retrodispersados (BSE, por sus siglas en inglés) y espectroscopía por difracción de electrones (EDS, por sus siglas en inglés). Además, mediante difracción de rayos X (DRX) se obtuvo el patrón de difracción de cada uno de los polvos. La DRX permitió comparar los polvos elementales (materia prima) con los polvos aleados. Una vez caracterizada la materia prima, se inició la síntesis de la aleación. Para esto, se hizo uso de la técnica de aleado mecánico (AM) utilizando un molino de alta energía (SPEX). El proceso de AM fue desarrollado con distintos tipos de agente de control del proceso (ACP), para determinar su efectividad. Además, los polvos fueron molidos bajo las mismas condiciones y analizados a distintos tiempos de molienda, con la finalidad de obtener el tiempo adecuado para producir la aleación. Los polvos aleados se caracterizaron por MEB y DRX, en donde se determinó su morfología, tamaño de cristalita y se estudió si los elementos se encontraban en solución sólida. Luego, los polvos obtenidos fueron compactados mediante prensa uniaxial y sinterizados mediante sinterización convencional. Finalmente, los polvos obtenidos fueron caracterizados mediante MEB, DRX, microdureza, ensayos de compresión y velocidad de corrosión mediante la técnica electroquímica por polarización cíclica.



**Figura 13. Esquema general de trabajo.**

## 2.1. Síntesis de la aleación Ti-6Al-7Nb.

Para llevar a cabo la síntesis de la aleación Ti-6Al-7Nb, los polvos fueron aleados mediante aleado mecánico, luego se realizó un estudio de ACP para después determinar el tiempo ideal de molienda. Acto seguido se formaron los productos en verde y estos fueron sinterizados. La metodología implementada para la síntesis de la aleación Ti-6Al-7Nb se encuentra descrita con mayor detalle en las secciones 2.1.1 a la 2.1.5.

### 2.1.1. Aleado mecánico.

Para la síntesis de la aleación Ti-6Al-7Nb se utilizó un molino de alta energía SPEX 8000M. La mezcla de polvos fue introducida en un vial de acero D2 endurecido, a la cual se le agregó el medio de molienda (bolas de acero de 11 y 13 mm de diámetro). La relación en peso de bolas-polvo fue de 5:1.

Para reducir la contaminación de hierro (Fe), se realizó un previo recubrimiento de las paredes del vial y el medio de molienda. Para ello se pesaron 2 g de Ti, el cual se molió durante 2 h. Una vez completado el recubrimiento, se realizó la formulación nominal de la aleación, como puede verse en la Tabla 4. Los polvos elementales fueron mezclados en el molino SPEX sin medio de molienda con la finalidad de compararlos con un producto aleado. En todas las moliendas los viales fueron llenados con gas Ar para crear un ambiente inerte y evitar contaminaciones producidas por gases reactivos.

**Tabla 4. Formulación de la aleación Ti-6Al-7Nb.**

<b>Elemento</b>	<b>% en peso</b>	<b>Masa (g)</b>
Titanio	87	6.96
Aluminio	6	0.48
Niobio	7	0.56
Total	100	8.00

### 2.1.2. Estudio del agente de control de proceso.

Con el fin de evitar la excesiva aglomeración de los polvos durante el proceso de AM, se probaron y evaluaron tres distintos tipos de ACP: NaCl, Ae. y Met. Cada ACP fue agregado (por separado) a la formulación mostrada en la Tabla 4. Para



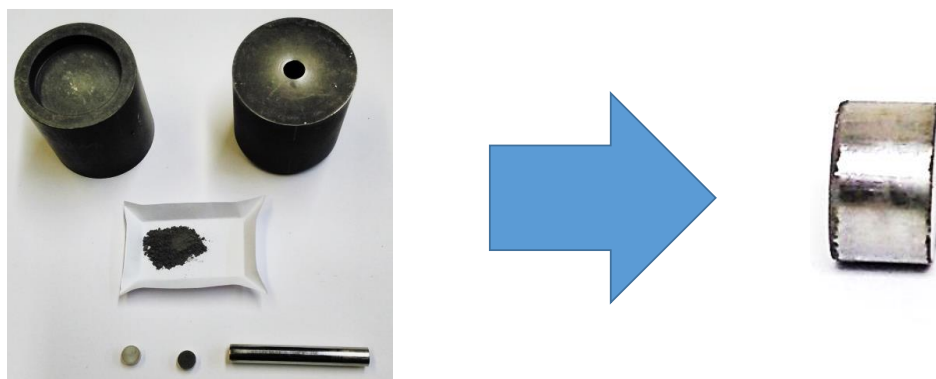
este propósito, se utilizó una concentración de 2 % en peso (0.163 g) de ACP y un tiempo de molienda estándar de 10 h.

### **2.1.3. Determinación del tiempo de molienda.**

Una vez seleccionado el ACP, se estudió el efecto del tiempo de molienda con la finalidad de conocer el tiempo óptimo para obtener la aleación. Para ello, se utilizaron tiempos de: 1, 5, 10, 15 y 20 h. Cabe mencionar que el aleado mecánico fue desarrollado con ciclos de 1 h de molienda y 30 min de reposo, con el fin de evitar el sobrecalentamiento del molino y de los polvos.

### **2.1.4. Consolidación en frío.**

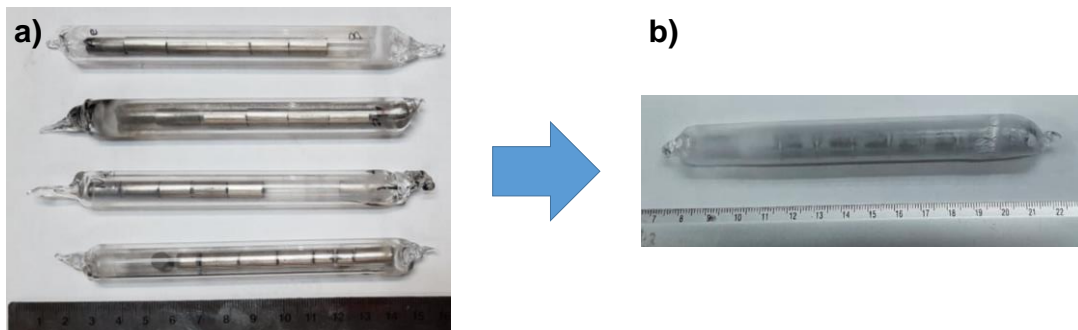
Los polvos aleados, siendo estos los formulados con NaCl y Ae. durante 15 h de aleado, fueron sujetos a un proceso de consolidación en frío para obtener pastillas de 6 mm de diámetro y altura de 12 mm. Para esto, se utilizó un dado y punzones de acero endurecido (D2) y se aplicó una presión de 40 MPa con una prensa uniaxial genérica (Fig. 14).



**Figura 14. Consolidación en frío de muestras.**

### 2.1.5. Sinterización.

Las piezas en verde fueron colocadas dentro de ámpulas de cuarzo selladas al vacío (Fig. 15) para luego ser sinterizadas en un horno CABOLITE. Las piezas fueron sometidas a una temperatura de 1200 y 1300 °C durante 2 h con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, dejándose enfriar hasta llegar a temperatura ambiente.



**Figura 15. Ámpulas de cuarzo al vacío. a) Pastillas en verde; b) Pastillas sinterizadas.**

### 2.2. Preparación metalográfica.

Con la finalidad de poder realizar análisis posteriores, las muestras en verde fueron montadas en resina epóxica, dejándolas curar por 12 h. Por otro lado, las muestras sinterizadas fueron montadas en bakelita azul, para ello se utilizó una embriquetadora Leco PR-25. Acto seguido las muestras fueron pulidas hasta acabado espejo, para ello se utilizó papel abrasivo de carburo de silicio grados 180, 320, 600, 1200 y 2000, y se finalizó con un pulido en paño y una solución de alúmina con un tamaño de partícula de 1  $\mu\text{m}$  (Fig. 16).



**Figura 16. Muestras montadas en resina y bakelita.**

### **2.3. Microscopía electrónica de barrido.**

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido Hitachi SU3500 operado a 15 kV. Se empleó una señal de electrones retrodispersados (BSE) para identificar diferencias en la composición, de acuerdo a la variación del número atómico de los elementos. De igual forma, se usó una señal de electrones secundarios (SE) para obtener información topográfica. Además, la técnica de espectroscopía de energía dispersiva (EDS) permitió un análisis semicuantitativo de la composición elemental. Los polvos (materia prima y polvos aleados) fueron montados directamente sobre una cinta de cobre para generar contacto a tierra. Por otro lado, las muestras en verde y las muestras sinterizadas fueron analizadas después de una preparación metalográfica.

### **2.4. Difracción de rayos X.**

Un difractómetro PANalytical X'Pert PRO fue utilizado para la obtención de los difractogramas. El equipo fue operado con radiación monocromática Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.1542$  nm). Todos los experimentos fueron llevados a cabo en un rango de ángulo

$2\theta$  de 30 a 90° utilizando un paso de 0.017 y un tiempo de 250 s. Para los difractogramas obtenidos durante el estudio del ACP se empleó un tiempo de 3 s debido a que se trataba de un estudio de carácter exploratorio.

#### 2.4.1. Determinación del tamaño de cristalita.

El tamaño de cristalita se determinó mediante el programa S. DetCryst, desarrollado en CIMAV, el cual se basa en el método de Scherrer mediante la siguiente fórmula:

$$\tau = \frac{K\lambda}{B\cos(\theta_B)}$$

donde se considera un factor de forma  $K = 1$ ,  $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ ,  $B$  es el ancho medio del pico más intenso presente en el espectro, también conocido como FWHM y  $\theta_B$  es el ángulo  $2\theta$  correspondiente con el máximo pico.

También, el software calcula el porcentaje de microtensiones presentes mediante el método de Williamson-Hall, de acuerdo a los siguientes cálculos:

$$\frac{2\cos(\theta)\beta}{\lambda} = \frac{K}{D} + \varepsilon \frac{\sin(\theta)}{\lambda}$$

donde:

$\beta$  = FWHM.

$\lambda$  = Longitud de onda.

$\varepsilon$  = Microtensiones.

$K$  = Factor de forma (0.9).

$D$  = Tamaño de cristalita.

$\theta$  = Ángulo de Bragg.

## 2.5. Medición de porosidad.

El estudio de la porosidad se realizó mediante el método de Arquímedes, de acuerdo a la norma ASTM B962-08 [59] mediante la siguiente fórmula:

$$P = 1 - \frac{\rho}{\rho_0}$$

donde:

$\rho$  = Densidad del material poroso sinterizado.

$\rho_0$  = Densidad teórica del sólido.

La densidad fue calculada midiendo la masa de la muestra en seco y húmeda, para ello se utilizó una balanza analítica Satourius provista de un kit de densidad. Los cálculos fueron realizados de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\rho = \frac{A}{A - B} * \rho_0$$

donde:

$\rho$  = Densidad de la muestra.

$A$  = Masa de la muestra en seco.

$B$  = Masa de la muestra húmeda.

$\rho_0$  = Densidad del líquido utilizado (Agua a temperatura ambiente).

## 2.6. Ensayo de compresión.

Para determinar módulo elástico (E), esfuerzo de cedencia (YS, por sus siglas en inglés), esfuerzo máximo (UTS, por sus siglas en inglés) y porcentaje de deformación ( $\epsilon$ ), las muestras fueron sometidas a ensayos de compresión. El ensayo fue realizado de acuerdo a la norma ASTM E9-19 [60] en un equipo INSTRON modelo 3382, con una celda de carga de 100 kN y una velocidad de

deformación promedio de 0.5 mm/min. Los valores obtenidos fueron procesados mediante el software ProMec. para pruebas mecánicas, desarrollado en CIMAV.

### **2.7. Ensayo de microdureza.**

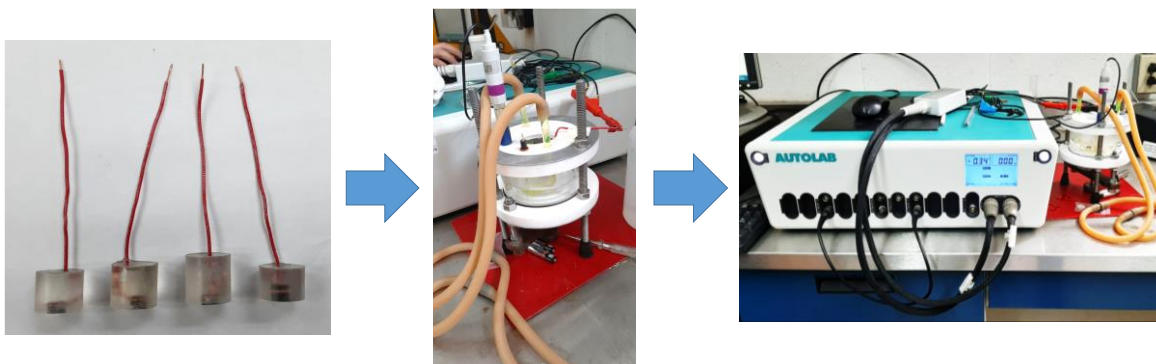
La microdureza fue determinada de acuerdo a la norma ASTM E384-17 [61] usando un microdurómetro Vickers (HV) de la casa comercial FUTURE-TECH, con un indentador piramidal de diamante utilizando una carga de 1 kgf durante un tiempo de 12 s. Se tomaron al menos de 10 indentaciones en cada muestra.

### **2.8. Ensayo electroquímico.**

La velocidad de corrosión fue determinada mediante la técnica electroquímica por polarización cíclica, de acuerdo a las normas ASTM G31 [62] y ASTM G5 [63]. Para ello las muestras seleccionadas fueron montadas en resina epóxica, desbastadas con papel abrasivo hasta el grado 2000 y pulidas con pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$ . Se utilizó un electrodo de plata-cloruro de plata como electrodo de referencia, un alambre de platino como electrodo auxiliar, y las muestras como electrodo de trabajo (Fig. 17). Se utilizó una curva de polarización cíclica de -600 a 1000 V a partir del  $E_{corr}$  y una velocidad de 0.8 mV/s. Las muestras fueron sumergidas en una solución SBF (Tabla 5) [64] y corridas en un equipo AUTOLAB a una temperatura de 37 °C. Los datos fueron analizados en el software de libre acceso IVIUM desarrollado por Ivium Technologies.

**Tabla 5. Contenido de reactivos para 1000 ml de solución SBF [64].**

<b>Reactivo</b>	<b>Cantidad</b>
NaCl	8.035 g
NaHCO <sub>3</sub>	0.355 g
KCl	0.225 g
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> – 3H <sub>2</sub> O	0.231 g
MgCl <sub>2</sub> - 6 H <sub>2</sub> O	0.311 g
1.0 <sub>M</sub> – HCl	39 ml
CaCl <sub>2</sub>	0.292 g
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.072 g
Tris	6.118 g
1.0 <sub>M</sub> – HCl	0-5 ml



**Figura 17. Muestras y montaje de ensayo electroquímico.**

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En la presente sección se describen y discuten los resultados obtenidos. Para ello, se hace uso de tablas, gráficas e imágenes para comparar los resultados obtenidos entre ellos y con la bibliografía consultada.

#### 3.1. Caracterización de materia prima.

Primeramente, la materia prima fue caracterizada con la finalidad de conocer los parámetros iniciales. En las siguientes secciones se detallan y discuten los resultados obtenidos.

##### 3.1.1. Difracción de rayos X.

La Fig. 18 muestra los patrones de DRX de polvos sin procesar de Ti, Al y Nb de la mezcla nominal. Los resultados muestran picos característicos de Ti (hcp), Al (fcc) y Nb (bcc), los cuales fueron determinados mediante la indexación y obtención de las fichas cristalográficas JCPDS 00-044-1294 (Ti), 00-001-1180 (Al) y 00-035-0789 (Nb) [65-67]. La Tabla 6 muestra los parámetros de red, volumen de la celda y el radio atómico de los polvos sin procesar.

**Tabla 6. Parámetros de polvos elementales.**

Elemento	Parámetro de red (nm)		Vol. de la celda ( $\text{\AA}^3$ )	Radio atómico (nm)
	a	c		
Ti (hcp)	0.295	0.468	35.30	0.145
Al (fcc)	0.285		16.47	0.143
Nb (bcc)	0.287		18.31	0.146



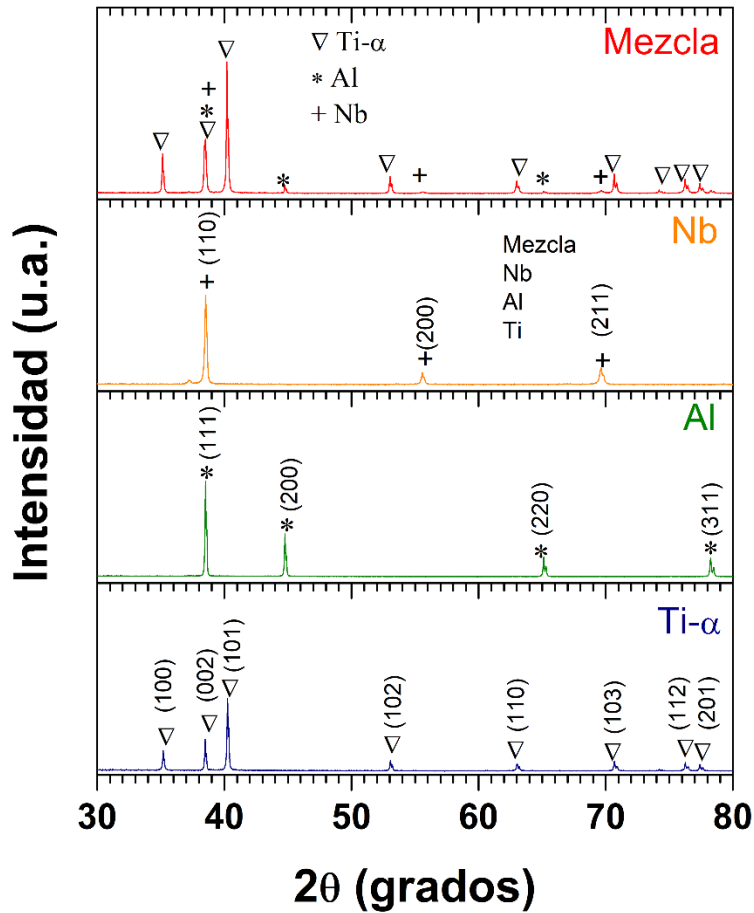


Figura 18. Patrones de DRX de polvos elementales y su mezcla nominal.

### 3.1.2. Microscopía electrónica de barrido.

La Fig. 19 muestra imágenes de BSE-MEB y mapeos EDS-MEB de los polvos elementales sin procesar. En general, las muestras no presentan impurezas considerables. Sin embargo, en todas las micrografías de mapeo elemental se puede observar oxígeno. La presencia de este elemento es común en polvos metálicos, ya que los metales presentan una elevada reactividad con el oxígeno. Se puede apreciar que los polvos de Nb y Ti presentan señales de Al. Además, los polvos de Ti también indican la presencia de Si. Las fichas técnicas de los polvos indican la presencia de los contaminantes encontrados en cada uno de los polvos analizados.

Las partículas de titanio presentan una morfología irregular con bordes angulares, con un tamaño que oscila entre 30 y 45  $\mu\text{m}$ . Las partículas de Al presentan una morfología más esférica con bordes redondeados, combinadas con algunas de forma alargada, asemejándose a pequeños cilindros; su tamaño oscila entre 10 y 45  $\mu\text{m}$ . Por último, las partículas de Nb tienen una morfología con bordes angulares y presentan un tamaño entre 10 y 45  $\mu\text{m}$ . En la Fig. 19d se observa la distribución de los elementos de la mezcla, los cuales no se encuentran en solución sólida.

La Tabla 7 muestra los resultados del análisis semicuantitativo por EDS de los elementos presentes en cada polvo elemental. Al ser un análisis semicuantitativo, este representa una estimación del porcentaje elemental.

**Tabla 7. Resultados de EDS (% en peso) de polvos elementales.**

<b>Muestra</b>	<b>Ti</b>	<b>Al</b>	<b>Nb</b>	<b>O</b>	<b>Si</b>
Ti	87.2	0.6	0.0	11.3	0.9
Al	0.0	98	0.0	2.0	0.0
Nb	0.0	0.3	94.8	4.9	0.0

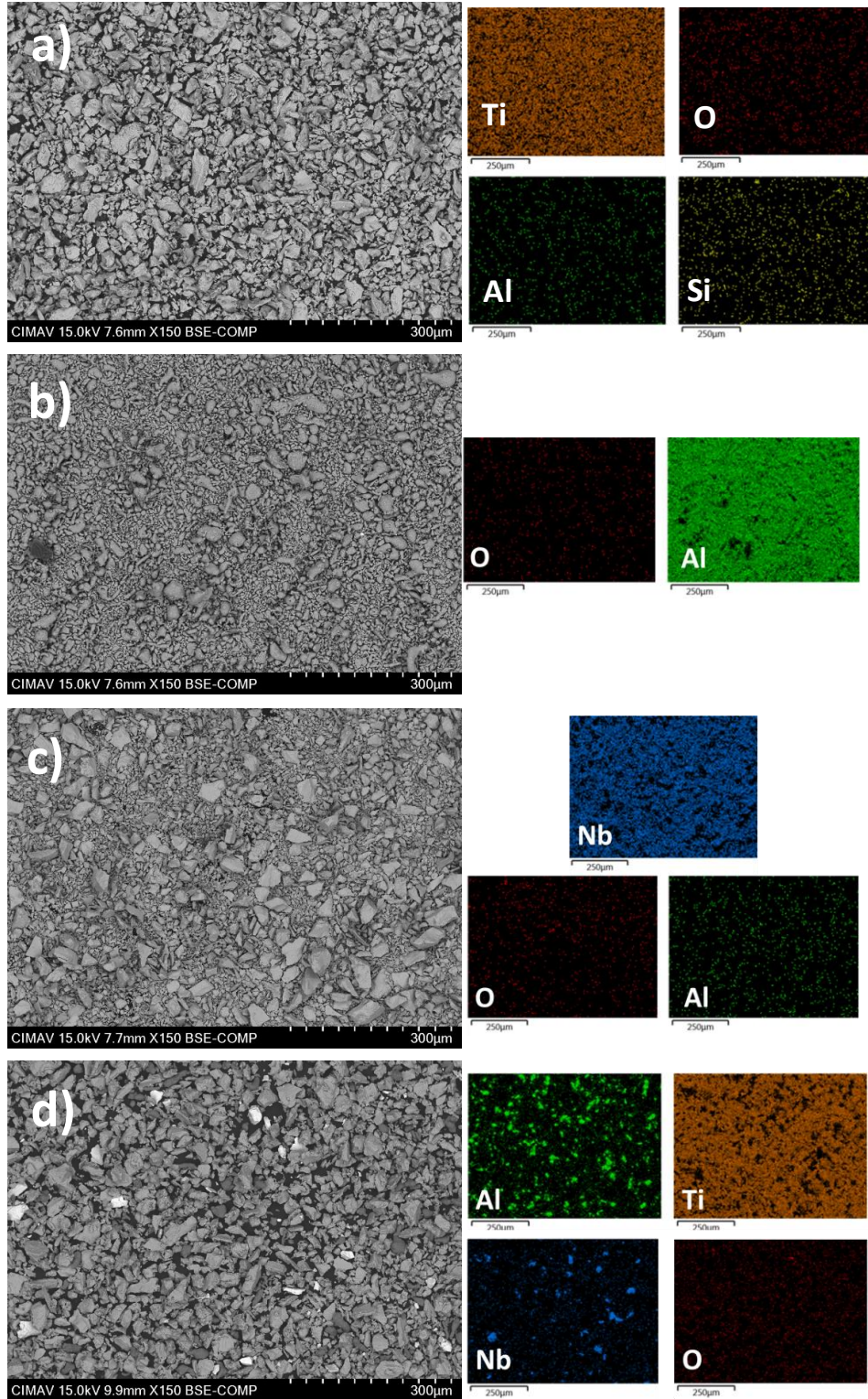


Figura 19. Imágenes de BSE-MEB y mapeos EDS-MEB de los polvos elementales. a) Ti, b) Al, c) Nb y d) mezcla.

### 3.2. Síntesis de la aleación.

Una vez caracterizada la materia prima, se llevó a cabo la síntesis de la aleación mediante aleado mecánico. Los resultados obtenidos son descritos y discutidos en las siguientes secciones.

#### 3.2.1. Selección de agente de control de proceso.

La Fig. 20 muestra los polvos molidos durante 10 h con distintos ACPs. Físicamente, el uso de NaCl como ACP dio como resultado un polvo fino sin aglomeraciones y muy poca adherencia a las paredes del vial, con un 88 % de recuperación. Por otro lado, al utilizar Ae. y Met. como ACPs, se puede observar la formación de partículas aglomeradas (Figs. 20b y 20c), así como polvo adherido a las paredes del vial. Debido a esto, del polvo molido se logró recuperar solamente un 20 y 21 %, respectivamente. La importancia de calcular la tasa de recuperación del polvo radica en que es una manera de determinar la efectividad del ACP: a mayor tasa de recuperación, mejor efectividad [52]. En las mismas condiciones de molienda, el uso de NaCl mostró tener una mejor efectividad.

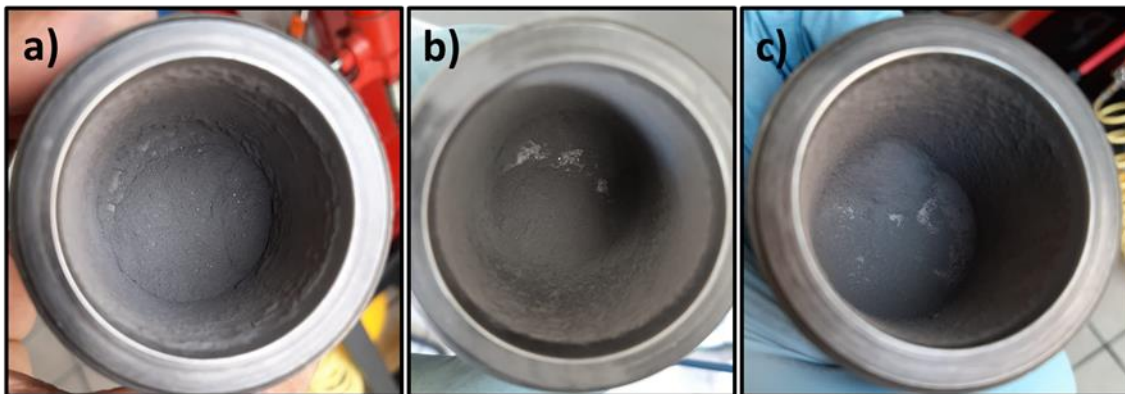


Figura 20. Polvos aleados con 2 % en peso de ACP. a) NaCl, b) Ae. y c) Met.

### **3.2.1.1. Difracción de rayos X.**

La efectividad de los distintos ACP fue estudiada mediante DRX. La Fig. 21 muestra los patrones de difracción de la mezcla nominal y la aleación Ti-6Al-7Nb obtenida con distintos ACPs. Se puede observar que, a pesar de mostrar la misma forma en el patrón de difracción, las intensidades, el ensanchamiento y el ruido varía entre ellos. Los polvos aleados con el uso de Ae. y Met. muestran un mayor solapamiento en las señales en ángulos  $2\theta$  entre 35 y 40°. Por otro lado, el uso del NaCl proporciona señales más definidas. En todos los difractogramas, el ensanchamiento de los picos es debido a la microdeformación y disminución del tamaño de cristalita ocasionadas por el proceso de molienda mecánica [52].

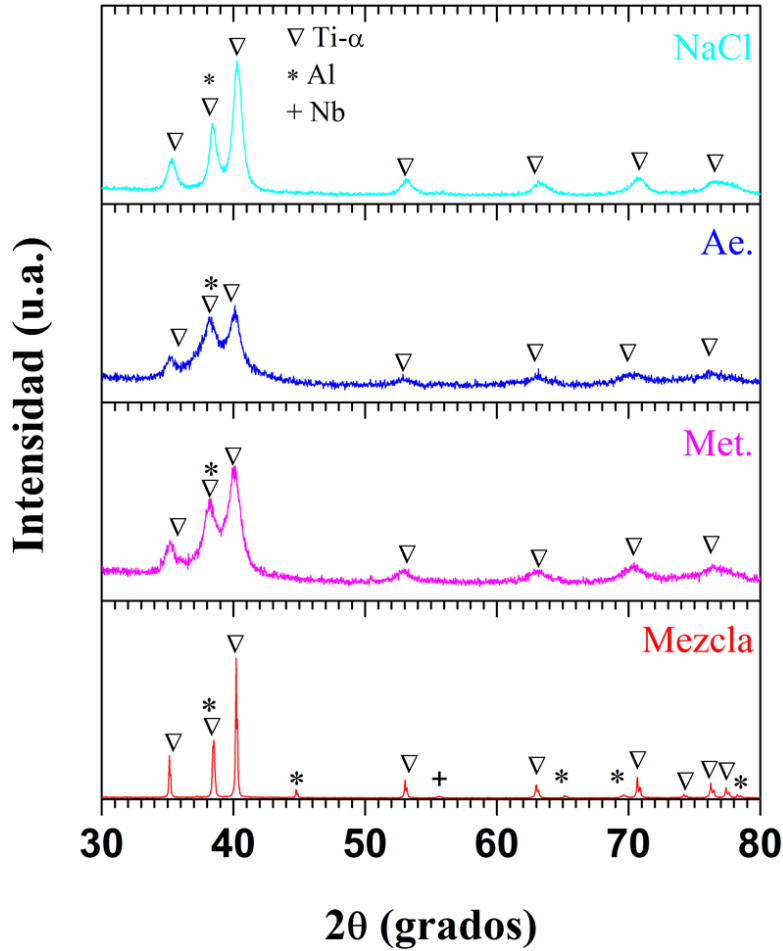


Figura 21. Patrones de difracción de la aleación con diferentes ACPs y 10 h de molienda.

### 3.2.1.2. Microscopía electrónica de barrido.

La importancia de seleccionar el ACP adecuado durante un proceso de AM es debido a que de este depende el tamaño final, la forma y la homogeneidad de las partículas resultantes [52]. La Fig. 22 muestra imágenes de BSE-MEB y mapeos EDS-MEB de las muestras aleadas durante 10 h con diferentes ACPs. Todas las muestras presentan una distribución uniforme de los elementos de aleación, además de contaminación por oxígeno. Los resultados de análisis semicuantitativo por EDS (Tabla 8) confirman la contaminación de oxígeno en todas las muestras.

Sin embargo, se puede observar que el uso de NaCl mejora la distribución de los elementos.

El uso de los distintos ACPs induce la formación de partículas con apariencia más esférica y con bordes redondeados que los polvos elementales. Sin embargo, existe una diferencia en su tamaño. Los polvos que fueron aleados con NaCl muestran un tamaño de partícula entre 10 y 30  $\mu\text{m}$  (Fig. 22b), mientras que con el uso de ácido esteárico se producen partículas de mayor tamaño, en el rango de 60 a 70  $\mu\text{m}$  (Fig. 22c). Por otra parte, con metanol muestran un tamaño de partícula entre 30 y 50  $\mu\text{m}$  (Fig. 22d).

**Tabla 8. Resultados de EDS (% en peso) de polvos aleados con diferentes ACPs.**

<b>ACP</b>	<b>Ti</b>	<b>Al</b>	<b>Nb</b>	<b>O</b>
NaCl	72.4	6.9	2.5	18.2
Ae.	64.0	6.8	2.1	27.1
Met.	78.1	3.8	5.4	12.7

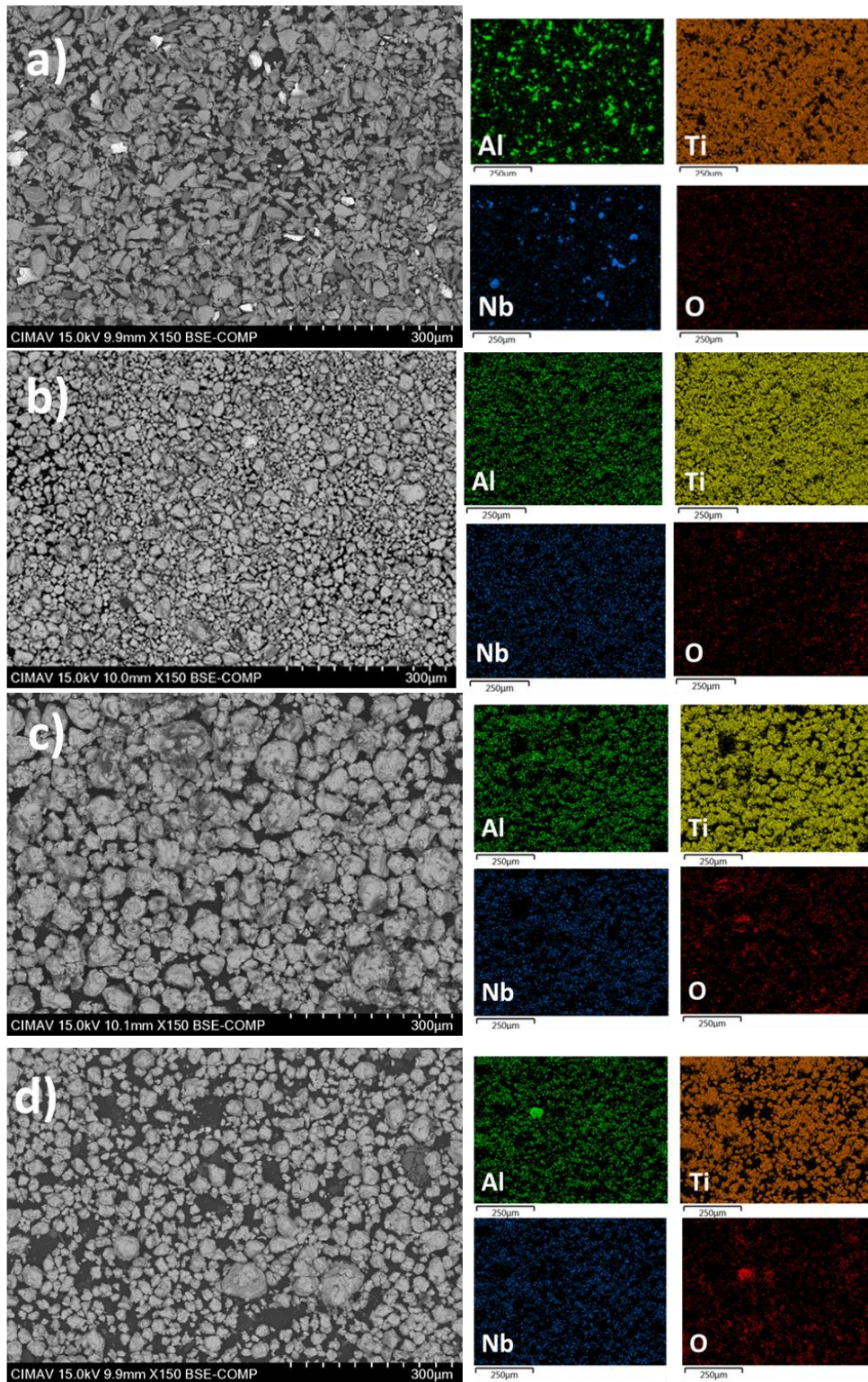


Figura 22. Imágenes de BSE-MEB y mapeos EDS-MEB de polvos aleados con diferente ACP, molidos por 10 h. a) mezcla, b) NaCl, c) Ae. y d) Met.



### **3.2.2. Determinación del tiempo de molienda.**

Una vez seleccionado el ACP ideal, el cual fue NaCl a una concentración de 2 % en peso, se procedió a determinar el tiempo ideal de molienda para propiciar que todos los elementos entren en solución sólida y así asegurar la formación de la aleación Ti-6Al-7Nb.

#### **3.2.2.1. Caracterización por difracción de rayos X.**

La Fig. 23 muestra los patrones de difracción obtenidos a diferentes tiempos de molienda (1, 5, 10, 15 y 20 h). Con la finalidad de conocer si los elementos se encontraban en solución sólida en la red cristalina del titanio, los patrones de difracción fueron comparados e indexados con la ficha cristalográfica JCPDS-00-001-1180 [65], correspondiente a Ti- $\alpha$  (hcp). Se observa que a 1 y 5 h aún se presentan señales correspondientes a Ti- $\alpha$ , Al y Nb, mientras que a 10 h sólo se logran detectar señales de Nb y Ti- $\alpha$ . A partir de 15 h de molienda, la única señal presente es la correspondiente a Ti- $\alpha$ , lo cual indica que tanto el Al como el Nb han entrado en solución sólida a la red del Ti- $\alpha$ . Los patrones de difracción a 15 y 20 h concuerdan con el patrón experimental de la aleación Ti-6Al-7Nb obtenido por Xu y colaboradores antes de aplicar un tratamiento térmico [22].

#### **3.2.2.2. Tamaño de cristalita.**

En los difractogramas de la Fig. 23 se observa un ensanchamiento de los picos desde 1 h de molienda, siendo más notable a partir de 10 h. Sin embargo, después de este tiempo no se aprecia un ensanchamiento considerable. Es sabido que el ensanchamiento es debido a la microdeformación y la disminución del tamaño de cristalita ocasionados por el proceso de molienda mecánica [52].

En virtud de que la muestra aleada durante 15 h fue la que presentó una solución sólida completa, sin ninguna señal ajena a la fase Ti- $\alpha$ , fue seleccionada

para determinar el tamaño de cristalita y microtensiones, los cuales resultaron ser 10.13 nm y 2.16 %, respectivamente. Comparando el tamaño de cristalita del Ti elemental (50 nm), el valor calculado para la muestra procesada durante 15 h corresponde a un 79.7 % de disminución.

### 3.2.2.3. Microscopía electrónica de barrido.

Las muestras procesadas durante 5, 10 y 15 h fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido utilizando una señal BSE, así como mediante mapeos por EDS (Fig. 24). Las muestras contienen contaminación por oxígeno, proveniente de la reactividad de los polvos con dicho elemento. A 5 h de molienda se pueden distinguir los elementos, ya que este tiempo no fue suficiente para lograr su dispersión homogénea, ni mucho menos que entraran en solución sólida. Con este tiempo de molienda las partículas presentan un tamaño de entre 10 y 40  $\mu\text{m}$ . Con 10 y 15 h de molienda se observan partículas redondeadas, en donde los elementos se encuentran distribuidos uniformemente. Con 15 h de molienda se obtuvo un tamaño de partícula mayor (30 – 50  $\mu\text{m}$ ), en comparación con 10 h (10 – 30  $\mu\text{m}$ ), el cual puede deberse a una posible re-soldadura de las partículas. La Tabla 9 resume los resultados del análisis semicuantitativo por EDS.

**Tabla 9. Resultados de EDS (% en peso) de polvos aleados durante diferentes tiempos.**

<b>Muestra</b>	<b>Ti</b>	<b>Al</b>	<b>Nb</b>	<b>O</b>
5 h	86.0	4.9	5.2	3.9
10 h	72.4	6.9	2.5	18.2
15 h	85.8	4.5	6.1	3.6

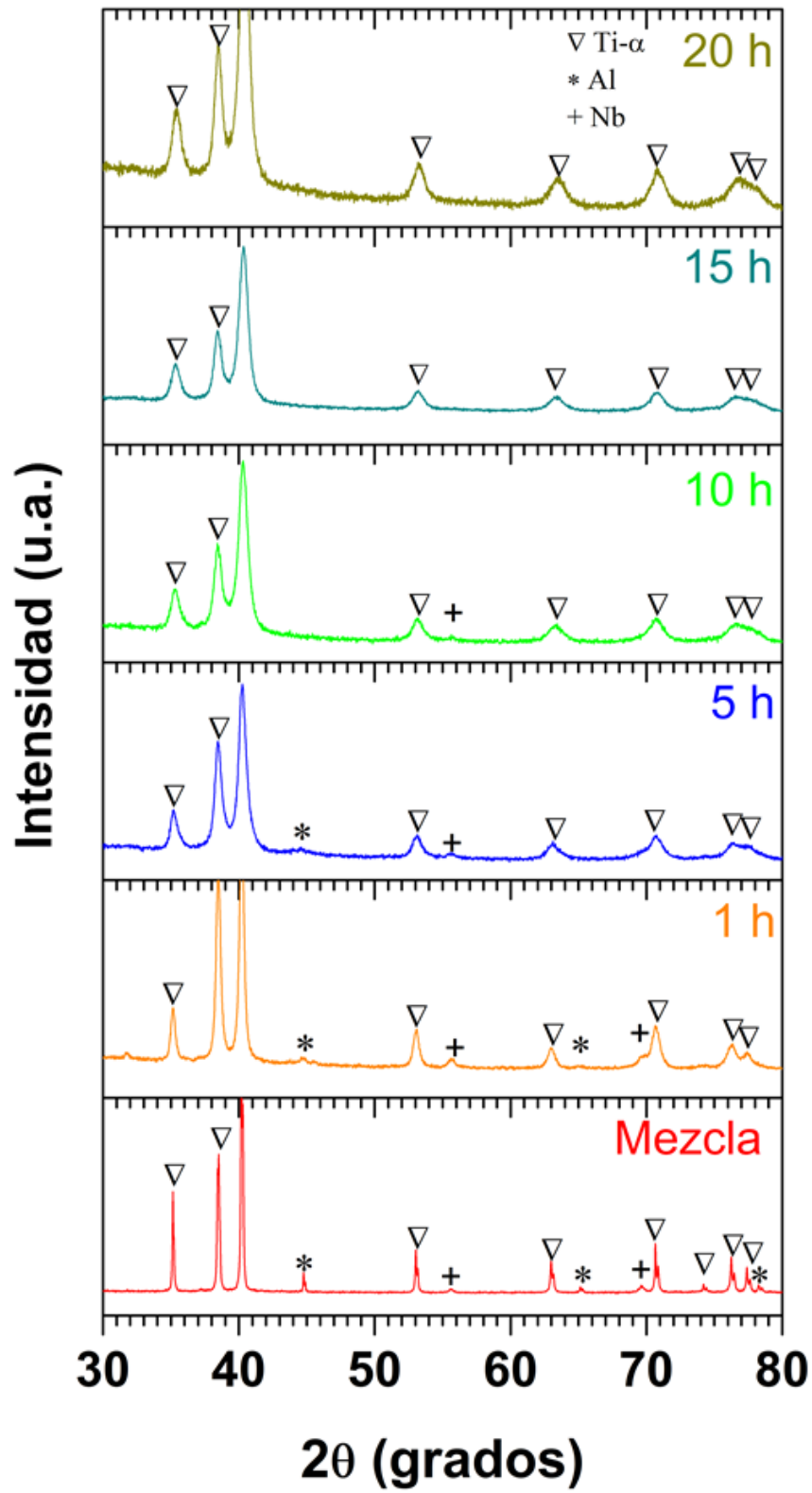
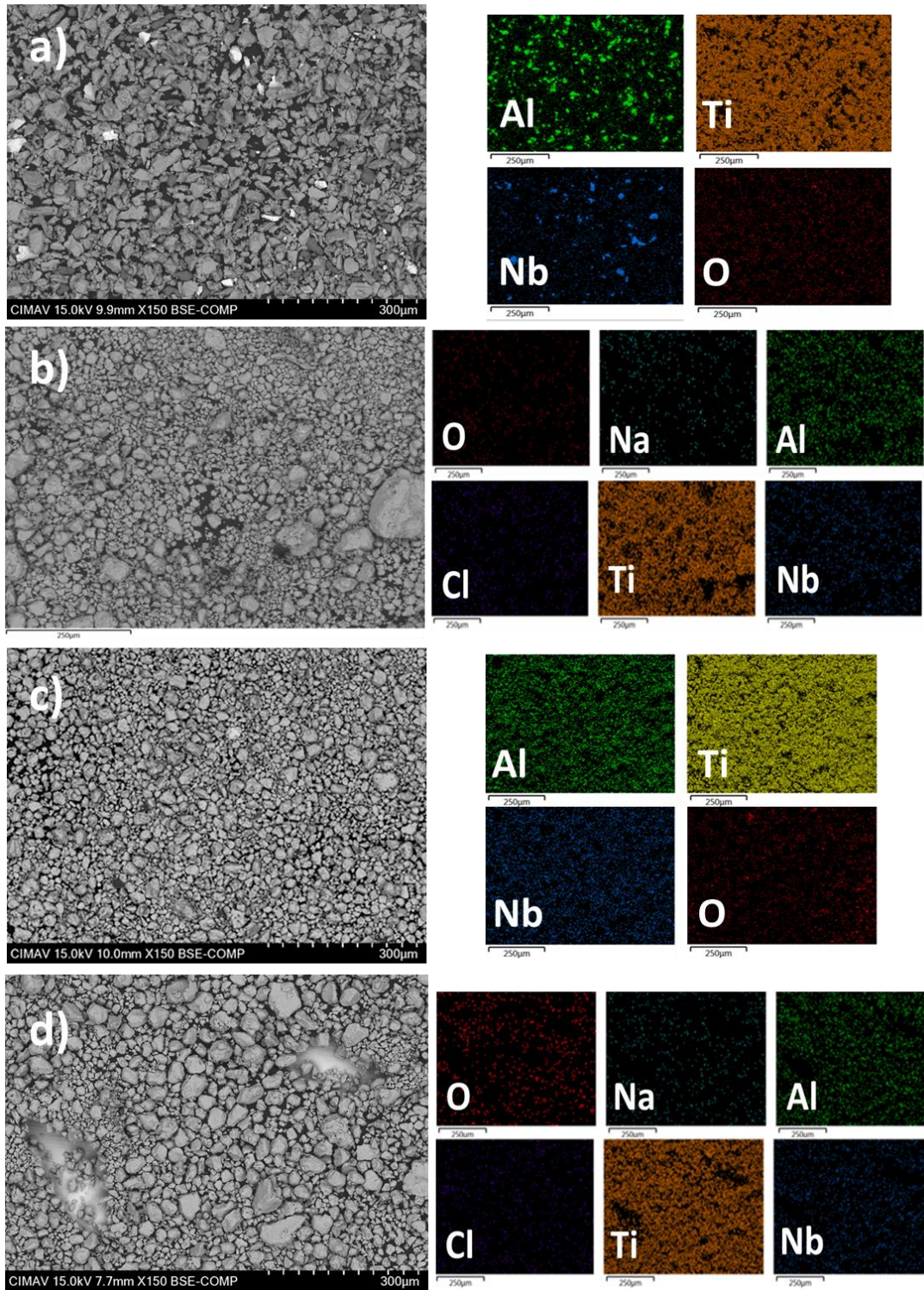


Figura 23. Patrones de difracción a diferentes tiempos de molienda utilizando NaCl como ACP.



**Figura 24. Imágenes de BSE-MEB y mapeos EDS-MEB de polvos aleados a diferentes tiempos de molienda. a) mezcla, b) 5 h, c) 10 h y d) 15 h.**

### 3.3. Sinterización de la aleación.

En las siguientes secciones se analizan y comparan los resultados obtenidos una vez que las muestras fueron sinterizadas a dos diferentes temperaturas. Debido a que el uso de Met. no presentó buenos resultados en los estudios anteriores, solo se utilizó NaCl y Ae para estudios posteriores.

#### 3.3.1. Muestras con NaCl como ACP.

En la Fig. 25 se observan las muestras de la aleación Ti-6Al-7Nb con NaCl como ACP a diferente temperatura de sinterización. Ambas muestras presentaron un aspecto físico similar, sin deformación aparente. Además, se determinó su densidad (Tabla 10) comparándola con la densidad teórica de la aleación y la densidad en verde. Se puede observar que la densidad del producto en verde es menor a la teórica, lo cual es debido a la presencia de poros proveniente de la compactación de los polvos. Una vez que las muestras fueron sometidas a un proceso de sinterización, su densidad aumentó, debido a la difusión de las partículas.

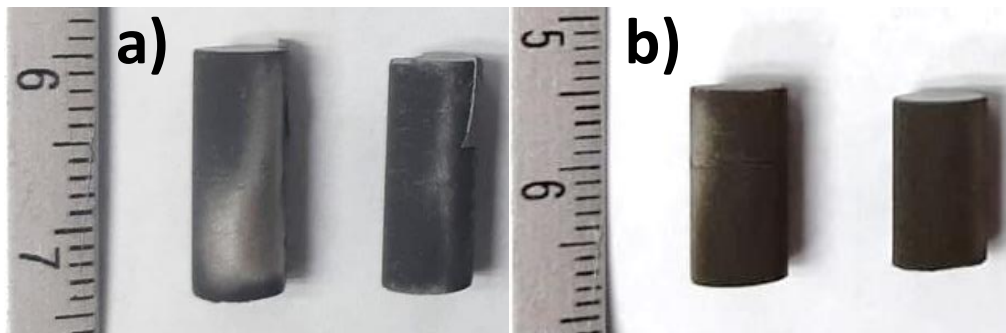


Figura 25. Muestras de Ti-6Al-7Nb con NaCl como ACP sinterizadas a diferente temperatura: a) 1200 °C y b) 1300 °C.

Por otro lado, el porcentaje de porosidad de la muestra en verde y de los productos sinterizados a 1200 °C y 1300 °C también fue calculada (Tabla 10), resultando en  $24 \pm 1$ ,  $19 \pm 1$  y  $18 \pm 1$  %, respectivamente. El uso de NaCl ha sido utilizado por algunos autores [68] como espaciador para la formación de productos porosos debido a sus altos puntos de fusión (801 °C ) y ebullición (1465 °C). La densidad y la porosidad es menor en comparación a trabajos similares [37, 69]. Aunque la porosidad residual podría afectar negativamente la respuesta mecánica de la aleación sinterizada, estos poros son realmente beneficiosos para la osteointegración y la capacidad de formar apatita [70].

**Tabla 10. Resultados de densidad y porosidad de muestras de Ti-6Al-6Nb con NaCl como ACP.**

<b>Muestra</b>	<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Porosidad (%)</b>
Teórica	4.5	0
Verde	3.4	$24 \pm 1$
1200 °C	3.6	$19 \pm 1$
1300 °C	3.6	$18 \pm 1$

### **3.3.1.1. Difracción de rayos X.**

Se llevó a cabo un análisis por difracción de rayos X del producto en verde y de los productos sinterizados. En la Fig. 26 se puede observar que en el producto en verde sólo se detectan las señales correspondientes al Ti- $\alpha$ , corroborando lo obtenido en el análisis de tiempo de molienda y demostrando la formación de una solución sólida de los componentes. Al aumentar la temperatura de sinterización se logra observar además una señal característica de la fase cúbica Ti- $\beta$ , la cual fue comparada e indexada con la ficha cristalográfica (JCPDS-44-1288) [71] obteniendo de esta manera una aleación ( $\alpha + \beta$ ), siendo más notable a una temperatura de sinterización de 1300 °C. Se ha demostrado que al enfriar rápidamente el material

desde una fase  $\beta$ , esta se puede descomponer en martensita ( $\alpha'$ ) resultando en un material duro y frágil [22, 23, 72, 73], la cual tiene parámetros cristalográficos similares al Ti- $\alpha$ . Sin embargo, en este trabajo, al tratarse de un enfriamiento controlado, se asegura la no formación de esta fase.

En el patrón de difracción es evidente una disminución en el ensanchamiento de los picos a las diferentes temperaturas de sinterización, en comparación con el producto en verde. Esto es debido a un aumento en el tamaño de cristalita y a la disminución de microtensiones provocado por el reacomodo atómico causado por el aumento de la temperatura.

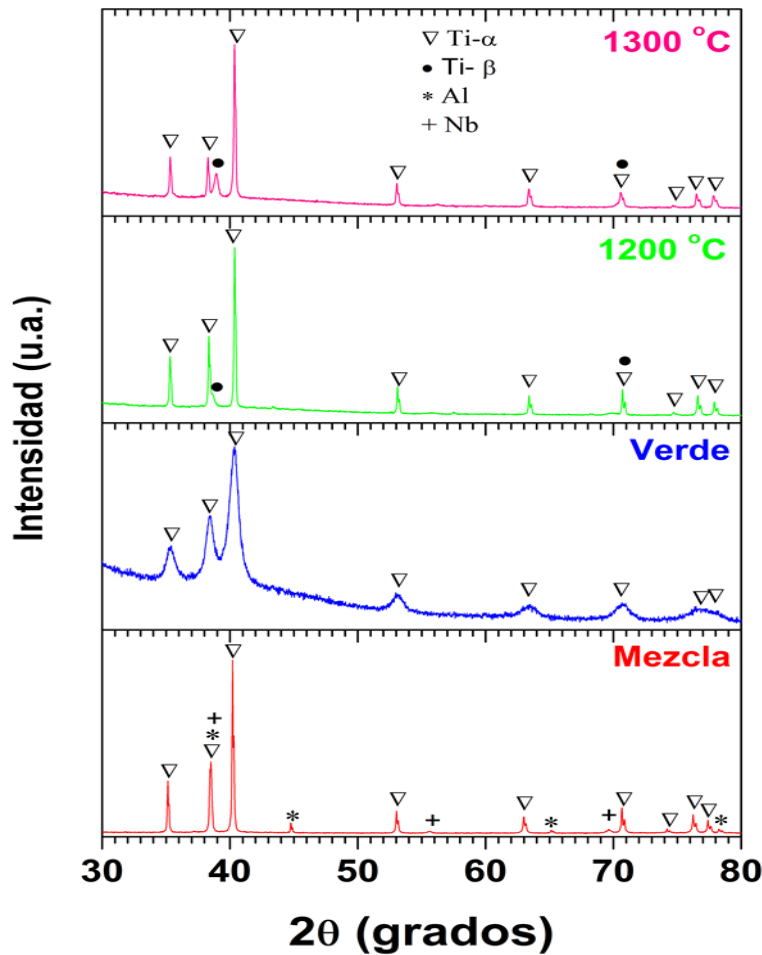


Figura 26. Patrones de difracción de la aleación Ti-6Al-7Nb con NaCl como ACP a diferente temperatura de sinterización.

### 3.3.1.2. Microscopía electrónica de barrido.

Las Figs. 27 y 28 muestran imágenes de BSE-MEB y mapeo de EDS-MEB de las muestras en verde sinterizadas a 1200 °C y 1300 °C. En la muestra en verde se puede observar partículas redondeadas de un tamaño que ronda los 40  $\mu\text{m}$ , lo cual concuerda con el análisis realizado de ACP y que corresponden a Ti- $\alpha$ . Partículas de alúmina también son visibles, las cuales son impurezas debido al uso de ese material para pulir las muestras. Además, se puede observar la porosidad esperada a partir del cálculo por el método de Arquímedes, así como una distribución uniforme de los elementos aleantes. Por otro lado, las muestras sinterizadas a 1200 °C presentan una disminución en la porosidad, así como del tamaño de poro, además de identificarse dos microestructuras, una globular de un gris más opaco, la cual corresponde a la fase de Ti- $\alpha$  y otra gris más claro correspondiente a la fase Ti- $\beta$ , obteniendo ambas fases. De igual manera, las muestras sinterizadas a 1300 °C presentan las mismas características morfológicas y microestructurales, pero con una menor cantidad de poros debido a la mayor temperatura de sinterización utilizada. La morfología de las colonias  $\alpha$  es un factor microestructural que tiene influencia en las propiedades de fatiga y mecanismos de deformación de las aleaciones  $\alpha + \beta$  [74]. El tamaño de la colonia determina la longitud de deslizamiento efectiva y, en consecuencia, afecta la nucleación de las grietas. Un tamaño de colonia  $\alpha$  pequeño se caracteriza por el aumento del esfuerzo de cedencia y mejora la resistencia a la nucleación de las grietas [44]. El tamaño de la colonia  $\alpha$  depende de la velocidad de enfriamiento. Al tener un mayor tiempo de difusión y crecimiento a menor velocidad de enfriamiento, la colonia crece.

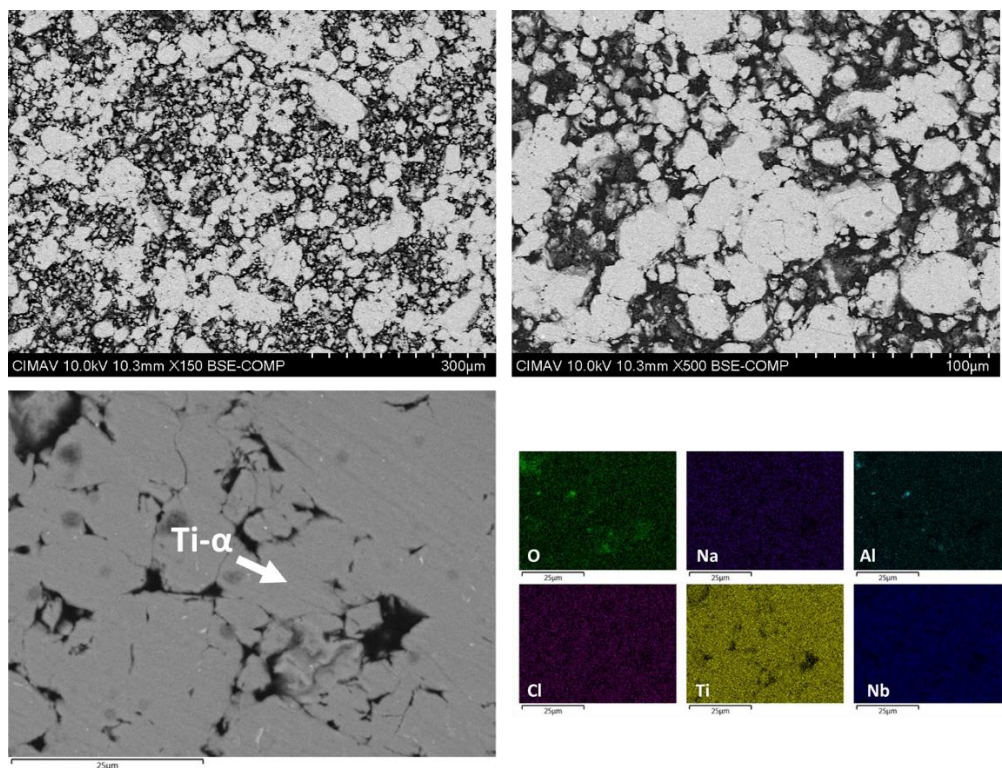
El mapeo realizado por EDS-MEB en el producto en verde (Fig. 27) muestra una distribución uniforme de todos los elementos; sin embargo, en las muestras sinterizadas se logra observar una deposición de Nb preferente en la fase Ti- $\beta$  (Fig. 28).



Con base en los resultados de mapeo elemental y análisis semicuantitativo (Tabla 11) se identifica contaminación por oxígeno, la cual proviene desde la materia prima, además de la gran reactividad del titanio con dicho elemento.

**Tabla 11. Resultados de EDS (% en peso) de aleación la Ti-6Al-7Nb con NaCl como ACP.**

Muestra	Ti	Al	Nb	O	Na	Cl
Verde	76.3	5.8	6.6	9.7	0.6	1.0
1200 °C	81.7	5.9	6.7	5.1	0.2	0.4
1300 °C	80.8	6.1	7.0	5.6	0.1	0.4



**Figura 27. Imágenes de BSE-MEB y mapeo de la aleación Ti-6Al-7Nb con NaCl en verde.**

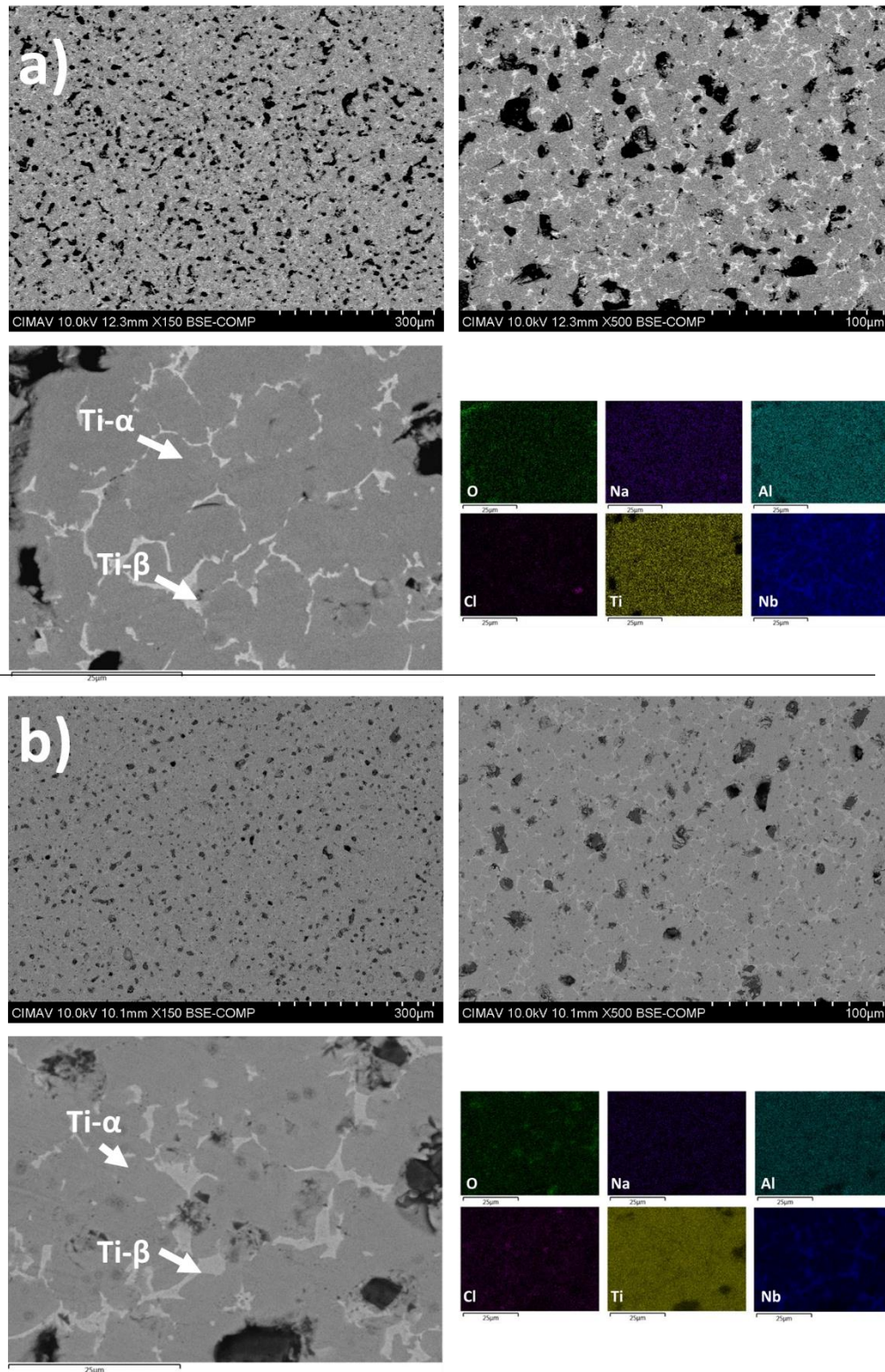


Figura 28. Imágenes de BSE-MEB y mapeo de la aleación Ti-6Al-7Nb con NaCl como ACP. a) Sinterizada a 1200 °C y b) sinterizada a 1300 °C.

### 3.3.1.3. Propiedades mecánicas.

La Tabla 12 muestra las propiedades obtenidas a partir del ensayo de compresión y de microdureza de la aleación Ti-6Al-7Nb con NaCl como ACP. Se puede observar que el módulo elástico presentado en ambos productos es similar al del hueso (Tabla 3), mostrando un comportamiento dependiente de la porosidad presente; a mayor porosidad, menor módulo elástico. Por otro lado, tanto el esfuerzo de cedencia como el esfuerzo máximo presentan valores muy similares para ambas temperaturas de sinterización. El porcentaje de deformación en ambas muestras es mayor al mínimo requerido de acuerdo a la norma ISO 5832-3 (>10 %) para aplicaciones biomédicas. De la misma manera, se observa una microdureza mayor en la muestra sinterizada a 1300 °C debido nuevamente a la menor porosidad presente. No obstante, otros factores como los cambios microestructurales, como el crecimiento de tamaño de grano, afecta esta propiedad [75]; además, es bien conocido que a mayor cantidad de moléculas intersticiales disueltas en el titanio mayor será la dureza [37].

**Tabla 12. Resultados de pruebas mecánicas de la aleación Ti-6Al-7Nb con NaCl como ACP.**

<b>Muestra</b>	<b>Módulo elástico (GPa)</b>	<b>Esfuerzo de cedencia (MPa)</b>	<b>Esfuerzo máximo (MPa)</b>	<b><math>\epsilon</math> (%)</b>	<b>HV</b>
1200 °C	18.3 ± 2.1	505 ± 11	675 ± 30	20 ± 1	178 ± 1
1300 °C	24.5 ± 2.5	622 ± 10	797 ± 30	16 ± 1	192 ± 1

Al comparar los valores de esfuerzo de cedencia, esfuerzo máximo, porcentaje de deformación y microdureza (1082 ± 13 MPa, 1160 ± 18 MPa, 9.7 % y 371 ± 8, respectivamente) reportados con Xu y colaboradores [22], los resultados obtenidos en este trabajo fueron menores, obteniendo una aleación con una mayor

ductilidad; sin embargo, el método de síntesis es diferente, ya que ellos utilizaron impresión 3D donde la porosidad que se puede llegar a presentar es casi nula. Por otro lado, al comparar la muestra sinterizada a 1300 °C con los resultados obtenidos de esfuerzo de cedencia, esfuerzo máximo, porcentaje de deformación y microdureza (700 MPa,  $900 \pm 14$  MPa,  $2.7 \pm 0.5$  % y 290 HV respectivamente) por Bolzoni y colaboradores [37], se obtiene un esfuerzo de cedencia y esfuerzo máximo similar, mayor porcentaje de deformación y menor microdureza.

#### **3.3.1.4. Ensayo electroquímico.**

Mediante la técnica de resistencia a la polarización cíclica se determinó la velocidad de corrosión (mm/año) y la corriente de corrosión ( $A/cm^2$ ) al ser expuesto a una solución SBF. Se obtuvieron como resultados  $0.0029 \pm 0.0012$  mm/año y  $2.65E-07 \pm 1E-07$   $A/cm^2$ , respectivamente, valores que son bajos mostrando que el uso de NaCl no aumenta la velocidad de corrosión. Además, los resultados son comparables con otros autores, tales como los reportados por Huang y colaboradores en donde obtuvieron una corriente de corrosión de  $2.71E-07$   $A/cm^2$  al someter la aleación a plasma sanguíneo simulado [76]. La Fig. 29 muestra la curva de polarización de la aleación Ti-6Al-7Nb con NaCl como ACP puesta en contacto con solución SBF, en donde se puede observar que no se logró una pasivación completa de la muestra; sin embargo, no se observa la histéresis típica de un proceso de corrosión por picaduras, lo cual se comprueba mediante imágenes superficiales por BSE-MEB (Fig. 30), además de que mediante un mapeo elemental solamente son visibles los elementos de la aleación, así como Na y Cl provenientes del ACP.

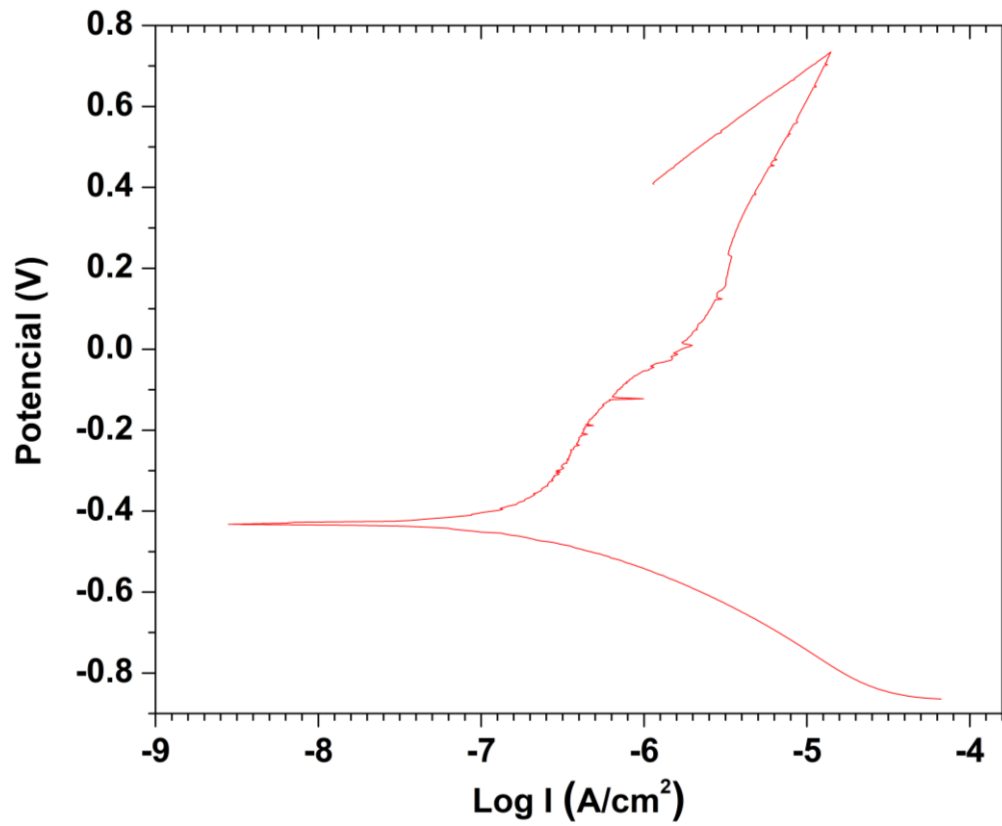
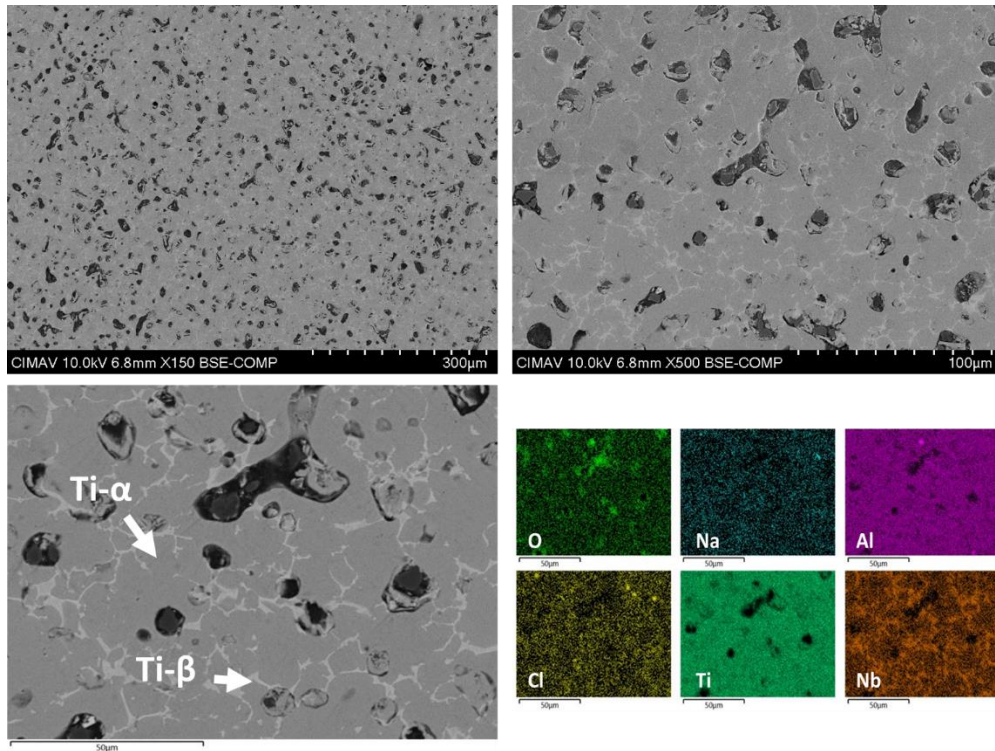


Figura 29. Curvas de polarización cíclica de la aleación de Ti-6Al-7Nb con NaCl como ACP expuestas en una solución SBF.

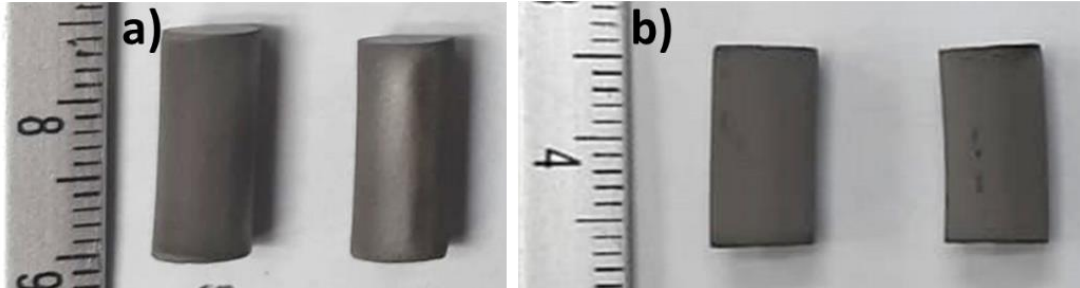


**Figura 30. Imágenes de BSE-MEB y mapeo de la aleación Ti-6Al-7Nb con NaCl como ACP sometidas a análisis electroquímico en solución SBF.**

### 3.3.2. Muestras con ácido esteárico como ACP.

La Fig. 31 muestra los productos sinterizados de la aleación Ti-6Al-7Nb con Ae. como ACP. No se observan diferencias considerables entre ellas, aunque con ambas temperaturas se observa una deformación en las pastillas, siendo más notoria a 1300 °C. La Tabla 13 muestra los resultados de densidad y porosidad teórica del producto en verde y de las muestras sinterizadas. Es evidente que en ambas muestras la densidad aumenta en comparación con el producto en verde, debido a la disminución en la porosidad provocada por el aumento en la temperatura, comportamiento similar observado en las muestras sinterizadas con NaCl como ACP; sin embargo, estas últimas presentan un mayor porcentaje de porosidad. El hecho de encontrar porosidad en el producto en verde es indicativo

de que los polvos podrían ser empaquetados a una mayor presión durante el proceso de compactación y así disminuir la porosidad residual.



**Figura 31. Muestras de Ti-6Al-7Nb con Ae. como ACP sinterizadas a diferente temperatura: a) 1200 °C y b) 1300 °C**

**Tabla 13. Resultados de densidad y porosidad de muestras de Ti-6Al-6Nb con Ae. como ACP.**

<b>Muestra</b>	<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Porosidad (%)</b>
Teórica	4.5	0
Verde	3.4	24 ± 1
1200 °C	4.0	11 ± 1
1300 °C	4.0	9 ± 1

### 3.3.2.1. Difracción de rayos X.

Mediante un análisis de difracción de rayos X (Fig. 32) se observa que en el producto en verde solamente es detectable la señal de Ti- $\alpha$ , demostrando nuevamente que los elementos aleantes se encuentran en solución sólida. De la misma manera, una señal de Ti- $\beta$  es visible en la muestra sinterizada a 1300 °C. No obstante, al sinterizar el producto tanto a 1200 °C como a 1300 °C se obtiene también señales de carburo de titanio (TiC) y rutilo (TiO<sub>2</sub>). Esta contaminación posiblemente es debida a que, por efecto de las altas temperaturas, el ácido

esteárico se descompone en C, H y O, los cuales se combinan con el titanio. Nouri y colaboradores [77] atribuyen la contaminación por oxígeno debido al uso de Ae. como ACP. Zhuravleva y colaboradores [54] establecen que el relativo bajo punto de fusión y ebullición del Ae. provoca su descomposición en C, H y O a altas temperaturas, influenciando cambios de fase durante la molienda o tratamientos térmicos posteriores. La presencia de óxidos de titanio no es algo necesariamente negativo. Materiales de  $TiO_2$  y compósitos de  $TiO_2$  exhiben actividad antimicrobiana y también se están utilizando en diversas aplicaciones biológicas como biosensores, coagulación sanguínea, administración de fármacos y terapia fotodinámica debido a su estabilidad, selectividad, biocompatibilidad y naturaleza no tóxica para los seres vivos [78]. Además, el uso de TiC es también usado como reforzante.



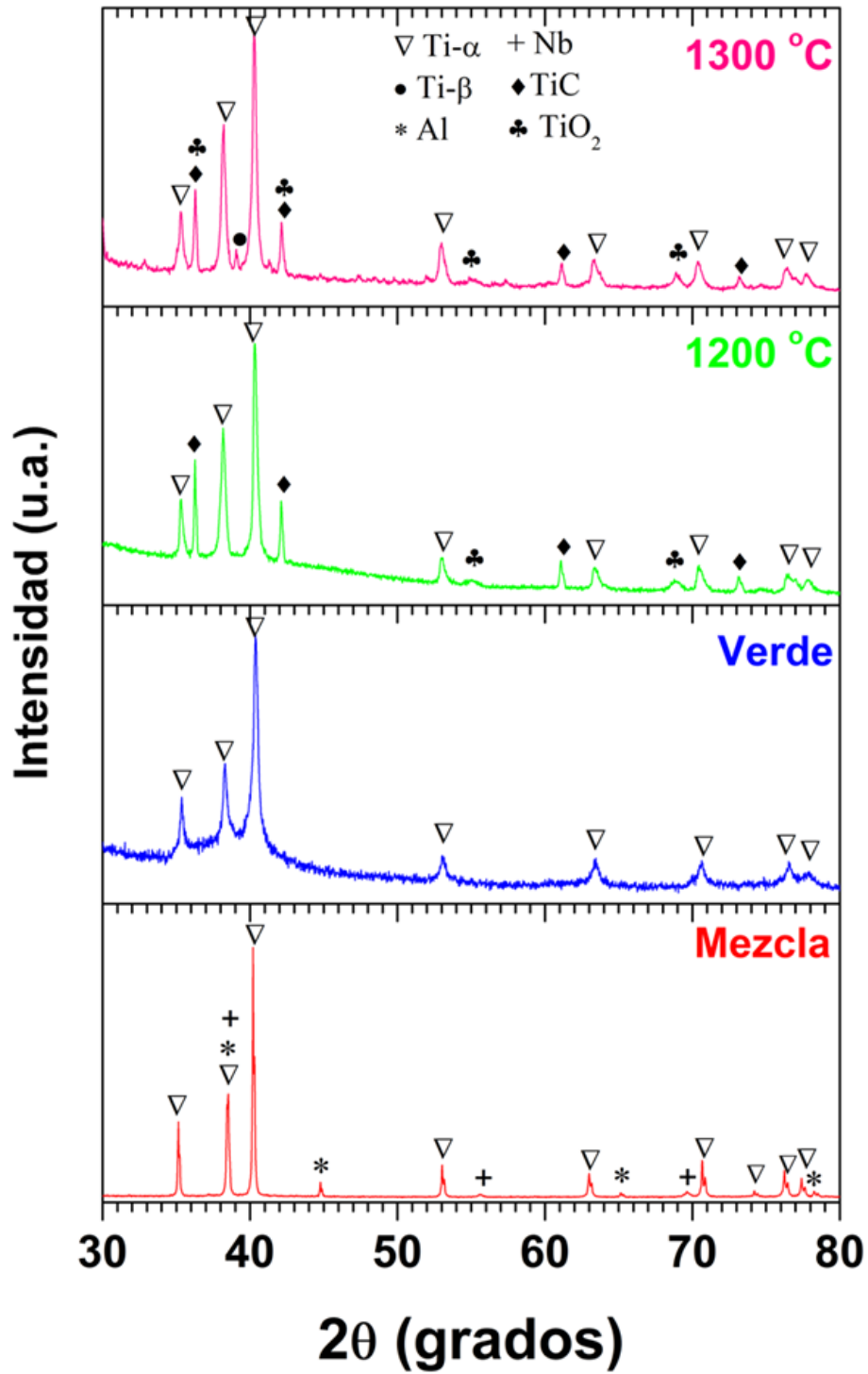


Figura 32. Patrones de difracción de la aleación Ti-6Al-7Nb con Ae. como ACP a diferente temperatura de sinterizado.

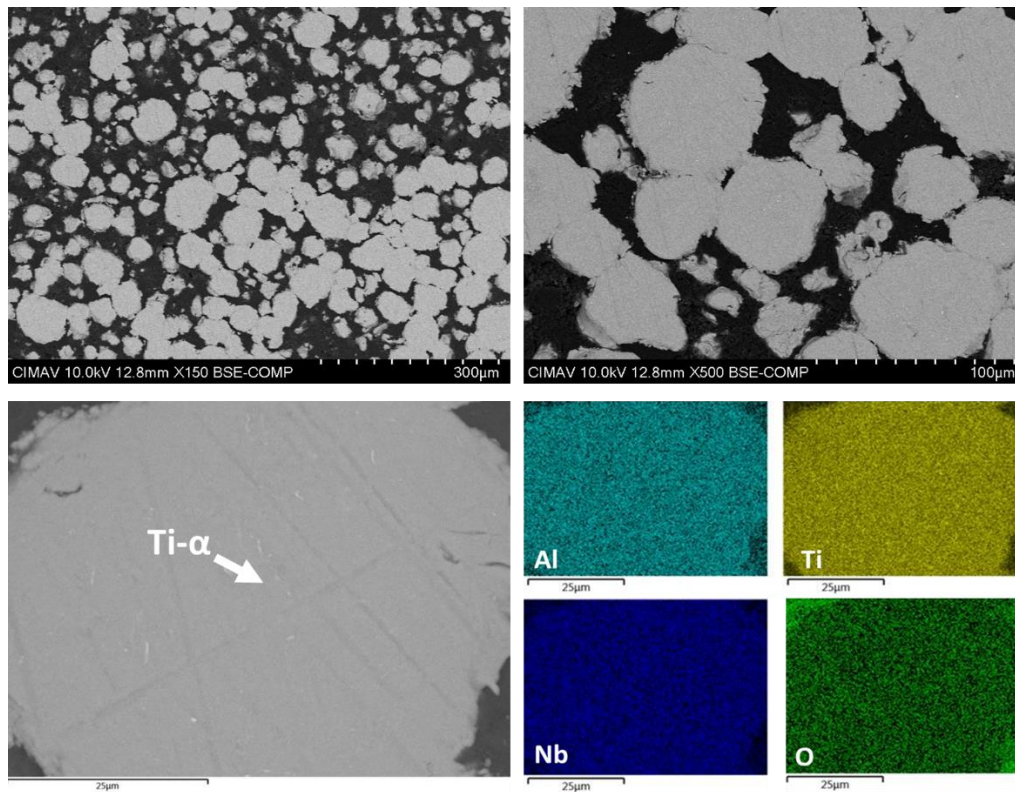
### 3.3.2.2. Microscopía electrónica de barrido.

Las imágenes por BSE-MEB (Figs. 33 y 34) corroboran la presencia de la porosidad esperada en la muestra en verde y los productos sinterizados. En las muestras sinterizadas a 1200 °C y 1300 °C, tres microestructuras son identificables. Una microestructura de un gris más opaco en forma globular de un tamaño aproximado de 20  $\mu\text{m}$  es visible en las muestras sinterizadas a ambas temperaturas, la cual corresponde a la fase Ti- $\alpha$ . Además, en un gris más claro, se observa una estructura intergranular correspondiente a una fase Ti- $\beta$ . Por último, tanto a 1200 °C como a 1300 °C se observan partículas globulares en un color gris oscuro de un tamaño aproximado de 2-4  $\mu\text{m}$  distribuidas sin arreglo preferencial en todo el material. Para identificar la composición de dichas partículas, se realizó un análisis puntual en la muestra sinterizada a 1300 °C, mostrando una composición principalmente de carbono y titanio; por lo tanto, probablemente se trata de partículas de carburo de titanio (TiC) proveniente de igual manera por la descomposición del Ae. a altas temperaturas. El mapeo de EDS-MEB ayuda a visualizar que dichas partículas están conformadas por carbono (83 % en peso) y titanio (13 % en peso) (Fig. 34b). Es importante destacar que no se observan diferencias significativas en cuanto al tamaño, distribución y contenido de las microestructuras en ambas temperaturas de sinterización.

De la misma manera que las muestras con NaCl como ACP, el mapeo por EDS-MEB muestra una distribución uniforme de todos los elementos aleantes; sin embargo, en los productos sinterizados el Nb se deposita preferentemente en la fase Ti- $\beta$ . En la tabla 14 se puede observar contaminación por oxígeno, la cual proviene tanto de la materia prima como por la descomposición del Ae.

**Tabla 14. Resultados de EDS (% en peso) de la aleación Ti-6Al-7Nb con Ae. como ACP.**

<b>Muestra</b>	<b>Ti</b>	<b>Al</b>	<b>Nb</b>	<b>O</b>	<b>C</b>
Verde	78.8	5.6	6.7	8.9	-
1200 °C	81.8	5.9	7.0	5.3	-
1300 °C	84.6	5.2	6.5	1.4	2.3



**Figura 33. Imágenes de BSE-MEB y mapeo de la aleación Ti-6Al-7Nb en verde con Ae. como ACP.**

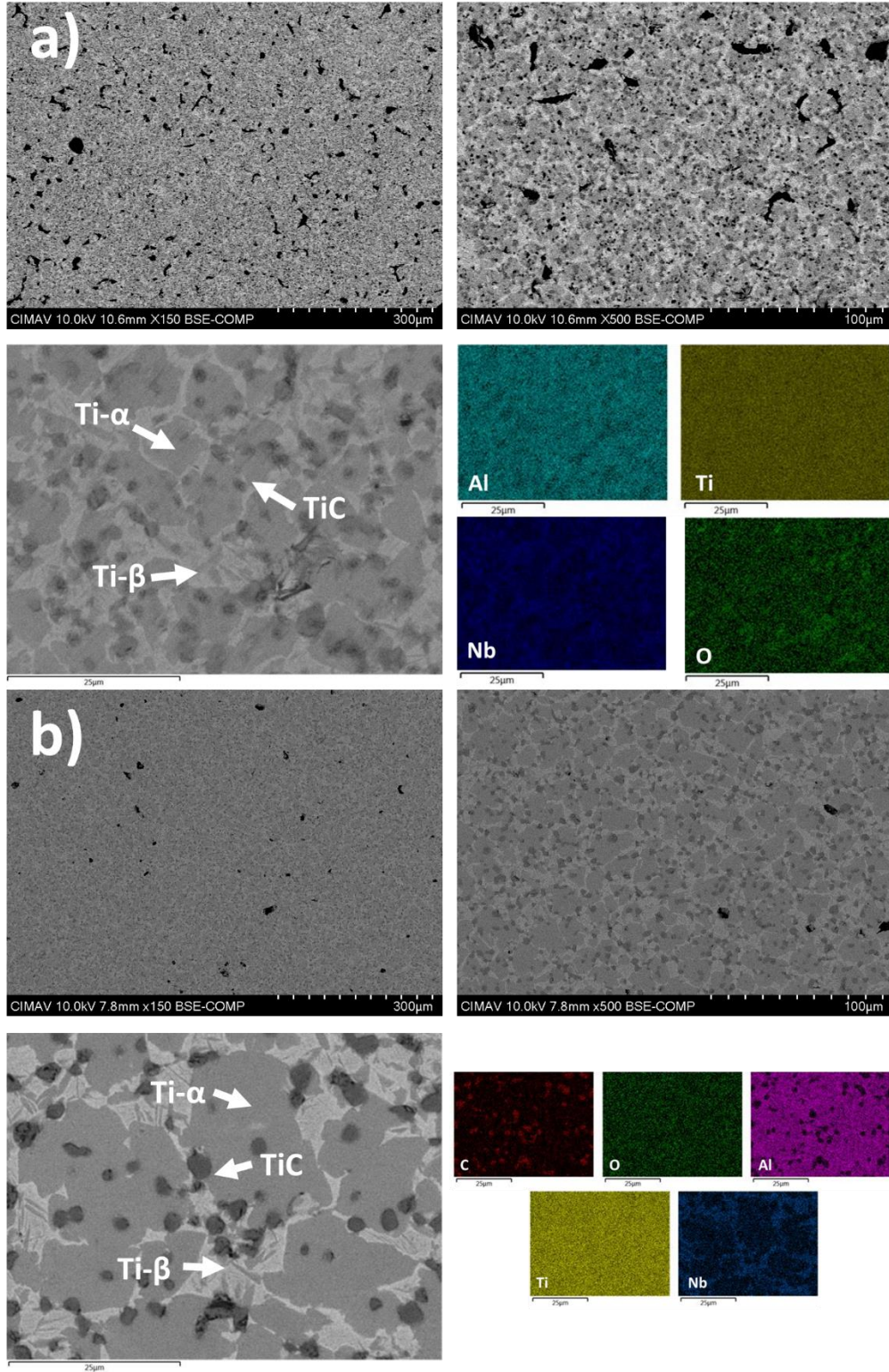


Figura 34. Imágenes de BSE-MEB y mapeo de aleación la Ti-6Al-7Nb con Ae. como ACP. a) Sinterizada a 1200 °C y b) Sinterizada a 1300 °C.

### 3.3.2.3. Propiedades mecánicas.

En la Tabla 15 se resumen las propiedades mecánicas de las muestras sinterizadas a diferente temperatura de la aleación Ti-6Al-7Nb con Ae. como ACP. De la misma manera que las muestras con NaCl como ACP, las muestras con Ae. como ACP muestran un comportamiento dependiente de la porosidad: a menor porosidad, mayor módulo elástico. Además, la combinación de esfuerzo de cedencia, esfuerzo máximo y microdureza indican que se trata de un material duro y quebradizo. La alta dureza obtenida se debe a la presencia principalmente del TiC y de TiO<sub>2</sub> y la presencia de oxígeno disuelto, los cuales endurecen el material. También se puede observar una disminución en el porcentaje de deformación debido a la naturaleza del material; esta propiedad, por su parte, se encuentra por debajo del mínimo establecido por la norma ASTM F1295-16 (>10 %) para en uso de la aleación Ti-6Al-7Nb en aplicaciones biomédicas [79] . Hasta la fecha no se encontraron artículos de una aleación Ti-6Al-7Nb con TiC proveniente de la descomposición del ACP distribuido en el material.

**Tabla 15. Resultados de pruebas mecánicas de la aleación Ti-6Al-7Nb con Ae. como ACP.**

<b>Muestra</b>	<b>Módulo elástico (GPa)</b>	<b>Esfuerzo de cedencia (MPa)</b>	<b>Esfuerzo máximo (MPa)</b>	<b><math>\epsilon</math> (%)</b>	<b>HV</b>
1200 °C	24.5 ± 1	1053 ± 16	1200 ± 21	6 ± 1	272 ± 6
1300 °C	29.8 ± 1	1358 ± 10	1377 ± 7	5 ± 1	399 ± 14

### 3.3.2.4. Ensayo electroquímico.

Las muestras con Ae. como ACP, al igual que las muestras con NaCl, fueron expuestas a una solución SBF y mediante resistencia a la polarización cíclica se determinó la velocidad de corrosión (mm/año) y la corriente de corrosión ( $A/cm^2$ ). Estos valores resultaron ser  $0.0020 \pm 0.0012$  (mm/año) y  $2.01E-07 \pm 1E-07$ , respectivamente, los cuales son muy similares a los presentados con NaCl. Sin embargo, en la Fig. 35 se logra observar que la muestra logró pasivarse, comportamiento característico del Ti, y de igual manera no se presentó la histéresis característica de corrosión por picadura.

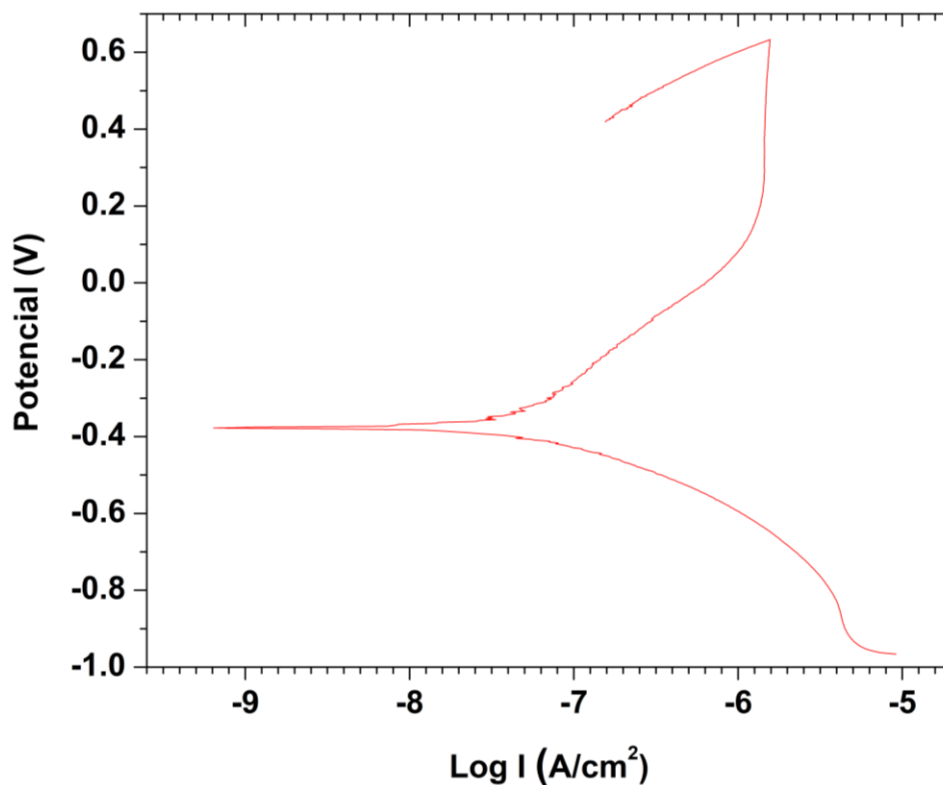
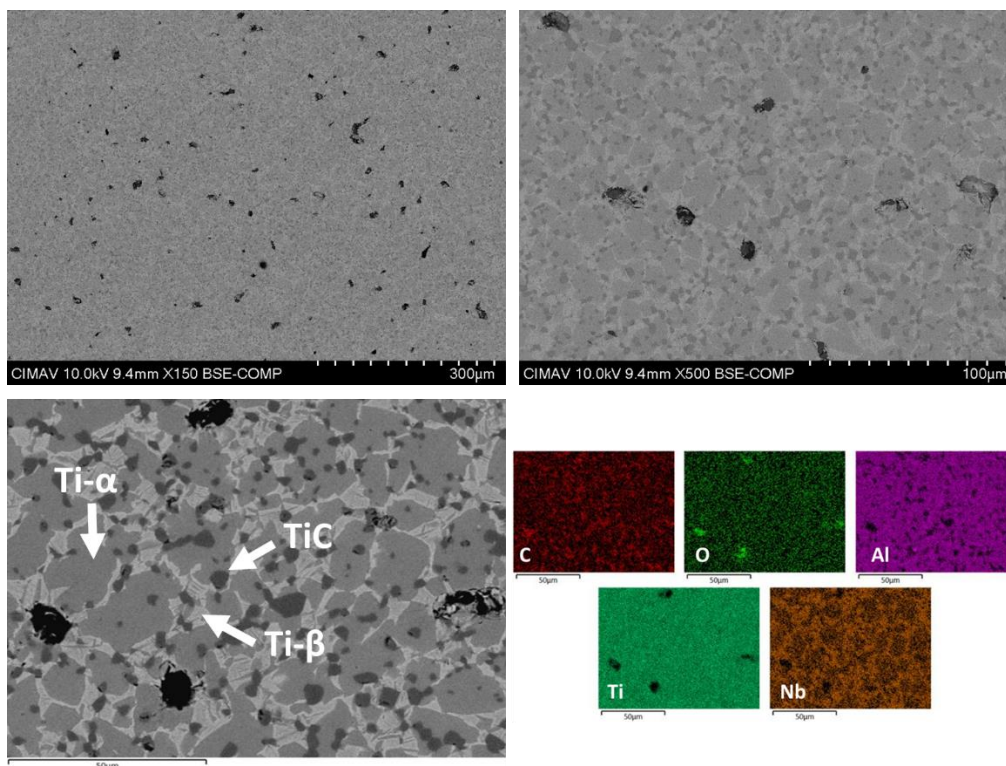


Figura 35 Curvas de polarización cíclica de la aleación de Ti-6Al-7Nb con Ae. como ACP expuestas en una solución SBF.

La Fig. 36 muestra un análisis superficial de la muestra mediante BSE-MEB, en donde se puede confirmar que no existe presencia de picaduras provocadas por el ensayo. El mapeo elemental muestra únicamente los elementos aleantes, así como la presencia de carbono provenientes de las partículas de TiC.

En términos generales, al comparar ambas síntesis, no se observa una diferencia en el comportamiento al ser sometidas al análisis de corrosión, ya que ambas muestran una baja velocidad de corrosión, baja corriente de corrosión y no se muestran picaduras. Esto da indicios de que se trata de un material con alta resistencia a la corrosión.



**Figura 36. Imágenes de BSE-MEB y mapeo de la aleación Ti-6Al-7Nb con Ae. como ACP sometidas a análisis electroquímico en solución SBF.**

## 4. CONCLUSIONES

- Fue posible sintetizar con éxito la aleación Ti-6Al-7Nb mediante aleado mecánico y sinterización convencional a 1200 y 1300 °C.
- El análisis de tiempo de molienda demostró que 15 h de molienda son suficientes para obtener una completa solución sólida y homogénea con el uso de NaCl como ACP
- El análisis del ACP demostró que el NaCl presentó los mejores resultados en cuanto a lograr un menor tamaño de partícula y una mejor tasa de recuperación de los polvos aleados.
- El uso de NaCl como ACP demuestra un desempeño prometedor. La combinación de la microestructura obtenida y las propiedades mecánicas del material invitan a continuar trabajando con el NaCl como ACP.
- La presencia de porosidad en las muestras con NaCl como ACP es debido a sus altos puntos de fusión y ebullición, así como al proceso de compactación de los polvos.
- La contaminación obtenida de TiO<sub>2</sub> y TiC en la aleación Ti-6Al-7Nb con Ae. como ACP son provenientes de la descomposición del material orgánico a altas temperaturas, así como de la reactividad de Ti con el O a altas temperaturas.
- Las muestras con NaCl y Ae. como ACP sinterizadas a 1300 °C mostraron propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión similares a otros trabajos de investigación, siendo las muestras procesadas con NaCl las que mostraron un mejor desempeño. Sin embargo, se considera importante



realizar tratamientos térmicos para tratar de minimizar el crecimiento de las colonias  $\alpha$  y de esta manera mejorar las propiedades mecánicas.

## **5. PERSPECTIVAS.**

- Llevar a cabo caracterización de las muestras mediante microscopía electrónica de transmisión con la finalidad de conocer a mayor detalle la microestructura de los productos.
- Realizar análisis químicos para conocer la concentración de manera cuantitativa de los elementos aleantes y contaminantes presentes en las muestras.
- Llevar a cabo diferentes tratamientos térmicos con la finalidad de mejorar las propiedades mecánicas.
- Estudiar a fondo la formación de TiC al utilizar Ae. como ACP.

## 6. REFERENCIAS.

1. Klinkmann, H., H. Wolf, and E. Schmitt, *Definition of biocompatibility*, in *Risk Profiles in Clinical Nephrology*. 1984, Karger Publishers. p. 70-77.
2. Chen, Q. and G. Thouas, *Biomaterials: a basic introduction*. 2014: CRC Press.
3. Kaur, M. and K. Singh, *Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications*. *Materials Science and Engineering: C*, 2019. **102**: p. 844-862.
4. Williams, D.F., *The Williams dictionary of biomaterials*. 1999: Liverpool University Press.
5. Bradberry, S., J. Wilkinson, and R. Ferner, *Systemic toxicity related to metal hip prostheses*. *Clinical toxicology*, 2014. **52**(8): p. 837-847.
6. Moniz, S., S. Hodgkinson, and P. Yates, *Cardiac transplant due to metal toxicity associated with hip arthroplasty*. *Arthroplasty today*, 2017. **3**(3): p. 151-153.
7. Park, J. and R.S. Lakes, *Biomaterials: an introduction*. 2007: Springer Science & Business Media.
8. Pilehva, F., et al., *Flow behavior modeling of a Ti-6Al-7Nb biomedical alloy during manufacturing at elevated temperatures*. *Materials & Design*, 2013. **51**: p. 457-465.
9. Koch, G.H., et al., *Corrosion cost and preventive strategies in the United States*. 2002.
10. Eliaz, N., *Degradation of implant materials*. 2012: Springer Science & Business Media.
11. Virtanen, S., *Corrosion of biomedical implant materials*. 2008.
12. Hiromoto, S., *Corrosion of metallic biomaterials*, in *Metals for Biomedical Devices*. 2010, Elsevier. p. 99-121.

13. Cortés Méndez, A., M.P. Guerrero Mata, and D.I. Martínez Delgado, *Evaluación de la resistencia a la corrosión de aleaciones para oleoductos*. Ingenierías, 2005. **8**(26): p. 22-28.
14. Genescá, J., et al., *Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión*. UNAM, DF, México, 2002: p. 244.
15. Amin, M.A., et al., *Electrochemical and corrosion behavior of cast re-containing inconel 718 alloys in sulphuric acid solutions and the effect of Cl*. Int. J. Electrochem. Sci, 2014. **9**(9): p. 5352-5374.
16. Niinomi, M., *Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications*. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2008. **1**(1): p. 30-42.
17. Davis, J.R., *Handbook of materials for medical devices*. 2003.
18. Staiger, M.P., et al., *Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review*. Biomaterials, 2006. **27**(9): p. 1728-1734.
19. Wang, K., *The use of titanium for medical applications in the USA*. Materials Science and Engineering: A, 1996. **213**(1-2): p. 134-137.
20. Shang-Di, M. and W. Ching, *Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxides: rutile, anatase, and brookite*. Physical review. B, Condensed matter, 1995. **51**(19): p. 13023-13032.
21. Planell, J.A., *Bone repair biomaterials*. 2009: Elsevier.
22. Xu, C., et al., *Microstructure and mechanical behavior of as-built and heat-treated Ti-6Al-7Nb produced by laser powder bed fusion*. Materials Science and Engineering: A, 2020. **793**: p. 139978.
23. Polmear, I., et al., *Light alloys: metallurgy of the light metals*. 2017: Butterworth-Heinemann.
24. Ortalá, S., *Manual del Titanio y sus Aleaciones*. Ingeniería de materiales, 2012.

25. Haghghi, S.E., et al., *Effect of  $\alpha$  "martensite on the microstructure and mechanical properties of beta-type Ti-Fe-Ta alloys*. *Materials & Design*, 2015. **76**: p. 47-54.
26. Yeganeh, V.E. and P. Li, *Effect of beam offset on microstructure and mechanical properties of dissimilar electron beam welded high temperature titanium alloys*. *Materials & Design*, 2017. **124**: p. 78-86.
27. Zhang, L.C. and L.Y. Chen, *A review on biomedical titanium alloys: recent progress and prospect*. *Advanced Engineering Materials*, 2019. **21**(4): p. 1801215.
28. Kazi, B.A. and M.M. Abdul. *Parametric Optimization of Machining Ti-Alloys in Respect to Surface Roughness-A Review*. in *Applied Mechanics and Materials*. 2012. Trans Tech Publ.
29. Dai, N., et al., *Corrosion behavior of selective laser melted Ti-6Al-4 V alloy in NaCl solution*. *Corrosion Science*, 2016. **102**: p. 484-489.
30. Dai, N., et al., *Heat treatment degrading the corrosion resistance of selective laser melted Ti-6Al-4V alloy*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2017. **164**(7): p. C428.
31. Bai, Y., et al., *Improved corrosion behaviour of electron beam melted Ti-6Al-4V alloy in phosphate buffered saline*. *Corrosion Science*, 2017. **123**: p. 289-296.
32. Bieler, T., R. Trevino, and L. Zeng, *Alloys: Titanium*. 2005.
33. Gallego, J., et al., *Microstructural characterization of Ti-6Al-7Nb alloy after severe plastic deformation*. *Materials Research*, 2012. **15**(5): p. 786-791.
34. Costa, B.C., et al., *Vanadium ionic species from degradation of Ti-6Al-4V metallic implants: In vitro cytotoxicity and speciation evaluation*. *Materials Science and Engineering: C*, 2019. **96**: p. 730-739.
35. Rhoads, L.S., et al., *Cytotoxicity of nanostructured vanadium oxide on human cells in vitro*. *Toxicology in Vitro*, 2010. **24**(1): p. 292-296.

36. Ress, N., et al., *Carcinogenicity of inhaled vanadium pentoxide in F344/N rats and B6C3F1 mice*. Toxicological Sciences, 2003. **74**(2): p. 287-296.
37. Bolzoni, L., E.M. Ruiz-Navas, and E. Gordo, *Evaluation of the mechanical properties of powder metallurgy Ti-6Al-7Nb alloy*. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2017. **67**: p. 110-116.
38. Li, Y., et al., *Cytotoxicity of titanium and titanium alloying elements*. Journal of dental research, 2010. **89**(5): p. 493-497.
39. Chlebus, E., et al., *Microstructure and mechanical behaviour of Ti—6Al—7Nb alloy produced by selective laser melting*. Materials Characterization, 2011. **62**(5): p. 488-495.
40. Liu, X., P.K. Chu, and C. Ding, *Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2004. **47**(3-4): p. 49-121.
41. López, M.F., A. Gutiérrez, and J.A. Jiménez, *In vitro corrosion behaviour of titanium alloys without vanadium*. Electrochimica Acta, 2002. **47**(9): p. 1359-1364.
42. Ashida, M., et al., *Superplasticity in the Ti-6Al-7Nb alloy processed by high-pressure torsion*. Materials Science and Engineering: A, 2015. **640**: p. 449-453.
43. Niinomi, M. and C.J. Boehlert, *Titanium alloys for biomedical applications*, in *Advances in Metallic Biomaterials*. 2015, Springer. p. 179-213.
44. Sercombe, T., et al., *Heat treatment of Ti-6Al-7Nb components produced by selective laser melting*. Rapid Prototyping Journal, 2008. **14**(5): p. 300-304.
45. Polozov, I., et al., *Synthesis of Ti-5Al, Ti-6Al-7Nb, and Ti-22Al-25Nb alloys from elemental powders using powder-bed fusion additive manufacturing*. Journal of Alloys and Compounds, 2018. **763**: p. 436-445.

46. Hussein, M.A., et al., *Electrochemical corrosion and in vitro bioactivity of nano-grained biomedical Ti-20Nb-13Zr alloy in a simulated body fluid*. Materials, 2018. **11**(1): p. 26.
47. Sharma, B., S.K. Vajpai, and K. Ameyama, *Microstructure and properties of beta Ti-Nb alloy prepared by powder metallurgy route using titanium hydride powder*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. **656**: p. 978-986.
48. Wen, M., et al., *Fabrication of Ti-Nb-Ag alloy via powder metallurgy for biomedical applications*. Materials & Design (1980-2015), 2014. **56**: p. 629-634.
49. Bolzoni, L., et al., *Mechanical behaviour of pressed and sintered CP Ti and Ti-6Al-7Nb alloy obtained from master alloy addition powder*. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2013. **20**: p. 149-161.
50. El-Eskandarany, M.S., *Mechanical alloying: nanotechnology, materials science and powder metallurgy*. 2015: Elsevier.
51. Li, X., et al., *The formation and evolution mechanism of amorphous layer surrounding Nb nano-grains in Nb-Al system during mechanical alloying process*. Journal of Alloys and Compounds, 2019. **779**: p. 175-182.
52. Suryanarayana, C., *Mechanical alloying and milling*. Progress in materials science, 2001. **46**(1-2): p. 1-184.
53. El-Eskandarany, M.S., *Mechanical alloying: For fabrication of advanced engineering materials*. 2001: William Andrew.
54. Zhuravleva, K., et al., *Mechanical Alloying of  $\beta$ -Type Ti-Nb for Biomedical Applications*. Advanced Engineering Materials, 2013. **15**(4): p. 262-268.
55. Wang, W., et al., *Sintering and properties of mechanical alloyed Ti3AlC2-Cu composites*. Materials Science and Engineering: A, 2017. **685**: p. 154-158.
56. Hernandez, F.C.R., J.M.H. Ramírez, and R. Mackay, *Al-Si alloys: automotive, aeronautical, and aerospace applications*. 2017: Springer.

57. Masuda, H., K. Higashitani, and H. Yoshida, *Powder technology: fundamentals of particles, powder beds, and particle generation*. 2006: CRC press.
58. Matsuura, K., et al., *Precipitation of Si particles in a super-rapidly solidified Al-Si hypereutectic alloy*. *Materials chemistry and physics*, 2003. **81**(2-3): p. 393-395.
59. *ASTM B962-08, Standard test methods for density of compacted or sintered powder metallurgy (PM) products using Archimedes' principle*, in *ASTM International*. 2008: West Conshohocken, PA.
60. *ASTM E9-19, Standard test methods of compression testing of metallic materials at room temperature*, in *ASTM International*. 2019: West Conshohocken, PA.
61. *ASTM E384-17, Standard test method for microindentation hardness of materials*, in *ASTM International 2017*: West Conshohocken, PA.
62. *ASTM G31-72, Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*, in *ASTM international*. 2004: West Conshohocken, PA.
63. *ASTM G5-14, Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements*, in *ASTM international*. 2014: West Conshohocken, PA.
64. Kokubo, T. and H. Takadama, *How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?* *Biomaterials*, 2006. **27**(15): p. 2907-2915.
65. Sailer, R. and G. McCarthy, *ICDD grant-in-aid*. Fargo, North Dakota, USA: North Dakota State university, 1993.
66. Hanawalt, J., H. Rinn, and L. Frevel, *Chemical analysis by X-ray diffraction*. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 1938. **10**(9): p. 457-512.
67. File, P.D., *File 00-035-0789*. International Center for Diffraction Data, PDF-2/Release, 2007.

68. Takata, N., K. Uematsu, and M. Kobashi, *Compressive properties of porous Ti-Al alloys fabricated by reaction synthesis using a space holder powder*. Materials Science and Engineering: A, 2017. **697**: p. 66-70.
69. Bolzoni, L., et al. *Comparison of Microstructure and Properties of Ti-6Al-7Nb Alloy Processed by Different Powder Metallurgy Routes*. in *Key Engineering Materials*. 2013. Trans Tech Publ.
70. Fujibayashi, S., et al., *Osteoinduction of porous bioactive titanium metal*. Biomaterials, 2004. **25**(3): p. 443-450.
71. Huang, J.-Y., et al., *Systematic evaluation of selective fusion additive manufacturing based on thermal energy source applied in processing of titanium alloy specimens for medical applications*. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2020. **109**(9): p. 2421-2429.
72. Liang, Z., et al., *The effect of heat treatment on microstructure evolution and tensile properties of selective laser melted Ti6Al4V alloy*. Journal of Alloys and Compounds, 2019. **782**: p. 1041-1048.
73. Kumar, P. and U. Ramamurty, *Microstructural optimization through heat treatment for enhancing the fracture toughness and fatigue crack growth resistance of selective laser melted Ti6Al4V alloy*. Acta Materialia, 2019. **169**: p. 45-59.
74. Lütjering, G., *Influence of processing on microstructure and mechanical properties of ( $\alpha$ +  $\beta$ ) titanium alloys*. Materials Science and Engineering: A, 1998. **243**(1-2): p. 32-45.
75. Bolzoni, L., et al., *Aleación biomédica de titanio ti-6al-7nb producida mediante técnicas pulvimetalúrgicas*. 2010.
76. Huang, H.-H., et al., *Improvements in the corrosion resistance and biocompatibility of biomedical Ti-6Al-7Nb alloy using an electrochemical anodization treatment*. Thin Solid Films, 2013. **528**: p. 157-162.



77. Nouri, A., P. Hodgson, and C. Wen, *Effect of process control agent on the porous structure and mechanical properties of a biomedical Ti–Sn–Nb alloy produced by powder metallurgy*. *Acta biomaterialia*, 2010. **6**(4): p. 1630-1639.
78. Kumar, N., et al., *TiO<sub>2</sub> and its composites as promising biomaterials: a review*. *Biometals*, 2018. **31**(2): p. 147-159.
79. *ASTM F1295-16, Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-7Niobium Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56700)*, in *ASTM International*. 2016: West Conshohocken, PA.