



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

DOCTORADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA MECÁNICA

**“ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ESPUMAS METÁLICAS BASE
TITANIO CON ADICIONES DE Nb y Sn PARA DETERMINAR SU
COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN”**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA MECÁNICA**

PRESENTA

M.C. ELPIDIO JIMÉNEZ MADRIGAL

ASESOR

Dr. ERASMO CADENAS CALDERÓN

Co-ASESOR EXTERNO

Dr. CLAUDIO EDUARDO AGUILAR RAMÍREZ

MORELIA, MICH. SEPTIEMBRE 2023



Dedicatoria

A mis padres Elpidio y mi madre Xochitl por su gran amor y apoyo para todas las metas propuestas en mi vida.

A mi esposa Daniela por el gran cariño, amor y comprensión. Por ser mi compañera de vida creer en mi y animarme cuando lo he requerido.

A mis hijas Adriana y Fany, que han sido mi motor y mi inspiración.

A mis hermanos Othon y Lenin que siempre han estado conmigo.

A mis compañeros que conocí durante el posgrado y que mas que compañeros formaron a ser unos grandes amigos, Saul, Aldo, Cintya Arrollo, Miriam, Cynthia, Mari Cruz, Paulina, Beto, Flaviano, Karina y tantos compañeros y amigos que convivieron conmigo.

Agradecimientos

A la facultad y al posgrado de Ingeniería Mecánica de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, y a todos sus académicos, por la formación otorgada y las herramientas brindadas.

A la Universidad Técnica Federico Santa María de Valparaíso Chile por la estancia doctoral, por los equipo técnico y académico brindado.

En memoria del Dr. Luis Béjar Gómez que en paz descansa y que no pudo acompañarme al final de este recorrido, agradezco sus consejos y su acompañamiento como asesor de este proyecto y como un buen amigo.

Al Dr. Claudio Aguilar que me abrió las puertas en la Universidad Técnica Federico Santa María de Valparaíso Chile, lo cual fue posible realizar este proyecto de investigación, por sus asesorías, su acompañamiento, por compartir su conocimiento, gracias.

Al Dr. Saul Domínguez García por el apoyo académico brindado por su asesoría en este proyecto de investigación.

Al Dr. Marco Antonio Espinosa Medina por el acompañamiento y asesoría de este proyecto por el préstamo de equipo para realizar la parte experimental de corrosión compartir sus conocimientos y asesorías.

Al Dr. Erasmo Cadenas Calderón por su asesoría.

A todas aquellas personas que, durante el recorrido de este proyecto de investigación, me ayudaron o apoyaron directa o indirectamente.

A la Universidad Intercultural Indígena de Michoacán por el permiso otorgado.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para que este proyecto de investigación se llevara en buen termino.

ÍNDICE

Resumen.....	8
Abstract	9
I. INTRODUCCIÓN.....	10
II. ESTADO DEL ARTE	11
2.1 Procedimiento y obtención de biomateriales por el método de pulvimetalurgia.	14
III. ANTECEDENTES	16
IV. MARCO TEÓRICO.....	17
4.1 Fases cristalinas.....	17
4.2 Método de Rietveld	19
4.3 Propiedades mecánicas.....	20
4.4 Pulvimetalurgia.	20
4.5 Aleación	22
4.6 Aleado mecánico	22
4.7 Biomaterial y Biocompatibilidad	23
4.8 hueso humano.....	24
4.9 Espumas de Titanio.	25
4.10 Metalografía	26
4.11 Apantallamiento	27
4.12 Corrosión.....	29
4.13 Pruebas electroquímicas.....	30
4.14 Tafel	31
4.15 Métodos gráficos: diagramas de impedancia	32
4.13.1 Diagrama de Nyquist.	33
4.13.2 Bode.....	34
V. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	37
Definición del problema.....	37
Hipótesis.....	37
Objetivos	38
VI. METODOLOGÍA	39
6.1 Selección de los polvos.	39

6.2 Molienda de polvos.	41
6.3 Estudio del efecto de molienda.	43
6.3.1 Cuantificación de transformación de fase beta mediante el método de Rietveld.	44
6.4 Compactación de polvos.	45
6.5 Mezclado de polvos con el agente espaciador.	45
6.6 Sinterización.	48
6.7 Metalografía.	49
6.8 Modulo de Young.	50
6.8.1. Medición densidad y la porosidad de las probetas y espumas sinterizadas.	50
6.9 Pruebas electroquímicas.	53
VII. RESULTADOS.	57
7.1 Molienda.	57
7.2 Compactación.	65
7.3 Sinterizado.	65
7.4 Microscopia óptica probetas y espumas.	67
7.5 Análisis de las probetas por Microscopía Electrónica de Barrido.	71
7.6 Propiedades mecánicas.	77
7.7 Evaluación electroquímica de las probetas sin espaciador.	79
7.8 Caracterización de las probetas corroídas.	86
VIII. CONCLUSIONES.	91
BIBLIOGRAFÍA.	93

Índice de figuras

Fig. 4.1	Estructura cristalina de la fase α hcp y β bcc.	17
Fig. 4.2	Diagrama de fase pseudo-binario del estabilizador Ti- β .	19
Fig. 4.3	Esquema del proceso metalúrgico de polvos.	21
Fig. 4.4	Esquema que representa el movimiento de las bolas dentro del molino de bolas. Cortesía de Gilson Company, Inc., Worthington.	23
Fig. 4.5	Módulo de elasticidad de aleaciones biomédicas.	29
Fig. 4.6	Simulación de una interfase electroquímica en función de elementos eléctricos pasivos.	31
Fig. 4.7	Curva característica de Tafel.	32
Fig. 4.8	Diagrama de Nyquist para un circuito sencillo RC en paralelo.	33
Fig. 4.9	Diagrama de Bode en amplitud para un ejemplo del circuito RC paralelo (con $R_e=10\Omega\text{cm}^2$, $R=100\Omega\text{cm}^2$ y $C=20\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$)	35
Fig. 4.10	Diagrama de Bode en fase para un ejemplo del circuito RC paralelo (con $R_e=10\Omega\text{cm}^2$, $R=100\Omega\text{cm}^2$ y $C=20\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$)	35
Fig. 6.1	Polvos de Ti, Nb y Sn.	39
Fig. 6.2	Jarro y Bolas recubiertas con titanio.	40
Fig. 6.3	Bolas de óxido de zirconio estabilizados con itria.	41
Fig. 6.4	Jarros de óxido de zirconio estabilizados con itria.	42
Fig. 6.5	Cámara de guantes.	42
Fig. 6.6	Molino planetario Retsch PM 400.	43
Fig. 6.7	Difractómetro de rayos X.	43
Fig. 6.8	Microscopio Electrónico de Barrido.	44
Fig. 6.9	Máquina de Compactación Zwick/Roell modelo Z030 y matriz y Polivinil PVA a 10% H ₂ O.	45
Fig. 6.10	Mezclador de Polvos RETSCH modelo MM 400.	46
Fig. 6.11	Mezcla de polvos y Compactación.	47
Fig. 6.12	Sinterización	48
Fig. 6.13	Ciclo térmico.	49
Fig. 6.14	a) rectificadora pulidora, b) Microscopio óptico.	50
Fig. 6.15	Medición masa seca.	51
Fig. 6.16	Medición masa sumergida y saturada.	51
Fig. 6.17	Osciloscopio Tektronix TDS 2012B	53
Fig. 6.18	Análisis de las probetas por DRX y SEM	54
Fig. 6.19	Proceso de montaje para estudio de corrosión.	55
Fig. 6.20	Celda electroquímica.	56
Fig. 7.1	Gráficas de los difractogramas: a) Ti ₃₀ Nb ₀ Sn, b) Ti ₃₀ Nb ₆ Sn, c) Ti ₃₀ Nb ₉ Sn, d) Ti ₃₀ Nb ₁₂ Sn.	57
Fig. 7.2	Fases de la molienda a 10h con variable de Sn.	58
Fig. 7.3	Identificación de fases: a) Ti ₃₀ Nb ₀ Sn, b) Ti ₃₀ Nb ₆ Sn, c) Ti ₃₀ Nb ₉ Sn, d) Ti ₃₀ Nb ₁₂ Sn.	59

Fig. 7.4	Distribución de fase alfa y beta en diferentes aleaciones.	60
Fig. 7.5	Micrografía SEM de los polvos a 5000 x, a) Ti-30Nb-0Sn, b) Ti-30Nb-6Sn, c) Ti-30Nb-9Sn y d) Ti-30Nb-12Sn.	61
Fig. 7.6	Micrografía SEM y su distribución estequiométrica de los polvos a 5000 x. a) Ti-30Nb-0Sn, b) Ti-30Nb-6Sn, c) Ti-30Nb-9Sn y d) Ti-30Nb-12Sn.	62
Fig. 7.7	Mapeo puntual de las aleaciones Ti-30Nb-xSn a) Ti30Nb0Sn, b) Ti30Nb6Sn, c) Ti30Nb9Sn, d) Ti30Nb12Sn.	64
Fig. 7.8	Comparación de la distribución en % peso de las aleaciones vs mapeo puntual.	64
Fig. 7.9	Espuma en verde	65
Fig. 7.10	Espumas sinterizadas	65
Fig. 7.11	Identificación de fases de las probetas sinterizadas sin espaciador.	66
Fig. 7.12	Identificación de fases de las probetas sinterizadas con 20 % de espaciador.	66
Fig. 7.13	Probetas sin espaciador, visto a 50 x, a) Ti30Nb0Sn, b) Ti30Nb6Sn, c) Ti30Nb9Sn, d) Ti30Nb12Sn.	68
Fig. 7.14	Probetas con 20% de espaciador, visto a 50 x, a) Ti30Nb0Sn, b) Ti30Nb6Sn, c) Ti30Nb9Sn, d) Ti30Nb12Sn.	69
Fig. 7.15	Probetas sin espaciador, visto a 50 x, a) Ti30Nb0Sn, b) Ti30Nb6Sn, c) Ti30Nb9Sn, d) Ti30Nb12Sn.	70
Fig. 7.16	Probetas con 20% de espaciador, visto a 50 x, a) Ti30Nb0Sn, b) Ti30Nb6Sn, c) Ti30Nb9Sn, d) Ti30Nb12Sn.	71
Fig. 7.17	Micrografías 500X de las probetas sin espaciador, a) Ti30Nb0Sn, b) Ti30Nb6Sn, c) Ti30Nb9Sn, d) Ti30Nb12Sn.	72
Fig. 7.18	Micrografías 500X de las espumas con 20% de espaciador, a) Ti30Nb0Sn, b) Ti30Nb6Sn, c) Ti30Nb9Sn, d) Ti30Nb12Sn.	73
Fig. 7.19	Micrografías 5000X de las probetas sin espaciador grabadas. a) Ti30Nb0Sn, b) Ti30Nb6Sn, c) Ti30Nb9Sn, d) Ti30Nb12Sn.	74
Fig. 7.20	Contenido elemental en las espumas sin espaciador grabadas. a) Material brillante y b) *Granos oscuros.	75
Fig. 7.21	Granos segregados de la espuma Ti30Nb12Sn. a) micrografía 100X de los granos, b) micrografía 500X de un grano.	75
Fig. 7.22	Micrografías 5000X de las probetas con 20% de espaciador. a) Ti30Nb0Sn, b) Ti30Nb6Sn, c) Ti30Nb9Sn, d) Ti30Nb12Sn.	76
Fig. 7.23	Contenido elemental en las espumas con 20% de espaciador. a) Material brillante y b) Zona oscura.	77
Fig. 7.24	Porosidad de las probetas comparada con el hueso humano. a) probetas sin espaciador y b) espumas con 20% de espaciador.	77
Fig. 7.25	Densidad de las probetas comparada con la densidad promedio del hueso humano. a) probetas sin espaciador y b) espumas con 20% de espaciador	78
Fig. 7.26	Módulo elástico de las probetas comparada con el módulo elástico promedio del hueso humano. a) probetas sin espaciador y b) espumas con 20% de espaciador.	78
Fig. 7.27	Curvas de Tafel de las probetas a partir de los ensayos de corrosión.	80

Fig. 7.28	Resultados EIS de las probetas inmersas en solución de Hank a 37 °C, al inicio de la inmersión: A) Gráfica de Nyquist, B) Vista cercana de la gráfica de Nyquist, C) grafica de Bode impedancia y fase.	82
Fig. 7.29	Resultados EIS de las probetas inmersas en solución de Hank a 37 °C, después de 24 horas de inmersión: A) Gráfica de Nyquist, B) Vista cercana de la gráfica de Nyquist, C) grafica de Bode impedancia y fase.	83
Fig. 7.30	Modelos de circuitos equivalentes de los mecanismos de corrosión observados en las interfaces: Modelo 1 para aleaciones 0sn(S1), 9Sn(S3) y 12Sn(S4) y Modelo 2 para aleación 6Sn(S2).	85
Fig. 7.31	Micrografías 5000X de las muestras de aleación corroídas. A) 0Sn(S1), B) 6Sn(S2), C) 9Sn(S3), D) 12Sn(S4).	87

Índice de tablas

Tabla 2.1	Impacto biológico: el rojo indica una grave preocupación; El amarillo indica una preocupación moderada; El verde indica mínima / sin preocupación.	13
Tabla 4.1	propiedades de los elementos Ti, Nb y Sn.	20
Tabla 4.2	Propiedades físicas y mecánicas del hueso cortical hidratado y esponjoso. (ρ = densidad aparente, σ = resistencia a la compresión, E = módulo de Young).	25
Tabla 4.3	Composiciones típicas de micrograbadores adecuados en la mayoría de las aplicaciones de metalografía de titanio.	27
Tabla 6.1	Cantidad de los elementos Ti, Nb y Sn en %at y %wt.	39
Tabla 6.2	Descripción de los elementos Ti, Nb y Sn.	39
Tabla 6.3	Peso de los polvos.	40
Tabla 6.4	Masa de material de recubrimiento.	40
Tabla 6.5	Cantidad en peso de bolas.	41
Tabla 6.6	Peso unitario de aleación con 0% de espaciador.	45
Tabla 6.7	Peso unitario de aleación con 20% de espaciador.	46
Tabla 6.8	Especificaciones de la solución Hank's.	54
Tabla 7.1	Elementos, estructura cristalina y su número de COD.	60
Tabla 7.2	Parámetros de polarización obtenidos por el método de los interceptos.	80
Tabla 7.3	Parámetros EIS obtenidos mediante el ajuste de datos experimentales de las aleaciones Ti-Nb-Sn con ECM análogos (fig.7.30).	86

Resumen

Las aleaciones de titanio beta tienen un buen comportamiento en el área médica como biomaterial, uno de los procesos de sintetización de las espumas metálicas ha sido el aleado mecánico donde la metalurgia de polvos se ha visto como un método alternativo para aleación de diferentes elementos que no se pueden alea fácilmente por métodos comunes, como es la fusión por la alta reactividad del titanio, en este trabajo se hizo un proceso de aleación utilizando polvos de alta pureza, teniendo como elemento principal el titanio por sus características ya antes mencionadas, el niobio como un material betageno del titanio y el estaño como un elemento neutro y como caso de estudio en diferentes porcentajes atómicos, Ti-30Nb-xSn ($x = 0, 6, 9, 12 \%$ at) los cuales se molieron en un molino planetario de bolas de alta energía a 10 horas, donde se analizó la transformación del titanio a la fase β en la aleación, el titanio al ser un elemento alotrópico cambia su fase de alfa a beta, los elementos como el niobio y el estaño ayudan a transformar la fase del titanio, las aleaciones se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) y los patrones se analizaron por el método Rietveld con el software MAUD[®], con el cual se hizo un análisis de cuantificación de la transformación de fase, la finalidad de obtener una aleación de titanio con microestructura β es que destacan por sus buenas propiedades específicas, su resistencia a la corrosión y su bajo modulo elástico. Por métodos de caracterización como SEM y EDS se analizaron estas moliendas donde se muestra la morfología de las diferentes aleaciones, así como su distribución estequiométrica. Posteriormente se sinterizaron las probetas de las cuales se determinó su densidad de estas, por el método de Arquímedes, a las diferentes probetas se hizo un análisis de la superficie exterior mediante metalografía para medir el promedio de la porosidad externa. Para estudiar su comportamiento a la corrosión se hicieron pruebas mediante estudios de corrosión electroquímica inmersas en solución de Hank's a una temperatura de $37 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, en la cual se obtuvieron resultados de comportamiento a la corrosión de estas aleaciones, las cuales se muestran en las curvas de Tafel, Bode y Nyquist.

Palabras claves: Pulvimetalurgia, titanio beta, aleado mecánico, biomateriales, electroquímica.

Abstract

Beta titanium alloys perform well in the medical area as a biomaterial. One of the synthesizing processes for metallic foams has been mechanical alloying, where powder metallurgy has been seen as an alternative method for alloying different elements that do not they can be easily alloyed by common methods, such as fusion due to the high reactivity of titanium, in this work an alloy process was carried out using high purity powders, with titanium as the main element due to its aforementioned characteristics, niobium as a betagenic material of titanium and tin as a neutral element and as a case study in different atomic percentages, Ti-30Nb-xSn ($x = 0, 6, 9, 12\%$ at) which were ground in a planetary ball mill of high energy at 10 hours, where the transformation of titanium to the β phase in the alloy was analyzed. Titanium, being an allotropic element, changes its phase from alpha to beta, the elements com or niobium and tin help to transform the titanium phase, the alloys were characterized by X-ray diffraction (XRD) and the patterns were analyzed by the Rietveld method with the MAUD® software, with which a quantification analysis was made. After the phase transformation, the purpose of obtaining a titanium alloy with a β microstructure is that it stands out for its good specific properties, its resistance to corrosion and its low elastic modulus. Using characterization methods such as SEM and EDS, these grindings were analyzed, showing the morphology of the different alloys, as well as their stoichiometric distribution. Subsequently, the specimens were sintered and their density was determined by the Archimedean method. An analysis of the outer surface was made to the different specimens by metallography to measure the average external porosity. To study their corrosion behavior, tests were carried out by means of electrochemical corrosion studies immersed in Hank's solution at a temperature of 37 ± 1 °C, in which results of corrosion behavior of these alloys were obtained, which are shown in the Tafel, Bode and Nyquist curves.

Keywords: Powder metallurgy, beta titanium, mechanical alloy, biomaterials, electrochemistry.

I. INTRODUCCIÓN

La selección de materiales para ser usadas en las aplicaciones médicas es extremadamente difícil y depende de varios factores. Primero el material debe tener buenas propiedades mecánicas, excelente compatibilidad y buena resistencia a la corrosión [1]. Para la implantología de piezas que requieren una función estructural y permanente, es importante tener, un módulo elástico que se acerque al módulo elástico del hueso (10-30 Gpa) para que no aparezcan problemas de apantallamiento de tensiones, debido a la gran diferencia entre el módulo del material implantado y el del hueso al que se fija la prótesis [2][3]. Las aleaciones de Ti β cumplen con las características anteriores además de tener un bajo módulo de Young.

Un biomaterial, es cualquier material diseñado y fabricado para formar un dispositivo con el objeto de interactuar satisfactoriamente con un medio biológico, principalmente el cuerpo humano. Esto abarca desde hilos para suturas en intervenciones quirúrgicas hasta materiales empleados, como prótesis e implantes, en ortopedia, traumatología y odontología.

Los materiales biocompatibles, se refieren principalmente a esos materiales que interactúan con tejido u órganos humanos de una manera que permite su funcionalidad total o parcial que se relaciona con su superficie y compatibilidad estructural, su compatibilidad superficial se refiere principalmente a su grado de adaptación del huésped, con respecto a las características biológicas, químicas y superficiales, mientras que la compatibilidad estructural se refiere a la mecánica aceptación del comportamiento como rigidez, módulo elástico y resistencia lo que afectaría la integración genuina entre implante e interfaz tisular [4].

Las mejoras tecnológicas y médicas actuales han generado un notorio aumento en la expectativa de vida en la población mexicana (de 34 a 77 años en el periodo 1930-2014), el que ha propiciado el aumento de enfermedades degenerativas y el uso de implantes médicos. Adicionalmente la realidad mexicana indica que gran parte de los materiales usados para implantes y prótesis médicos son importados a elevados costos. Motivados por estos antecedentes el presente trabajo busca generar conocimiento en la síntesis de biomateriales resistentes a la corrosión para aplicaciones en implantes médicos. La presente propuesta tiene por objetivo estudio sobre el comportamiento a la corrosión en espumas Ti-30Nb-XSn (X = 0,6, 9 y 12 % at) que poseen potencial para usos en implantes médicos.

II. ESTADO DEL ARTE

La biocompatibilidad del material se define como su capacidad para mantener en armonía con los tejidos del huésped[5]. En general, los biomateriales son sustancias distintas de los alimentos o medicamentos contenidas en sistemas terapéuticos o de diagnóstico que están en contacto con tejidos o fluidos biológicos. Desempeñan un papel central en los dispositivos extracorpóreos, desde lentes de contacto hasta dializadores renales, y son componentes esenciales de los implantes, desde injertos vasculares hasta marcapasos cardíacos [6].

Se han desarrollado aleaciones de titanio para aplicaciones médicas, la producción comercial del titanio se hizo viable con la invención del proceso Kroll en 1946 [7], desde su introducción las aleaciones de Ti se han empleado para en una amplia gama para aplicaciones biomédicas que incluyen fusión espinal reparación esquelética e implantes dentales[3].

Se han desarrollado dos generaciones de aleaciones de titanio para aplicaciones médicas, la primera generación de aleaciones α y $(\alpha+\beta)$ con un alto módulo de Young (~ 110 GPa) que se desarrollaron entre 1950 y 1990. La segunda generación de aleaciones β tienen módulos más bajos (55 -90 GPa), que han estado en desarrollo desde los años 90s. Actualmente se han desarrollado aleaciones de base Ti, para adaptarse mejor al módulo de diferentes tipos de hueso humano (cortical: 3- 30 Gpa) [8].

La microestructura β se consigue mediante la adición, en grandes cantidades de elementos estabilizantes de la fase β . Estos elementos son muy pesados, en comparación del titanio, y presentan un carácter refractario que dificulta la formación de aleaciones. Los principales elementos betágenos son el Nb y el Mo [9][10]. La pulvimetalurgia se muestra como una de las mejores formas de procesar estos materiales frente a procesados por técnicas de fusión ya que se obtienen piezas prácticamente acabadas, sin necesidad de grandes mecanizados posteriores y no es necesario, en la mayoría de casos, hacer tratamientos térmicos posteriores la mezcla elemental de polvos se presenta como un proceso relativamente sencillo y de fácil aplicación industrial [11].

Numerosas aleaciones de Ti-Nb han sido preparadas y probadas en aplicaciones biomédicas. La excelente biocompatibilidad de ambos elementos ya ha sido demostrada en varios estudios [12][13], así como su resistencia a la corrosión simulado en solución Hank's y NaCl

[9][14]. Se han experimentado aleaciones con una relación de Ti-35Nb (% masa) con fase β , con mejor compromiso en vista de la estructura de la fase, resistencia a la corrosión, módulo elástico y dureza Vickers [15]. Como se ha dicho anteriormente los elementos estabilizadores de la fase β más utilizados son el molibdeno y el niobio. Se ha visto que en publicaciones existentes la utilización de Nb es mucho mayor.

En este trabajo se propuso utilizar también el estaño ya que reduce el módulo elástico con el incremento de porcentajes de este, su punto de fusión relativamente bajo (232 °C) [16], y se ha comprobado que se difunde bien durante el sinterizado además de que ayuda a la difusión del niobio en esta etapa de sinterización [17]. El Sn en la forma SnCl_2 , ha demostrado un pronunciado efecto genotóxico que excede el del cromo hexavalente en las células de ovarios de mamíferos [18], y una citotoxicidad relativamente alta [19]. Cabe señalar, sin embargo, que el estado estannoso (Sn^{2+}) se oxida rápidamente al estado estánico (Sn^{4+}), que también es el ion producido por el ataque de oxígeno. Esta especie iónica alternativa, en comparación, demuestra una buena resistencia a la corrosión junto con una citotoxicidad excepcionalmente baja y sin evidencia de genotoxicidad o mutagenicidad. Como tal el Sn puede considerarse adecuado, habiendo revisado brevemente los elementos de aleaciones comunes, se muestra un resumen en la tabla 2.1. Se puede ver que el Ti, Au, Sn, Ta, Nb, Ru, y Zr pueden clasificarse como altamente biocompatibles [20].

Tabla 2.1 – Impacto biológico: el rojo indica una grave preocupación; El amarillo indica una preocupación moderada; El verde indica mínima / sin preocupación.

Posición periódica	Elemento	Biocompatible	Cancerígeno	Genotóxico	Mutagénico	Citotóxico	Alergénico	Propenso a la corrosión	Otro*	
3d	Ti	Si	No	No	No	Med	No	No	No	
	V	No	Si	Si	Si	Alto	Disputa	No	No	
	Cr	No	Disputa	Si	Si	Alto	Si	No	No	
	Mn	No	No	Si	No	Alto	No	Si	No	
	Fe	No	No	Si	Disputa	Med	No	Si	No	
	Co	No	Si	Si	Si	Alto	Si	Si	Si	
	Ni	No	Si	Si	Si	Alto	Si	Si	Si	
	Cu	No	No	Si	Si	Alto	Si	Si	Si	
4d	Zr	Si	No	No	No	Bajo	No	No	No	
	Nb	Si	No	No	No	Bajo	No	No	No	
	Mo	No	Disputa	Si	Si	Bajo	Si	Si	Si	
	Tc	Radioactivo								
	Ru	Si	No	No	No	Med	No	No	Si	
	Rh	No	Si	Si	Si	Alto	Desconocido	No	No	
	Pd	No	Si	No	Disputa	Med	Si	No	No	
	Ag	No	No	No	No	Alto	Si	No	Si	
5d	Hf	Desconocido	Desconocido	Desconocido	Desconocido	Med	No	No	Desconocido	
	Ta	Si	No	No	No	Bajo	No	No	No	
	W	No	Si	Si	No	Med	No	Si	No	
	Re	Desconocido	Desconocido	Desconocido	Desconocido	Desconocido	No	No	Desconocido	
	Os	No	Desconocido	Si	Si	Alto	No	Si	No	
	Ir	No	No	No	Si	Alto	No	No	Si	
	Pt	No	Si	Si	Si	Alto	Si	No	No	
	Au	Si	No	No	No	Alto	No	No	No	
Other	Al	No	No	Si	No	Bajo	No	No	Si	
	Zn	No	No	No	No	Alto	No	No	Si	
	Sn	Si	No	No	No	Bajo	No	No	Si	

*otro: se refiere a problemas más allá de los ya mencionados. Por ejemplo; hemólisis, efectos neurológicos, etc.

2.1 Procedimiento y obtención de biomateriales por el método de pulvimetalurgia.

La pulvimetalurgia es una alternativa de procesamiento de metales técnica que es diferente del procesamiento de aleaciones solidificadas en estado fundido, como se describe en las secciones anteriores. En la pulvimetalurgia, los polvos de aleación se compactan en la forma deseada y se densifican mediante un proceso de sinterización. Hay varias ventajas de la ruta de la pulvimetalurgia sobre otras rutas que procesan aleaciones solidificadas por fusión. Algunas de estas ventajas son las siguientes: a) Los componentes preparados por pulvimetalurgia pueden tener una composición homogénea en oposición a la ocurrencia común de segregación elemental durante la solidificación por fusión. b) La pulvimetalurgia se puede utilizar para preparar componentes de forma casi neta, lo que reduce el costo al reducir el número de etapas de procesamiento. d) La pulvimetalurgia no implica la fusión y, por lo tanto, es una técnica viable para producir aleaciones que tienen puntos de fusión altos. Además, puede ser útil en la preparación de aleaciones que consisten en elementos con grandes diferencias en los puntos de fusión. e) La pulvimetalurgia también se puede utilizar para preparar estructuras porosas. Debido a varias de estas ventajas, se investiga la pulvimetalurgia. Debido a varias de estas ventajas, la pulvimetalurgia se investiga como un enfoque para preparar aleaciones de β Ti para aplicaciones biomédicas.

Las técnicas más comúnmente aplicadas para preparar polvos de aleaciones de β Ti son el mezclado y la aleación mecánica por molienda de bolas. Los polvos elementales se someten a una difusión en estado sólido para transformarse en polvos de aleación con una composición homogénea. En otros casos, se prepara una mezcla en polvo de constituyentes y aleaciones maestras. Rara vez se emplea la preparación de polvos prealeados mediante técnicas como la atomización con gas. Recientemente, el polvo de una aleación de β Ti con una composición nominal de Ti-35Nb-7Zr-5Ta se preparó con éxito mediante atomización con gas. Los polvos de aleación se pueden compactar en frío aplicando presión, moldeado por inyección, o llenado directamente en la matriz para sinterización. Luego, los polvos se densifican para preparar la aleación a granel mediante sinterización. Las dos técnicas más comunes para densificación son la sinterización al vacío y la sinterización por plasma de chispa (SPS).

La utilidad de la pulvimetalurgia se puede mejorar combinándola con otras técnicas de procesamiento de metales, como laminado, forjado, estampación, extrusión, etc., para producir

aleaciones que de otro modo serían difíciles de preparar utilizando rutas de solidificación por fusión [21].

III. ANTECEDENTES

El aleado mecánico como una técnica de fabricación relativamente nueva que se ha posicionado como un proceso alternativo, versátil y elegante para la producción de nuevos materiales que por las vías convencionales no se puede lograr, como son aumento de solubilidad sólida en elementos inmiscibles, obtención de intermetálicos, materiales amorfos y nanocristalinos. Estos nuevos materiales presentan buenas combinaciones de propiedades físicas, mecánicas y magnéticas siendo muy atractivos para innovadoras aplicaciones en la amplia gama del desarrollo tecnológico contemporáneo [22]. Espumas metálicas de aleaciones como Ti-13Ta-12Sn %at, fueron sintetizadas mediante procesos de pulvimetalurgia y se analizó el comportamiento mecánico y electroquímico donde los resultados indican que esta espuma es resistente a la corrosión debido a la formación de una película protectora y las propiedades mecánicas, superando al acero inoxidable 316-L para aplicaciones biomédicas [23]. Estudios de espumas de aleaciones de Ti-13Ta-xSn, con $x=3,6,9$ y 12 %at, mostraron que la incorporación del estaño en estas aleaciones ayuda a promover la transformación del titanio de la fase α (hcp) a la fase β (fcc), en este estudio se demostró que en la molienda y con la adición de Sn en 6%at, se tuvo una transformación del 100% a la fase β esto mediante el análisis de DRX y respaldado con imágenes MET de alta resolución [24]. En las últimas dos décadas, las espumas de titanio han atraído un mayor interés de la industria biomédica debido a su excelente biocompatibilidad química y mecánica cuando se utilizan como implantes biomédicos. La estructura porosa juega un papel importante en la adhesión ósea a un implante, permitiendo su crecimiento en el componente. Además, los vacíos reducen el módulo elástico, promoviendo una mayor compatibilidad con el hueso, evitando el efecto de protección contra el estrés. En este sentido, el moldeo por inyección de metal es un proceso atractivo para la fabricación de espumas de titanio debido al alto control microestructural y la posibilidad de producir, a gran escala, piezas con estructuras complejas casi en forma de red [25].

IV. MARCO TEÓRICO

4.1 Fases cristalinas

El titanio puro, así como la mayoría de las aleaciones de titanio, cristaliza a bajas temperaturas en una estructura empaquetada cerrada idealmente hexagonal modificada, llamada titanio α . Sin embargo, a altas temperaturas, la estructura cúbica centrada en el cuerpo es estable y se denomina titanio β . La temperatura β -transus para titanio puro es 882 ± 2 °C. Las celdas unitarias atómicas del titanio a compacto hexagonal (hcp) y el titanio β cúbico centrado en el cuerpo (bcc) se muestran esquemáticamente en la figura con sus planos y direcciones más densamente empaquetados resaltados.

La existencia de dos estructuras cristalinas diferentes y la temperatura de transformación alotrópica correspondiente es de vital importancia, ya que son la base de la gran variedad de propiedades que alcanzan las aleaciones de titanio.

Tanto la deformación plástica como la velocidad de difusión están estrechamente relacionadas con la estructura cristalina respectiva. Además, la red cristalina hexagonal provoca una anisotropía característica del comportamiento mecánico del titanio. La anisotropía elástica es particularmente pronunciada. El módulo de Young de los monocristales de titanio varía consistentemente entre 145 GPa para una carga vertical al plano basal y solo 100 GPa paralela a este plano [26].

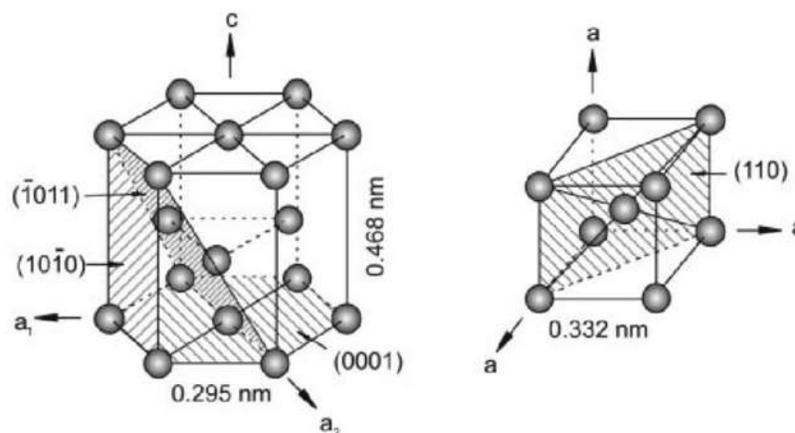


Fig. 4.1 Estructura cristalina de la fase α hcp y β bcc.

Las aleaciones de titanio pueden clasificarse como α , casi α , $\alpha+\beta$, metaestable β o estable β dependiendo de su microestructura a temperatura ambiente. En este sentido, los elementos de aleación para titanio se dividen en tres categorías: estabilizadores α , como Al, O, N, C, estabilizadores β , como Mo, V, Nb, Ta, (isomorfo), Fe, W, Cr, Si, Ni, Co, Mn, H (eutectoide) y neutro, como Zr. Las aleaciones de titanio α y casi α exhiben una resistencia a la corrosión superior y su utilidad como materiales biomédicos está limitada principalmente por su resistencia a baja temperatura ambiente. Por el contrario, las aleaciones $\alpha+\beta$ exhiben una mayor resistencia debido a la presencia de ambas fases α y β . Sus propiedades dependen de la composición, las proporciones relativas de las fases α/β y el tratamiento térmico previo de la aleación y las condiciones de procesamiento termomecánico. Las aleaciones β (metaestables o estables) son aleaciones de titanio con alta resistencia, buena formabilidad y alta templabilidad. Las aleaciones β también ofrecen la posibilidad única de combinar un módulo elástico bajo y una resistencia superior a la corrosión.

Una aleación β se define operativamente como una aleación cuya composición química se encuentra por encima de β_c , (Fig. 4.2), es decir, contiene suficiente contenido de estabilizador β total para retener el 100 % de β al enfriarse por encima del transus β .

Las aleaciones que se encuentran por encima de este nivel mínimo crítico de contenido de estabilizador β aún pueden encontrarse dentro de una región de dos fases, siendo la fase β resultante metaestable con el potencial de precipitar una segunda fase al envejecer.

Las aleaciones con un contenido creciente de aleaciones que finalmente superan un valor crítico β_s se consideran aleaciones β estables, en las que no se produce precipitación durante una exposición térmica práctica prolongada [27].

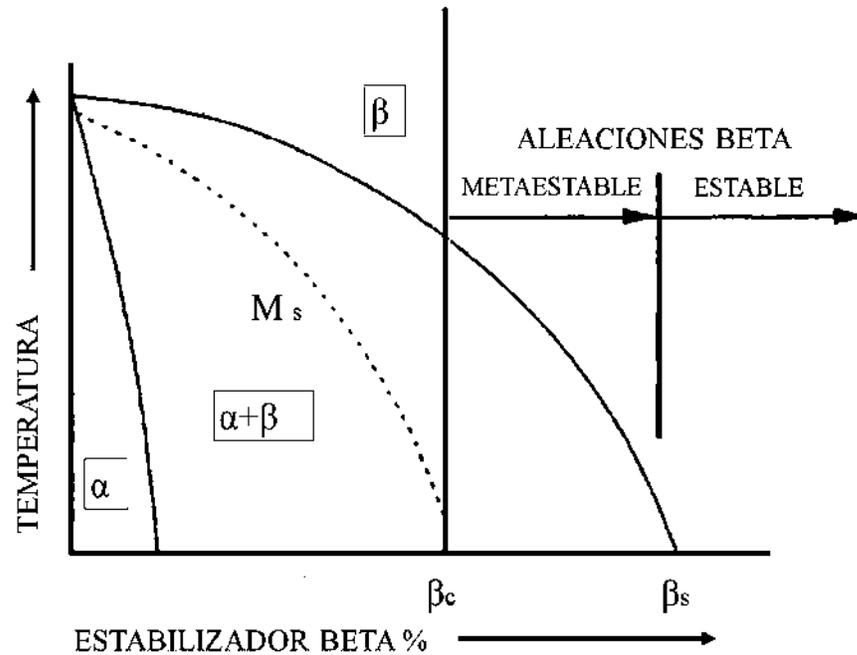


Fig. 4.2 Diagrama de fase pseudo-binario del estabilizador Ti- β .

4.2 Método de Rietveld

MAUD[®] significa Análisis de materiales mediante difracción. Es un programa general de análisis de difracción/reflectividad basada principalmente en el método Rietveld [28], este método ahora es ampliamente reconocido por su valor único para los análisis estructurales de casi todas las clases de materiales cristalinos que no están disponibles como monocristales. En este método, los refinamientos por mínimos cuadrados se llevan a cabo hasta que se obtiene el mejor ajuste entre todo el patrón de difracción de polvo observado tomado como un todo y todo el patrón calculado en base a los modelos refinados simultáneamente para las estructuras cristalinas, la óptica de difracción efectos, factores instrumentales y otras características del espécimen (p. ej., parámetros de red) que se deseen y se puedan modelar [29]. La función minimizada (4.1) en el refinamiento del patrón de difracción por el método de Rietveld es el Residuo S_y , el cual se define como:

$$S_y = \sum w_i |Y_i(0) - Y_i(c)|^2 \quad (4.1)$$

Donde w_i = peso asignado a cada punto i , $Y_i(0)$ = es la intensidad observada (experimental) en el paso i -ésimo del difractograma, $Y_i(c)$ = es la intensidad calculada en el paso i -ésimo,

mientras la sumatoria se extiende a todo el conjunto de puntos del difractograma que se desea ajustar.

4.3 *Propiedades mecánicas*

El titanio y sus aleaciones se utilizan como materiales técnicos principalmente debido a la baja densidad ($\rho = 4.5 \text{ g cm}^{-3}$) de Ti a niveles técnicamente útiles de propiedades mecánicas, y la formación de una capa protectora de óxido pasivante en el aire, lo que conduce a una pronunciada estabilidad en medios corrosivos y a temperaturas elevadas. Otras propiedades útiles son su comportamiento paramagnético, ductilidad a baja temperatura, baja conductividad térmica ($k = 21 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), bajo coeficiente de expansión térmica ($\lambda = 8.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) y su biocompatibilidad que se debe esencialmente a su capa de óxido pasivante [30]. Algunas de las características de Ti, Nb y Sn se muestran en la siguiente tabla.

Tabla. 4.1 propiedades de los elementos Ti, Nb y Sn.

	Titanio	Niobio	Estaño
	Ti	Nb	Sn
Peso atómico	47.87 g/mol	92.91 g/mol	118.7 g/mol
Punto de fusión	1660 °C	2468 °C	232 °C
Punto de ebullición	3287 °C	4742 °C	2270 °C
Fase de temperatura y presión estándar	Solid	Solid	Solid
configuración electrónica	[Ar] 3d ² 4s ²	[Kr] 4d ⁴ 5s ¹	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²
Estados de oxidación comunes	+4, 3, 2	+5, 3	+4, 2
Número de electrones de valencia	4	5	4
Módulo de elasticidad (Gpa)	380	103	47
Densidad	4.5 g/cm ³	8.6 g/cm ³	7.3 g/cm ³

4.4 *Pulvimetalurgia.*

La metalurgia de polvos o pulvimetalurgia, PM, es una técnica de procesamiento que permite obtener piezas a partir de materiales en forma de polvo. Su nacimiento se pierde en civilizaciones tan antiguas como la egipcia o la inca, que la empleaban para fabricar joyas. Pero no es hasta la mitad de los años 20, en el siglo pasado, cuando resurge con más fuerza, gracias a la fabricación de carburos cementados. En la segunda Guerra Mundial, se desarrollaron multitud de materiales

férreos y no férreos, y coincidiendo con el comienzo de la década de los 60 se produce la expansión a nivel mundial de este tipo de procesado.

Al principio, el atractivo de los productos PM se centraba en su bajo costo de fabricación, mientras que sus prestaciones estaban muy por debajo de las de componentes fabricados por otros métodos. Esta situación ha cambiado en los últimos treinta años, durante los cuales, la mejora en sus propiedades mecánicas ha sido tan notable que ha permitido emplearlos en aplicaciones tan avanzadas como la aeroespacial.

El proceso PM tradicional consta de una etapa de compactación del polvo, para conseguir una preforma con un mínimo de resistencia mecánica, seguida de un calentamiento a temperaturas inferiores a la de fusión, denominado sinterización. Durante este calentamiento, los procesos de difusión hacen que las partículas pierdan su identidad, obteniéndose un material continuo. En la actualidad, existen procesados PM mucho más complejos, con etapas de prensado isostático, extrusión, laminación, compactación por explosivos, inyección, etc. La figura muestra un esquema del procesado metalúrgico de polvos [31].

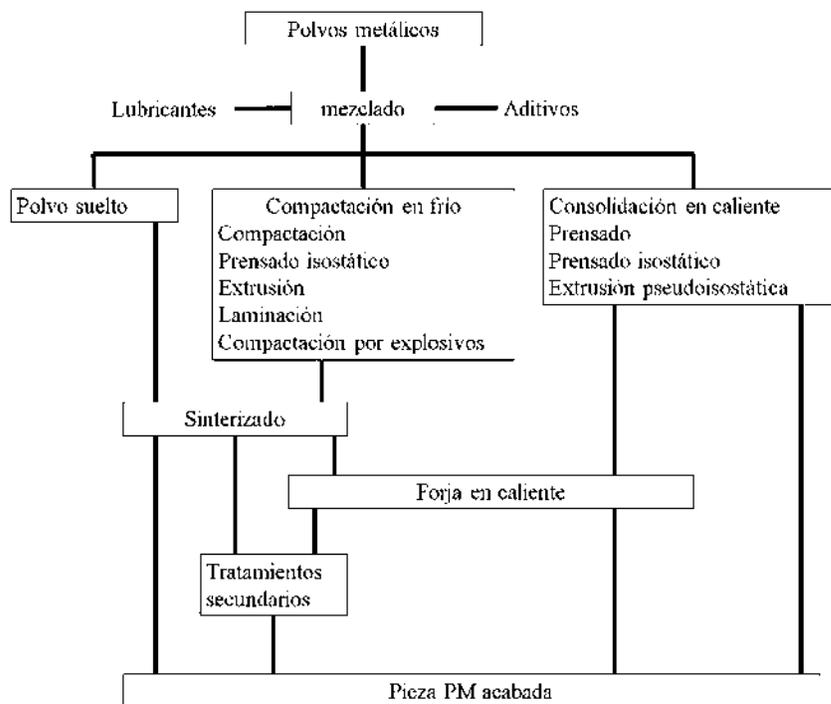


Fig. 4.3 Esquema del proceso metalúrgico de polvos.

4.5 *Aleación*

Desde que se desarrollaron por primera vez en la década de 1940, el titanio y las aleaciones de titanio se han convertido en una importante alternativa a los materiales existentes como el acero, el aluminio y las superaleaciones a base de níquel. Su atractivo se basa principalmente en una excelente combinación de fuerza específica y resistencia a la corrosión. Con una densidad de aproximadamente $4,5 \text{ g cm}^{-3}$, el titanio se encuentra justo entre el aluminio ($2,7 \text{ g cm}^{-3}$) y el acero ($7,8 \text{ g cm}^{-3}$). El rango de límite elástico de interés técnico a temperatura ambiente varía de 800 a 1300 MPa.

Los productos de titanio se fabrican mediante forja, fundición y pulvimetalurgia. La forja es, con mucho, la ruta de procesamiento más aplicada. Ofrece la capacidad de adaptar con precisión microestructuras y propiedades a través de la deformación y el tratamiento térmico. En comparación con la fundición, la forja permite la producción de secciones transversales más grandes. Mediante un procesamiento apropiado y un estricto control del proceso, son posibles propiedades altamente reproducibles[26].

En comparación con los aceros o las aleaciones de aluminio, las aleaciones de titanio deben considerarse un material estructural mucho más joven. Las primeras aleaciones se desarrollaron a fines de la década de 1940 en los EE. UU. Entre estos se encontraba la aleación de titanio clásica, Ti-6Al-4V, las aleaciones de titanio se encuentran en aplicaciones aeroespaciales donde la combinación de peso, resistencia, resistencia a la corrosión y/o estabilidad a altas temperaturas de las aleaciones de aluminio, los aceros de alta resistencia o las superaleaciones a base de níquel son insuficientes [32]. El titanio y las aleaciones de titanio también exhiben una excelente resistencia a la corrosión del agua de mar y los medios acuosos. Es un material atractivo para uso en alta mar, especialmente en sistemas de agua salada y otros entornos hostiles [26].

4.6 *Aleado mecánico*

El proceso de la aleación de estos elementos Ti-30Nb-XSn se llevará mediante el procedimiento de aleación mecánica (AM) que es una técnica de procesamiento de polvo en estado sólido que implica soldaduras repetidas, fracturas y rebobinado de partículas de polvo en un molino de bolas de alta energía figura. Desarrollado originalmente para producir base de níquel y hierro

reforzada con dispersión de óxidos (ODS) superaleaciones para aplicación en la industria aeroespacial, ahora se ha demostrado que la AM es capaz de sintetizar una variedad de fases de aleación en equilibrio y sin equilibrio a partir de polvos elementales o prealeados mezclados. Las fases sin equilibrio sintetizadas incluyen soluciones sólidas sobresaturadas, fases cristalinas y cuasicristalinas metaestables, nanoestructurales y aleaciones amorfas [33].

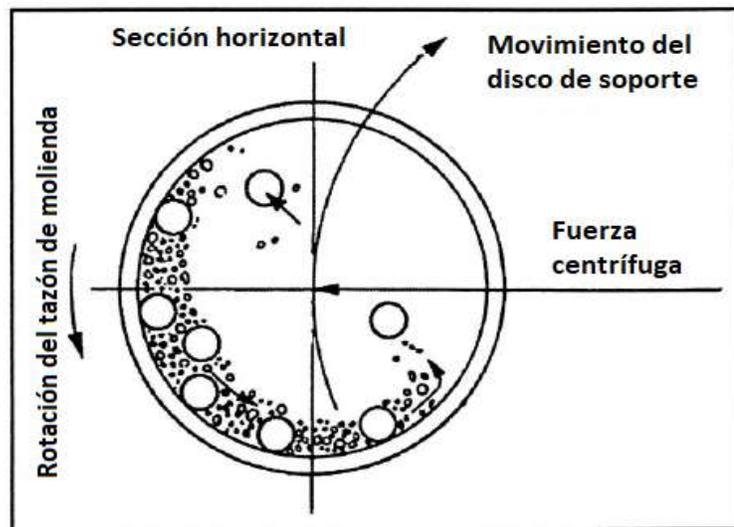


Fig. 4.4 Esquema que representa el movimiento de las bolas dentro del molino de bolas. Cortesía de Gilson Company, Inc., Worthington.

4.7 Biomaterial y Biocompatibilidad

Un biomaterial, es cualquier material diseñado y fabricado para formar un dispositivo con el objeto de interactuar satisfactoriamente con un medio biológico, principalmente el cuerpo humano. Esto abarca desde hilos para suturas en intervenciones quirúrgicas hasta materiales empleados, como prótesis e implantes, en ortopedia, traumatología y odontología.

La biocompatibilidad se puede definir como la aceptabilidad biológica de materiales no vivos (biomateriales) por parte de los tejidos susceptibles de estar en contacto con ellos. Se puede afirmar que lo más importante de un biomaterial es que sea biocompatible. Para evaluar esta propiedad se han establecido ensayos normalizados que permiten determinar los grados de compatibilidad o en su caso de toxicidad.

Esta compatibilidad puede ser analizada desde varios niveles de interacción:

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

La implantación de un biomaterial lleva consigo una lesión en los tejidos vivos, reaccionando estos frente a la lesión, siendo su primera reacción una inflamación, a la que le seguirá un proceso reparador y finalmente la cicatrización de la incisión [34].

Hasta el siglo XVIII los materiales metálicos utilizados en implantes quirúrgicos eran fundamentalmente el oro y la plata, siendo en el siglo XIX cuando empezaron a utilizarse los aceros, y ya en este siglo aparecieron los aceros inoxidables, las aleaciones de cromo, cobalto y molibdeno, siendo en la década de los años 40 cuando se introdujeron el titanio y sus aleaciones en el campo de la medicina. Fueron Bothe, Beaton y Davenport los que, mediante la implantación en animales, observaron su excelente biocompatibilidad, comparable a la del acero inoxidable o a la del Vitallium (CoCrMo).

Su baja densidad, 4.7 g/cm^3 comparada con 7,9 del acero inoxidable AISI 316, 8,3 de la aleación CoCrMo y 9.2 de la CoNiCrMo, junto a sus buenas propiedades mecánicas y su excelente resistencia a la corrosión, hacen del titanio un biomaterial de sumo interés para su aplicación en implantes quirúrgicos, aplicaciones ortopédicas y dentales. Aunque el titanio se utiliza también en otro tipo de aplicaciones biomédicas, tales como válvulas cardíacas o marcapasos [34].

4.8 *hueso humano.*

El hueso está formado por una matriz orgánica compuesta principalmente por colágeno tipo 1 y una matriz inorgánica mineralizada (cristales de hidroxapatita y fosfato cálcico). Las fibras de colágeno que forman el hueso son el resultado de la unión mediante eslabones cruzados de una triple hélice de cadenas de este material. Esta estructura confiere al hueso su resistencia a la tracción longitudinal y es en gran medida responsable de su elasticidad. Las propiedades biomecánicas que aporta el colágeno dependen a su vez de sus características ultraestructurales, como la cantidad y orientación de sus fibras o la estabilidad de sus enlaces [35].

Comprender la estructura y las propiedades mecánicas del hueso natural es vital para desarrollar nuevos implantes óseos bioinspirados. El hueso tiene una estructura jerárquica compleja desde la nano escala hasta la macro escala. Compuesto por dos tipos principales de tejido óseo, cortical y esponjoso, el hueso es un material compuesto que consta de ~ 67% en peso de minerales de apatita carbonatada, también conocida como hidroxiapatita (HA), incrustados dentro de una matriz orgánica de colágeno. El hueso cortical es una colección densa (~ 2,0 g/cm³) de láminas laminares cilíndricas compuestas de fibras de colágeno mineralizadas y alineadas que rodean los canales vasculares (canales de Havers) necesarios para el flujo sanguíneo. El hueso esponjoso, por otro lado, es un material muy poroso, de células abiertas, similar a una espuma, con una gran superficie y baja densidad (0,2 – 0,5 g/cm³) compuesto de láminas laminares de fibras de colágeno mineralizadas.

A diferencia del hueso cortical, el hueso esponjoso contiene laminillas planas en lugar de osteonas cilíndricas. La porosidad y el tamaño de los poros del hueso esponjoso son mucho mayores que los del hueso cortical: el hueso esponjoso tiene una porosidad del 75 al 85 % con poros de 300 a 600 μm de diámetro y el hueso cortical tiene una porosidad del 5 al 10 % con poros de 10 a 50 μm de diámetro. En su estado hidratado natural, el hueso cortical tiene una resistencia a la compresión (σ) de 110 – 150 MPa y un módulo de Young (E) de 18 – 22 GPa, mientras que el hueso esponjoso tiene una resistencia a la compresión y un módulo de Young de 2 – 6. MPa y 0,1 – 0,3 GPa, respectivamente algunas otras características se muestran en la siguiente tabla 4.2 [36].

Tabla 4.2. Propiedades físicas y mecánicas del hueso cortical hidratado y esponjoso. (ρ = densidad aparente, σ = resistencia a la compresión, E = módulo de Young).

	vol. % mineral	Porosidad (%)	tamaño de poro (μm)	ρ (g/cm ³)	σ (MPa)	E (Gpa)
Hueso cortical	30 - 40	5 - 10	10 - 50	2.0	110 - 150	18 - 22
Hueso esponjoso	30 - 40	75 - 85	300 - 600	0.2 - 0.5	2 - 6	0.1 - 0.3

4.9 Espumas de Titanio.

En la ingeniería de tejidos, una serie de características arquitectónicas, incluida la porosidad, el tamaño de los poros y la permeabilidad, son parámetros importantes en la entrega

biológica y la regeneración de tejidos. Estas aleaciones tienen como finalidad la sintetización de espumas de aleaciones de titanio las cuales exhiben excelente fatiga y tenacidad a la fractura, aumentando la durabilidad in vivo. El tamaño de poro juega un papel importante en el diseño de implantes, puesto que según sea su valor, la regeneración del hueso será directamente afectada, de tal manera que poros de 5 μm permiten la nueva vascularización, poros entre 15 y 40 μm permiten el crecimiento de fibroblastos, poros entre 40 y 100 μm favorecen el crecimiento de osteoide (matriz ósea), poros entre 200 y 350 μm permiten un significativo crecimiento de los huesos y poros mayores a 500 μm permiten la rápida vascularización, a lo que se suma una mayor penetración de tejido óseo si los poros se encuentran interconectados [37], el consenso general es que se requiere un mínimo de un canal de interconexión 100 μm entre los poros para un crecimiento óseo efectivo [38]. Sin embargo, los prototipos de espumas de Ti se han producido con éxito utilizando una serie de técnicas, controlando los tamaños de poros, la forma y la interconectividad, por lo tanto, es un candidato principal para proporcionar la próxima mejora importante en el diseño de andamios de ortoprótesis mediante la coincidencia de propiedades mecánicas con el hueso del huésped [39].

4.10 Metalografía

La metalografía es la disciplina científica que examina y determina la constitución y la estructura subyacente de (o las relaciones espaciales entre) los constituyentes de metales, aleaciones y materiales (a veces llamado materialografía). El examen de la estructura se puede realizar en una amplia gama de escalas de longitud o niveles de aumento, que van desde un examen visual o de bajo aumento ($\sim 20\times$) hasta aumentos de más de 1.000.000 \times con microscopios electrónicos. La metalografía también puede incluir el examen de la estructura cristalina mediante técnicas como la difracción de rayos X. Sin embargo, la herramienta más familiar de la metalografía es el microscopio óptico, con aumentos que van de ~ 50 a 1000 \times y la capacidad de resolver características microestructurales de $\sim 0,2 \mu\text{m}$ o más [40]. Las aleaciones de titanio suelen tener una fase (alfa) compactada hexagonalmente (hcp), una fase (beta) cúbica centrada en el cuerpo (bcc) o una combinación de ambas fases. La preparación de muestras metalográficas de estas aleaciones se puede lograr con técnicas tradicionales de corte, montaje y pulido. Los

grabadores que contienen ácido fluorhídrico (HF) son los mejores para revelar la microestructura de las aleaciones fundidas y forjadas; sin embargo, se debe tener cuidado al usar soluciones que contienen HF debido al potencial de quemaduras graves por ácido. Tres tipos de grabadores que pueden manejar fácilmente casi todas las necesidades de cualquier laboratorio son el reactivo de Kroll y dos grabadores de tinte: un grabador de tinte de ácido oxálico y un grabador de tinte de bifluoruro de amonio (ABF) (Tabla 4.3). El tiempo de grabado variará según la aleación y la condición de tratamiento térmico de la muestra, es fundamental no frotar la muestra después del grabado. Simplemente lave con agua tibia del grifo [41].

Tabla 4.3 Composiciones típicas de micrograbadores adecuados en la mayoría de las aplicaciones de metalografía de titanio.

Nombre típico	Composición	Notas
Reactivo de kroll	1.5 mL HF 4 mL HNO ₃ 94 mL H ₂ O	...
Reactivo oxálico (grabado de tinte)	20 mL HF 20 g oxálico 98 mL H ₂ O	15 s para Ti-6Al-4V. No quite los productos de grabado.
Bifluoruro de amonio (ABF)	1 g bifluoruro de amonio (NH ₄ FHF) 99 mL H ₂ O	No quite los productos de grabado.
Reactivo de hidruro láctico	Mezcle 5 ml de ácido láctico fresco y 5 mL solución de reserva (3mL HF, 97 mL HNO ₃)	Hidruros de titanio comercialmente puros

4.11 Apantallamiento

Se han desarrollado dos generaciones de aleaciones de titanio para aplicaciones médicas, la primera generación de aleaciones α y ($\alpha+\beta$) con un alto módulo de Young (~110 GPa) que se desarrollaron entre 1950 y 1990. La segunda generación de aleaciones β tienen módulos más bajos (55 -90 GPa), que han estado en desarrollo desde los años 90s. Actualmente se han desarrollado aleaciones de base Ti, para adaptarse mejor al módulo de diferentes tipos de hueso humano (cortical: 3- 30 Gpa)[8].

La microestructura β se consigue mediante la adición, en grandes cantidades de elementos estabilizantes de la fase β . Estos elementos son muy pesados, en comparación del titanio, y

presentan un carácter refractario que dificulta la formación de aleaciones. Los principales elementos betágenos son el Nb y el Mo [9][10]. La pulvimetalurgia se muestra como una de las mejores formas de procesar estos materiales frente a procesados por técnicas de fusión ya que se obtienen piezas prácticamente acabadas, sin necesidad de grandes mecanizados posteriores y no es necesario, en la mayoría de casos, hacer tratamientos térmicos posteriores la mezcla elemental de polvos se presenta como un proceso relativamente sencillo y de fácil aplicación industrial [11].

Numerosas aleaciones de Ti-Nb han sido preparadas y probadas en aplicaciones biomédicas. La excelente biocompatibilidad de ambos elementos ya ha sido demostrada en varios estudios [12][13], así como su resistencia a la corrosión simulado en solución Hank's y NaCl [9][14]. Se han experimentado aleaciones con una relación de Ti-35Nb (% masa) con fase β , con mejor compromiso en vista de la estructura de la fase, resistencia a la corrosión, módulo elástico y dureza Vickers[15]. Como se ha dicho anteriormente los elementos estabilizadores de la fase β más utilizados son el molibdeno y el niobio. Se ha visto que en publicaciones existentes la utilización de Nb es mucho mayor.

El módulo de elasticidad de varias aleaciones biomédicas se compara con el hueso y se muestra en la Fig. 4.5. Los intentos de usar titanio para la fabricación de implantes se remontan a finales de la década de 1930, cuando se descubrió que el titanio era bien tolerado en los fémures de gato, al igual que otros implantes. materiales como acero inoxidable y vitallium (una aleación de CoCrMo). El Ti comercialmente puro y el Ti-6Al-4V ELI (Ti64, intersticial extra bajo) son los materiales de titanio más utilizados para aplicaciones de implantes. A pesar de que el Ti64 se desarrolló originalmente para aplicaciones aeroespaciales, su alta resistencia a la corrosión y su excelente biocompatibilidad impulsaron su entrada en la industria biomédica. Aparte de las aplicaciones de implantes, las aleaciones de titanio se utilizan en artículos para el cuidado de la salud, como sillas de ruedas, miembros artificiales, piernas artificiales, etc., debido a su excelente compatibilidad y naturaleza no alérgica. El rango de aplicación de titanio y sus aleaciones en el área médica es realmente sorprendente [42].

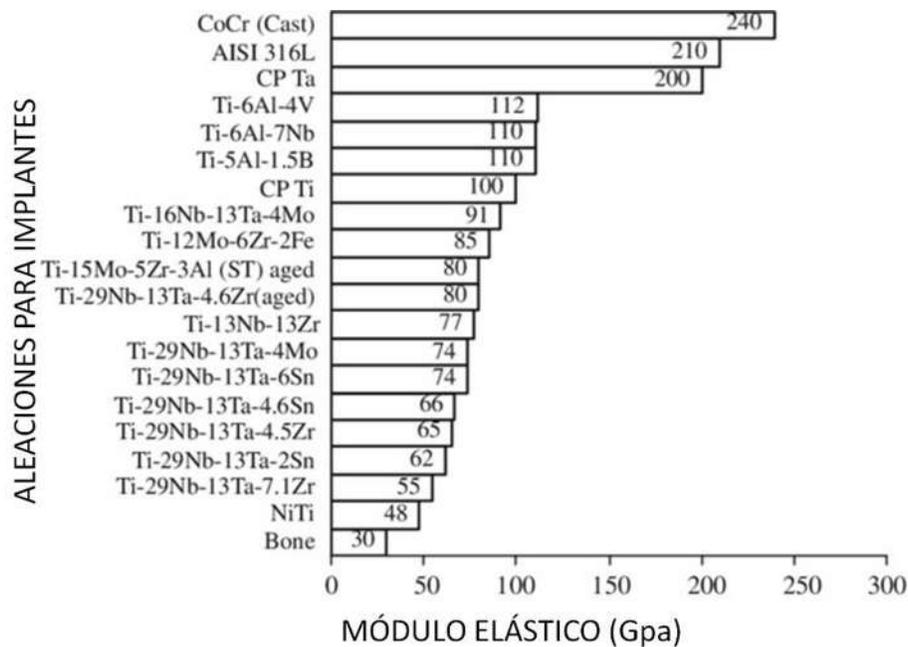


Fig. 4.5 Módulo de elasticidad de aleaciones biomédicas.

4.12 Corrosión

La palabra Corrosión significa deterioro de materiales o metales o daños en la superficie en un entorno agresivo. La corrosión es un proceso de oxidación química o electroquímica, en el que el metal transfiere electrones al medio ambiente y se somete a un cambio de valencia de cero a un valor positivo. El medio ambiente puede ser un líquido, un gas o un híbrido suelo-líquido. Estos ambientes se denominan electrolitos ya que tienen su propia conductividad para la transferencia de electrones. Un electrolito es análogo a una solución conductora, que contiene iones con carga positiva y negativa llamados cationes y aniones, respectivamente. Un ion es un átomo que ha perdido o ganado uno o más electrones externos y lleva una carga eléctrica. Así, el proceso de corrosión que puede ser de naturaleza química o electroquímica debido al flujo de corriente, requiere al menos dos reacciones que deben ocurrir en un ambiente corrosivo particular. Estas reacciones se clasifican como reacciones anódicas y catódicas, por lo tanto, la oxidación del metal ocurre a través de una reacción anódica y la reducción es a través de una reacción catódica [43].

4.13 Pruebas electroquímicas

La electroquímica es el estudio de las técnicas que utilizan el estímulo eléctrico para analizar la reactividad química de un sistema. Más concretamente, analiza la baja y el avance de electrones los mecanismos es decir de la oxidación y de reducción en una reacción. La American Society for Testing and Materials recoge en su norma ASTM G15-93 la definición de corrosión galvánica como la “aceleración de la corrosión de un metal debido al contacto eléctrico con otro metal más noble o con un conductor no metálico en un electrolito de naturaleza corrosiva”. La corrosión galvánica supone la destrucción del metal menos noble, y así, en los sistemas implante-prótesis, la liberación de iones al medio podría tener efectos adversos no solo a nivel estético, sino también funcional (reduciendo la resistencia del metal a la fatiga) y con mayor importancia posibles efectos biológicos derivados de la disolución de los componentes de la aleación, tales como reacciones alérgicas y posible destrucción ósea alrededor de los implantes.

Uno de los aspectos fundamentales de la electroquímica está en el estudio de las técnicas que permiten establecer el ordenamiento y comportamiento de las interacciones en los iones presentes en un electrolito y los metales que lo rodean [44].

Teniendo en cuenta, que una interfase electroquímica puede ser reducida al concepto de una interfase electrificada, existe una representación de la interfase en función de elementos eléctricos pasivos, como son las resistencias y capacitancias (llamadas en electroquímica, elementos de fase constante). Una representación gráfica de esta interpretación es dada en la figura 4.6. Como se observa de esta figura, existen dos elementos que describen tanto la termodinámica, como la cinética de lo que ocurre en esta interfase: El factor capacitivo (C) está asociado a la carga distribuida en esta interfase y por ende con el potencial eléctrico. Este factor capacitivo es llamado comúnmente, capacitancia de la doble capa electroquímica y es un parámetro termodinámico. El factor resistivo (R), se asocia al impedimento o resistencia que los protones (H⁺), así como el oxígeno tienen que vencer para poder llegar al contorno de la superficie del metal a recombinarse con los electrones que este posee. Teniendo en cuenta que esta resistencia controla la cantidad y velocidad de transporte a través de la doble capa electroquímica. Este factor resistivo es llamado en electroquímica la resistencia a la polarización (R_p) y determina la cinética de las reacciones [44].

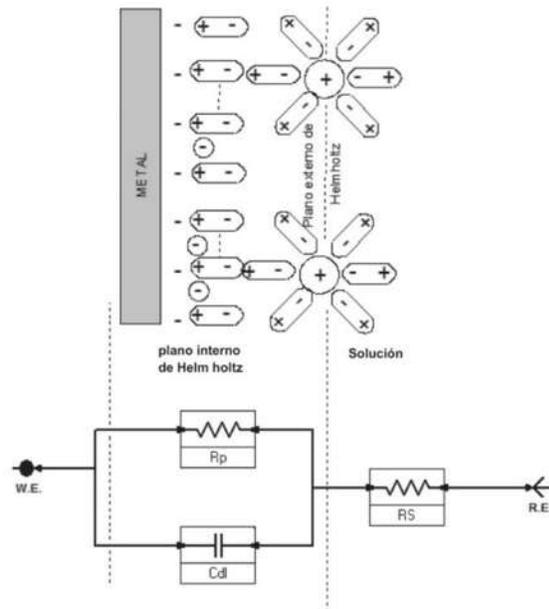


Fig. 4.6 Simulación de una interfase electroquímica en función de elementos eléctricos pasivos.

4.14 Tafel

Si el rango de polarización respecto al potencial de equilibrio (potencial de corrosión) es amplio (± 200 mV), la relación entre Voltaje y Corriente corresponde a la ecuación de Butler-Volmer. Esta ecuación fue convertida por el científico Julius Tafel (1862 1918), a una forma semilogarítmica tal como se presenta en la ecuación 4.2.

$$\eta = a + b \ln i \quad (4.2)$$

a y b : constantes.

Donde b indica el valor de la pendiente Tafel, ya sea anódica o catódica, dependiendo de la dirección de polarización. La pendiente de la línea se llama pendiente de Tafel. Cuanto mayor sea la pendiente de Tafel, más lenta será la cinética de reacción del electrodo. Las pendientes Tafel, están dadas por la ecuación 4.3.

$$b_a = \frac{2.3 RT}{F} \quad y \quad b_c = \frac{2.3 RT}{F} \quad (4.3)$$

Esta ecuación presenta una gráfica característica, que permite por extrapolación geométrica la determinación de la corriente de corrosión, lo cual es vital para determinar la cinética de deterioro de un material, tal y como se plasma en la figura 4.7.

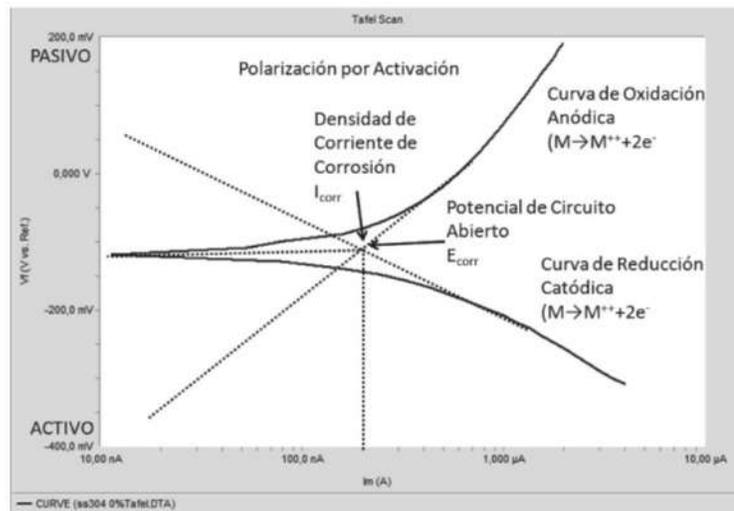


Fig. 4.7 Curva característica de Tafel.

Gráficamente las pendientes se pueden determinar mediante el trazado de una línea tangente a cada una de las curvas de polarización. Como muestra la figura 4.7, el punto donde se interceptan las rectas tangentes a las curvas (rectas que definen las pendientes de Tafel), permiten por extrapolación determinar el punto de corte en el eje de corriente, correspondiendo este punto a la corriente de intercambio (i_o) o la corriente de corrosión (i_{corr}).

4.15 Métodos gráficos: diagramas de impedancia

Los métodos gráficos proporcionan una primera aproximación hacia la interpretación y evaluación de los datos de impedancia. Se abordarán las técnicas gráficas de una forma genérica con el objetivo de obtener una interpretación cualitativa. Los datos de impedancia son habitualmente representados en forma de diagramas de impedancia compleja o Nyquist,

acompañados de diagramas de Bode en los cuales el módulo y el ángulo de fase están representados como función de la frecuencia.

4.13.1 Diagrama de Nyquist.

El diagrama de Nyquist o plano e impedancias complejas es un tipo de representación que relaciona la impedancia real (Z_r) con la imaginaria (Z_j) de un sistema. Generalmente se representa Z_r en el eje de abscisas y Z_j en el de ordenadas, y se dibuja una curva donde cada punto representa a un valor de frecuencia determinado. De esta forma, se caracterizará la impedancia global del sistema. En la Figura 4.8 se representa un ejemplo de diagrama de impedancia compleja para el circuito RC en paralelo. En él se observa la curva en forma de semicírculo, donde en el límite de bajas frecuencias ($\omega \rightarrow 0$), la impedancia real tiende hacia el valor $R_e + R$, siendo nula la componente compleja. Con el aumento de la frecuencia, se incrementa el valor de Z_r , y toma su máximo cuando se alcanza la frecuencia característica (o de corte) del sistema:

$$f_{RC} = \frac{1}{2\pi C} \quad (4.4)$$

En este punto, la componente real de Z es $R/2$. Por último, en el límite de altas frecuencias ($\omega \rightarrow \infty$), Z_r toma el valor R_e , mientras que Z_j tiende a 0 nuevamente.

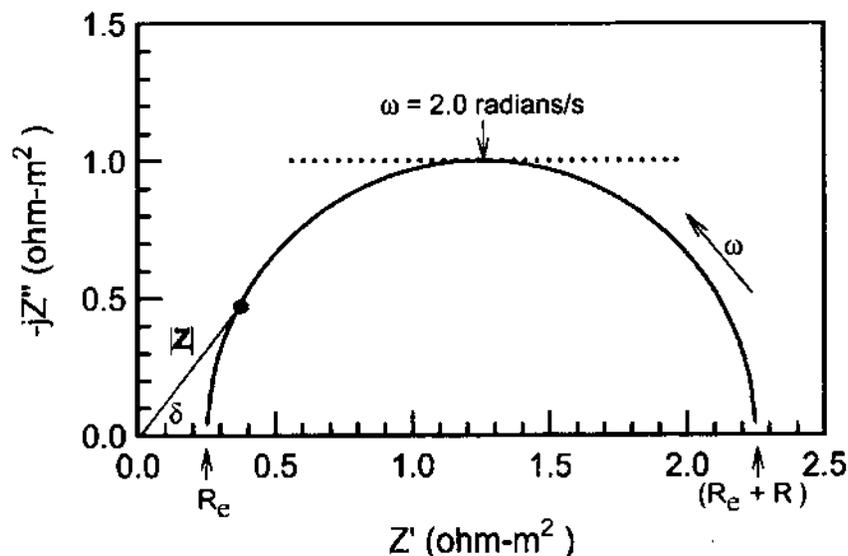


Fig. 4.8 Diagrama de Nyquist para un circuito sencillo RC en paralelo.

En líneas generales, el plano de impedancia compleja permite analizar, a través de la forma de sus curvas, los posibles mecanismos que gobiernan los fenómenos electroquímicos. En el ejemplo, la respuesta de impedancia en forma de semicírculo corresponde a un simple proceso controlado por activación de energía. Sin embargo, en la respuesta de impedancia de los sistemas reales, es habitual encontrar semicírculos deprimidos. El motivo se debe a la no idealidad del sistema, y por tanto, la aplicación de un par no sería suficiente para modelar esa respuesta de impedancia. Por ello, sería necesario aplicar modelos más complejos que caractericen con más precisión los fenómenos reales, tal y como se detallará más adelante. La mayor desventaja del diagrama Nyquist es que dificulta la observación de la dependencia en frecuencia del sistema. Es posible mitigar este inconveniente añadiendo etiquetas de valores de frecuencia en los puntos más relevantes, como pueden ser las frecuencias características del sistema. Otro inconveniente de estos diagramas en ciertos sistemas es la dificultad de distinguir los valores de impedancia bajos sobre los más altos, debido a la existencia de constantes de tiempo de muy diferente orden de magnitud. Por consiguiente, para solventar estos problemas y efectuar la caracterización de datos de impedancia de una forma más precisa es necesario complementar el estudio del Nyquist con el diagrama de Bode [45].

4.13.2 Bode

El diagrama de Bode es un método de representación que refleja el comportamiento de la señal de impedancia Z con respecto a la frecuencia f . Las características que componen una señal de impedancia son dos: módulo $|Z|$ y ángulo de fase ϕ . Por ello, el diagrama Bode se divide en dos representaciones. La primera describe la relación $|Z|$ con f , y la segunda, con tal como aparece en las Figuras 4.9 y 4.10, respectivamente. La frecuencia normalmente se representa en escala logarítmica para destacar mejor el comportamiento a bajas frecuencias.

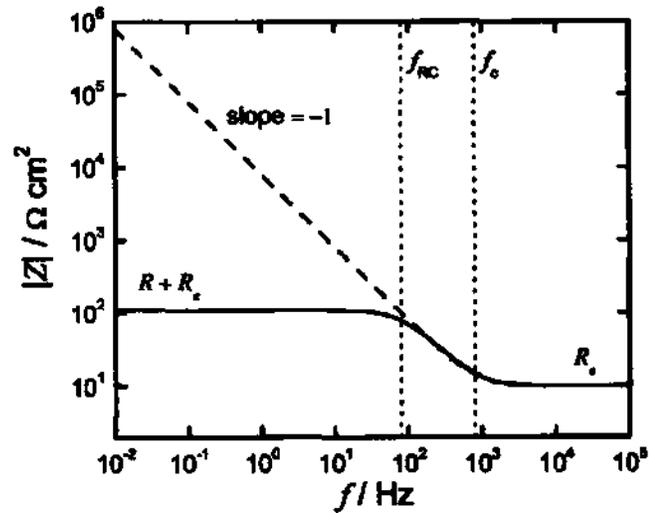


Fig. 4.9 Diagrama de Bode en amplitud para un ejemplo del circuito RC paralelo (con $R_e=10\Omega\text{cm}^2$, $R=100\Omega\text{cm}^2$ y $C=20\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$)

Para el circuito de un sólo elemento RC , la frecuencia característica se señala como puntos de inflexión en las curvas de los diagramas de magnitud y ángulo de fase.

El módulo o magnitud para sistemas de este tipo se comporta de la siguiente forma:

- tiende a R_e cuando $f \rightarrow \infty$
- tiende a $R_e + R$ cuando $f \rightarrow 0$

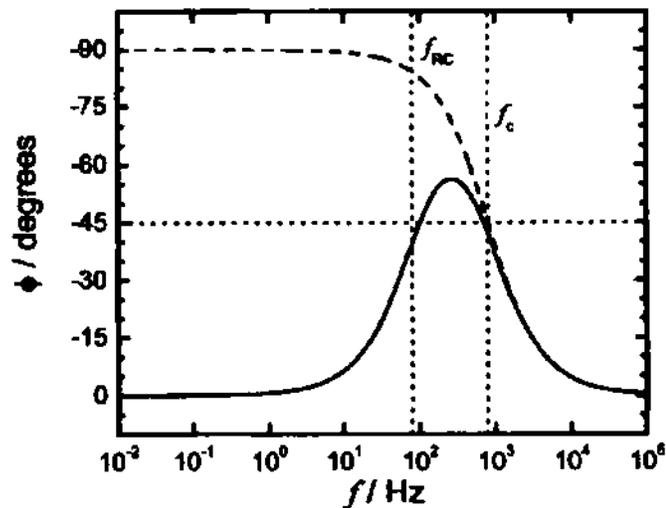


Fig. 4.10 Diagrama de Bode en fase para un ejemplo del circuito RC paralelo (con $R_e=10\Omega\text{cm}^2$, $R=100\Omega\text{cm}^2$ y $C=20\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$)

El ángulo de fase ϕ alcanza el valor 0° en ambos límites de altas y bajas frecuencias, y toma valor -45° para la frecuencia característica f_{RC} , o también llamada frecuencia de corte

$$f_{RC} = \frac{1}{2\pi C} \quad (4.5)$$

Los diagramas de fase son sensibles a los parámetros del sistema y consecuentemente, proporcionan mucha información al comparar el modelo frente a los datos experimentales. El módulo es mucho menos sensible a los parámetros del sistema, pero los valores asintóticos a bajas y altas frecuencias proporcionan valores del límite de frecuencia cero ($f \rightarrow 0$) y de la resistencia del electrolito [46].

V. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El desarrollo biomédico y las nuevas tecnologías han aumentado la esperanza de vida de la humanidad, propiciando enfermedades óseas degenerativas, la esperanza de vida promedio a nivel mundial para 2020 es de 73 años [47]. En México el 4.9 % de la población total presenta una discapacidad, donde 5 de cada 10 personas no puede desplazarse sin ayuda de una prótesis, silla de ruedas, o de otras personas (INEGI, 2020). La prevalencia de discapacidades en México es un tercio de la población global (15%) que equivale a 1000 millones de personas, de las cuáles casi 200 millones experimentan dificultades considerables en su funcionamiento y donde la prevalencia de discapacidades en México va en aumento de acuerdo al Reporte Mundial de Discapacidad publicado en 2020 por la Organización Mundial de la Salud. Los especialistas explican que se prevé un crecimiento exponencial de las discapacidades en los próximos años en México debido a que sus principales causas son las enfermedades (40 de cada 100 personas), edad avanzada, más de 40 años (24 de cada 100), nacimiento (17 de cada 100), accidentes (15 de cada 100), otra causa (4 de cada 100) (ENADID, 2020).

Definición del problema

No se conoce el efecto del Sn sobre el comportamiento de la resistencia a la corrosión de espumas de las aleaciones de Ti-30Nb-xSn ($x = 0, 6, 9, 12 \%$ at).

Hipótesis

La adición de Sn mejora el comportamiento a la corrosión en espumas metálicas de aleaciones de Ti-30Nb-xSn ($x = 0, 6, 9, 12 \%$ at) obtenidas por metalurgia de polvos convencional.

Objetivos

Objetivo General

Estudiar el efecto del estaño sobre el comportamiento a la corrosión en las espumas metálicas Ti-30Nb-xSn ($x = 0, 6, 9, 12$ % at) obtenidas por metalurgia de polvos.

Objetivos específicos

- Estudiar el efecto del tiempo de molienda (10, 20, 30 y 60 h) sobre la cantidad de la fase β de la aleación Ti-30Nb-xSn.
- Analizar el efecto de temperatura de sinterización sobre la retención de fase β en el proceso de consolidación de espumas base titanio.
- Estudiar el comportamiento a la corrosión (potencial de circuito abierto, impedancia, polarización) en espumas metálicas base titanio.

VI. METODOLOGÍA

6.1 Selección de los polvos. Se preparó la aleación de **Ti-30Nb-xSn** con diferentes porcentajes de **Sn (0,6,9 y 12 % at)** en la tabla 6.1 de muestran las cantidades en % at y % wt. La materia prima que se utilizó fue: Titanio (Ti) como elemento principal, Niobio como elemento betageno (Nb), el Estaño (Sn) como elemento neutro y como objetivo de estudio por las propiedades ya antes mencionadas. La descripción del material se muestra en la siguiente tabla 6.2. Fig. 6.1, mesh 100 (149 μm) mesh 325 (44 μm).

Tabla 6.1 Cantidad de los elementos Ti, Nb y Sn en % at y % wt.

Aleación	Ti	Nb	Sn	Ti	Nb	Sn
	(at)			(wt)		
Ti-30Nb-0Sn	70	30	0	54.9	45.41	0
Ti-30Nb-6Sn	64	30	6	46.68	42.47	10.85
Ti-30Nb-9Sn	61	30	9	43.09	41.14	15.77
Ti-30Nb-12Sn	58	30	12	39.73	39.89	20.39

Tabla 6.2 Descripción de los elementos Ti, Nb y Sn.

	Titanio (Ti)	Niobio (Nb)	Estaño (Sn)
Marca	NOAH Tech. Co.	NOAH Tech. Co	Aldrich
Pureza	99.5%	99.9%	99.8%
Tamaño	- mesh 100	- mesh 325	< 45 μm



Fig. 6.1 Polvos de Ti, Nb y Sn.

La cantidad de material que se utilizó en gramos se calculó para la sintetización de 24 probetas de 8 mm de diámetro por 6 mm de altura y de acuerdo a la relación de la variabilidad de Sn en porcentaje atómico en la aleación Ti-30Nb-xSn tabla 6.3. Un agente controlador de proceso

(ACP) de molienda actúa como aditivo (diluyente) y retrasa o suprime por completo el evento de combustión y han sido utilizados en 1 ± 5 % en peso y el más usado es el ácido esteárico[33], en este caso se usó ácido esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$) al 2% de peso, utilizado en otros procesos de aleaciones de titanio[48] [49], además de que el estaño ya ha sido utilizado también como agente controlador del proceso de aleaciones de titanio[50], pero en este trabajo no es éste el caso de estudio.

Tabla 6.3 Peso de los polvos.

% at	Ti g	Nb g	Sn g	Ti-Nb-Sn g	A. Esteárico g	Tarro
Ti-30Nb-0Sn	6.8238	5.6762	0	12.5	0.25	A
Ti-30Nb-6Sn	5.8348	5.3086	1.3566	12.5	0.25	B
Ti-30Nb-9Sn	5.3839	5.1421	1.9711	12.5	0.25	A
Ti-30Nb-12Sn	4.9662	4.9857	2.5482	12.5	0.25	B
Total	23.0087	21.1126	5.8759	50	1	

Como el medio de molienda no es del mismo material del elemento base de la aleación Ti, se debe considerar la cantidad de elemento base en este caso Ti para el recubrimiento de las bolas y los jarros esto con la finalidad de reducir la contaminación de la aleación, por lo que la cantidad de Titanio y ácido esteárico usado para el recubrimiento se muestra en la tabla 6.4 figura 6.2.

Tabla 6.4 Masa de material de recubrimiento.

	Ti g	A. Esteárico g
Tarro A	10	0.2
Tarro B	10	0.2
Total	20	0.4



Fig. 6.2 Jarro y Bolas recubiertas con titanio.

6.2 Molienda de polvos.

Medio de molienda. Como medio de molienda se utilizaron bolas de óxido de zirconio estabilizados con itria, altamente pulido con una dureza 60 veces mayor a la de un acero regular, sumamente resistente al desgaste y resistente a ácidos y disolventes[51], con diámetro de 5 mm y 10 mm, esto con el objetivo de generar una disminución del tamaño del polvo, la relación entre las bolas es de 1:1 Respetando la relación bola polvo de 10:1. La cantidad en gramos se muestra en la siguiente tabla 6.5, fig. 6.3.

Tabla 6.5 Cantidad en peso de bolas.

	Tarro A	Tarro B	total
Diámetro de bolas	Masa g	Masa g	g
5 mm	60	60	120
10 mm	60	60	120



Fig. 6.3 Bolas de óxido de zirconio estabilizados con itria.

Recipientes de molienda. Se usaron 2 recipientes del mismo material que las bolas, de óxido de zirconio estabilizados con itria con una capacidad máxima de 250 ml de la empresa Across International Material Processing Equipment fig. 6.4.



Fig. 6.4 Jarros de óxido de zirconio estabilizados con itria.

Cámara de guantes, con el objetivo de reducir la oxidación y mantener un medio inerte en el aleado mecánico se realizaron el montaje y la tomas de alícuotas en una cámara de guantes PLAS – LABS 850-NB/EXP con una atmosfera controlada con argón de alta pureza [33], fig. 6.5.



Fig. 6.5 Cámara de guantes.

El molino que se utilizó fue el molino planetario Retsch PM 400 figura 4.6, el tiempo de programación para esta molienda fue: 60 horas con intervalos de on/off cada 30 minutos a una velocidad fija de 250 rpm. Y donde se tomaron alícuotas en 10h, 20h, 30h y 60h de molienda efectivas para hacer los estudios en DRX y MEB se extrajeron muestras de 0.5 g las cuales serán colocadas en tubos Eppendorf.



Fig. 6.6 Molino planetario Retsch PM 400.

6.3 Estudio del efecto de molienda. Estudiar el efecto del tiempo de molienda a (10h, 20h, 30h y 60 h) sobre la cantidad de la fase β de la aleación Ti-30Nb-xSn.

Se tomaron alícuotas de 5 gramos en tubos eppendorf, estos polvos se analizaron en un difractómetro de rayos X figura 6.7, con las siguientes características:

Equipo Difractómetro de Rayos X
Marca: STOE.
Modelo: STADI-MP.
Año de fabricación: 2015
kV Máx: 40
mA Máx: 30
Radiación $1.54060 \lambda (\text{Å})$ Cu

Condiciones de lectura:
-Por Transmisión.
-2 Theta con ángulos de 10° a 100° .
-Tiempo de medición 15 min.
-Step=2.1

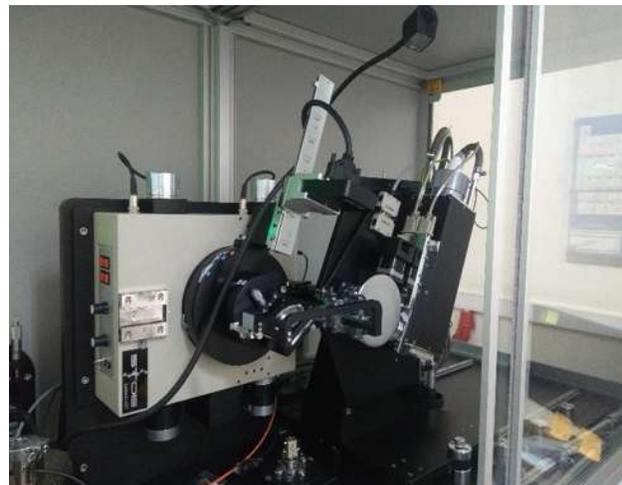


Fig. 6.7 Difractómetro de rayos X.

Las alícuotas de polvos recolectadas en tubos eppendorf, se analizaron en un difractor de rayos X, se utilizó el programa Match para determinar las fases de los elementos, esto con la finalidad de determinar en qué hora de molienda se encuentra la mayor cantidad de fase β .

Estas alícuotas también fueron analizadas por SEM para analizar su morfología, y con EDS para su análisis químico de composición, en el laboratorio de microscopia de la Escuela Nacional de Estudios Superiores unidad Morelia con un Microscopio Electrónico de Barrido (JSM-IT300) Fig. 6.8.



Fig. 6.8 Microscopio Electrónico de Barrido.

6.3.1 Cuantificación de transformación de fase beta mediante el método de Rietveld.

Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos utilizando un difractor de polvo multipropósito STOE STADI MP, equipado con un detector DECTRIS MYTHEN 1K con radiación de $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda=0.15406$ nm) (fig. 6.7). Las muestras se midieron en modo de transmisión usando un paso de $0,12^\circ$ y un tiempo por paso de 10 segundos, en un rango angular 2θ de 20° a 100° . Se usó el software *Materials Analysis Using Diffraction (MAUD)* para hacer refinamiento Rietveld y obtener la cuantificación de las fases. Se utilizó un standard de LaB_6 ($a=4,1565915(1)$ Å) para la corrección del error instrumental.

6.4 Compactación de polvos.

para la construcción de probetas en verde se utilizó una Máquina de Compactación Zwick/Roell modelo Z030, a una presión de 1193 MPa (6 ton), y un tiempo de 12.5 min, la cual hace una compactación uniaxial, como aglomerante y lubricante se le agrego polivinil PVA a 10% H₂O (fig. 6.9), las cantidades en peso de polvo que se utilizó para la compactación de 12 probetas cilíndricas de 8mm de diámetro y 6 mm de altura sin espaciador se muestran en la tabla 6.6.



Fig. 6.9 Máquina de Compactación Zwick/Roell modelo Z030 y matriz y Polivinil PVA a 10% H₂O.

Tabla 6.6. Peso unitario de aleación con 0% de espaciador.

Cantidad en peso para sintetización de probetas con 0% de espaciador			
Aleación	Peso unitario gramos	Número de probetas	Peso total gramos
Ti-30Nb-0Sn	1.7339	3	5.2017
Ti-30Nb-6Sn	1.784	3	5.352
Ti-30Nb-9Sn	1.809	3	5.427
Ti-30Nb-12Sn	1.8341	3	5.5023
No. Total		12	

6.5 Mezclado de polvos con el agente espaciador.

La mitad de muestras serán sinterizadas con un 20% de espaciador ´por lo que las muestras serán mezcladas en el Mezclador de Polvos RETSCH modelo MM400 (fig. 6.10), para obtener una estructura homogénea en la probeta y se mezclarán por 45 min con una frecuencia de 30 Hz. Las cantidades de la aleación Ti-30Nb-xSn y la cantidad de espaciador carbonato de amonio

$(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_3)$ en proporción al peso se muestran en la tabla 6.7. Las condiciones de compactado se mantendrán similar a las que se utilizaron para probetas sin espaciador.

Tabla 6.7. Peso unitario de aleación con 20% de espaciador.

Cantidad en peso para síntesis de probetas con 20% de espaciador				
Aleación	Peso unitario gramos	$(\text{NH}_4)_3(\text{CO}_3)_2$ gramos	Numero de probetas	Peso total gramos
Ti-30Nb-0Sn	1.3871	0.0965	3	4.4508
Ti-30Nb-6Sn	1.4272	0.0965	3	4.5711
Ti-30Nb-9Sn	1.4472	0.0965	3	4.6311
Ti-30Nb-12Sn	1.4673	0.0965	3	4.6914
No. Total			12	



Fig. 6.10 Mezclador de Polvos RETSCH modelo MM 400.

Los pasos a seguir son como se muestran a continuación.

- a) Pesar los polvos para cada probeta en la Balanza digital de acuerdo a la siguiente Tabla 6.5 y 6.6.
- b) Colocar los polvos en cada recipiente del Mezclador de Polvos RETSCH modelo MM 400, para obtener una estructura homogénea en la probeta se mezclarán por 45 minutos con una frecuencia de 30 Hz.

c) Previo al llenado de la matriz con los polvos, se coloca aglomerante que a la vez funcionará como lubricante (PVA 10% vol. H₂O) procurando de cubrir toda la superficie que estará en contacto con la mezcla anteriormente preparada.

d) Se posiciona el punzón menor bajo la matriz y disponer la matriz verticalmente (con el punzón menor hacia abajo).

e) Terminado el tiempo de mezclado, llenar con los polvos la matriz cilíndrica de acero con la ayuda de un pincel y embudo. La dimensión de las muestras tendrá un diámetro de 8 mm y 6 mm de altura aproximadamente.

f) Una vez que los polvos son introducidos al interior de la matriz, el sistema se dispone en una Máquina de Compactación Zwick/Roell modelo Z030, se aplica una presión de 6 Ton para obtener por resultado una probeta cilíndrica en calidad de verde, se detalla el procedimiento, ejemplificado en la Figura 6.11.

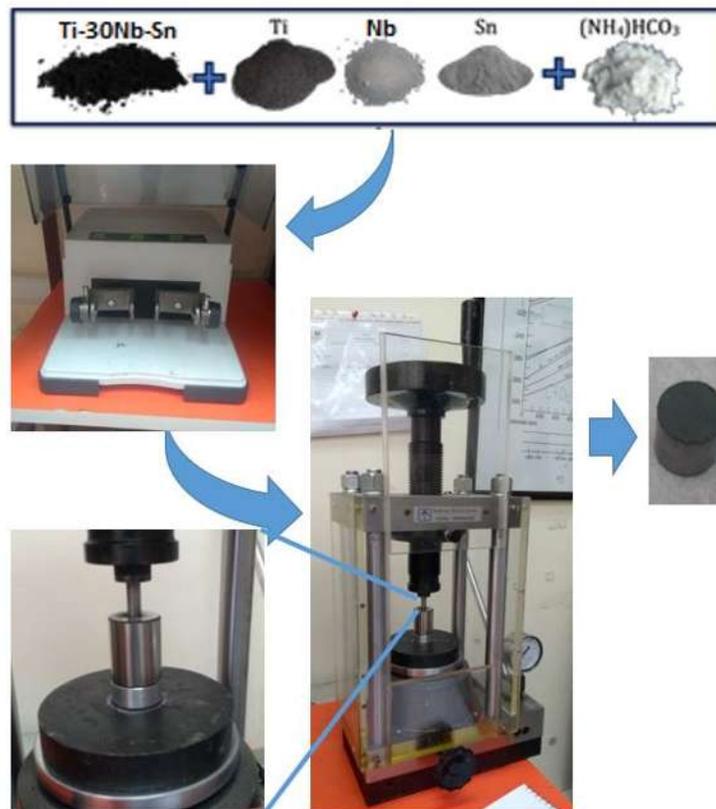


Fig.6.11 Mezcla de polvos y Compactación.

6.6 Sinterización.

Este proceso térmico se lleva a cabo en un horno tubular Nabertherm RHTC 80-450/15 como se observa en la Figura 6.12 mediante atmosfera controlada de Argón. Se introducen las probetas en verde a sinterizar por un extremo del tubo, mediante pinzas y sobre una base de material refractario, esto para evitar el contacto directo entre las probetas y el tubo del horno. Una vez en su interior, se abre la válvula de flujo de Argón en 25 l/h, al inicio y posteriormente mantener el flujo a 75 l/h para que circule en su interior, mientras se programa el tiempo y temperaturas necesarias de acuerdo al ciclo del tratamiento térmico. Algunos pasos prácticos se mencionan a continuación.

Limpieza del tubo para la colocación de la placa refractaria.

Colocar la placa refractaria con las muestras y una placa de Tántalo para que absorba la oxidación dentro de la cámara antes que las probetas.

Se prende la bomba y se revisa el agua.

Se inyecta argón y se regula a 75 l/h.

Se programa el ciclo térmico y se revisa constantemente su buen funcionamiento.

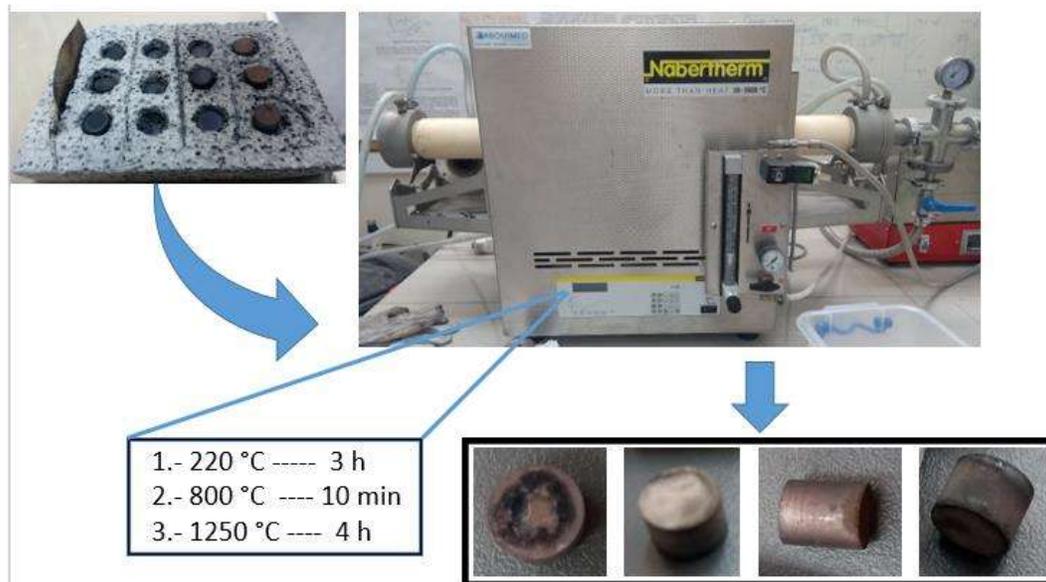


Fig. 6.12 Sinterización

El ciclo posee tres isotermas, la primera corresponde a la volatilización del material aglomerante y del espaciador carbonato de amonio a 220°C durante el tiempo de 3 horas, posteriormente se mantendrá por 10 minutos a una temperatura constante de 800°C. La tercera isoterma corresponde a la sinterización de la aleación metálica, la cual se realiza a 1250°C por 4 horas. Posterior al proceso de enfriamiento, que tarda alrededor de 8 horas en alcanzar la temperatura ambiente, las probetas son retiradas del horno el ciclo completo se muestra en la figura 6.13.

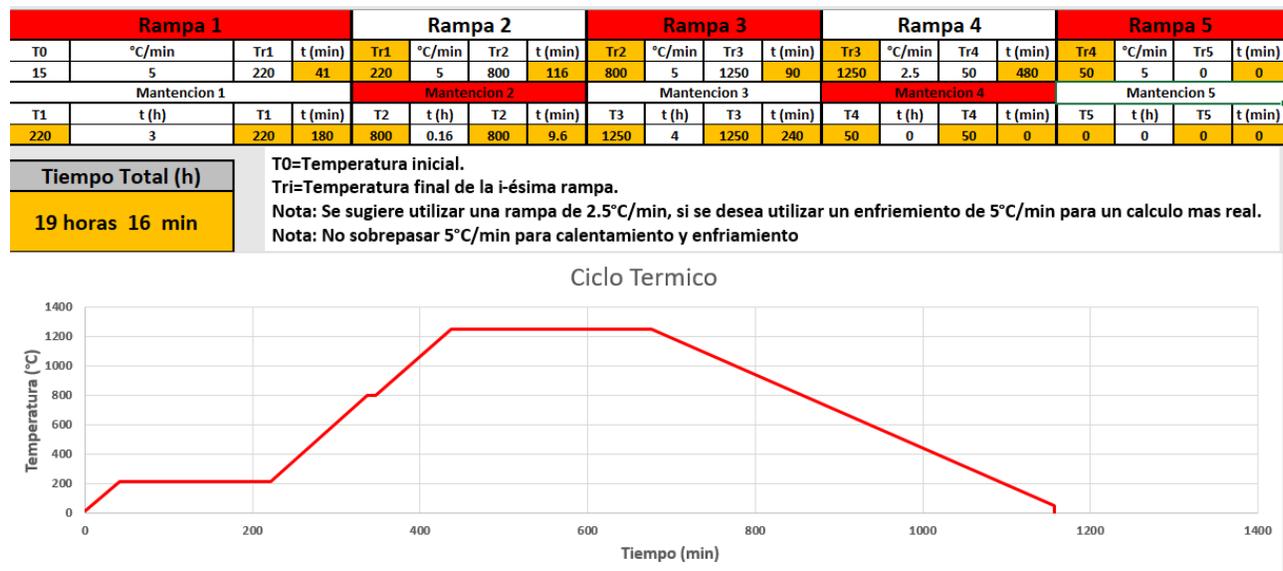


Fig. 6.13 Ciclo térmico.

6.7 Metalografía.

Las probetas sinterizadas y preparadas por metalografía se pulieron con diferentes granos de lija y con un paño de lana y polvo de alúmina, y con ayuda de una rectificadora pulidora para muestras metalográficas MoPao 260E (Fig. 6.14a), posterior al pulido fueron analizadas con un microscopio óptico marca: OLYMPUS GX41 Fig. 6.14b en la cual se tomaron fotografías con aumentos de 100, 200, 300 y 500 x. El tipo de revelador que se utilizó fue un reactivo de Kroll (1.5 mL de HF, 4mL de HNO₃ y 94 mL de H₂O a 20 segundos de exposición.

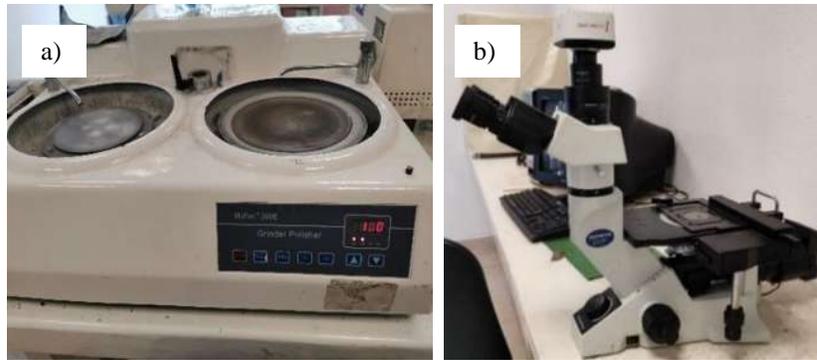


Fig.6.14 a) rectificadora pulidora, b) Microscopio óptico.

6.8 Modulo de Young.

Para determinar el módulo de Young se tiene que conocer las densidades de las probetas, por lo que primero se encontró la densidad y la porosidad la cual se comparará con la del hueso humano.

6.8.1. Medición densidad y la porosidad de las probetas y espumas sinterizadas.

Esta metodología se realizó según la norma ASTM C373 (Método de Arquímedes). Las probetas fueron sometidas para determinar la densidad, para ello se obtiene el valor de tres diferentes Masas (Masa Seca, Masa Sumergida y Masa Saturada) de acuerdo al siguiente procedimiento:

a) Masa seca (D) (ver Figura 6.15)

- Mesar las probetas en el estado inicial, luego secarlas en el horno eléctrico a una temperatura de 100°C por 1 h.
- Retirar las probetas del horno y dejar enfriar en el desecador.
- Registrar su masa en la Balanza digital y repetir procedimiento hasta que la diferencia de masa sea menor a 0.01 g.
- Registrar el último valor masa, correspondiente a la Masa Seca (D).



Fig. 6.15 Medición masa seca.

Para obtener la Masa sumergida y saturada se debe realizar la saturación de agua (Fig. 6.16), para ello las probetas son suspendidas en agua destilada mediante un sistema que evita que éstas toquen cualquier superficie del vaso en el cual están sumergidas, y en todo momento se encuentre cubiertas por el agua destilada. Los vasos son ingresados al baño termostático Memmert WNB7 a 95°C por 5 h y luego y dejar reposar las probetas sumergidas por 24 h.

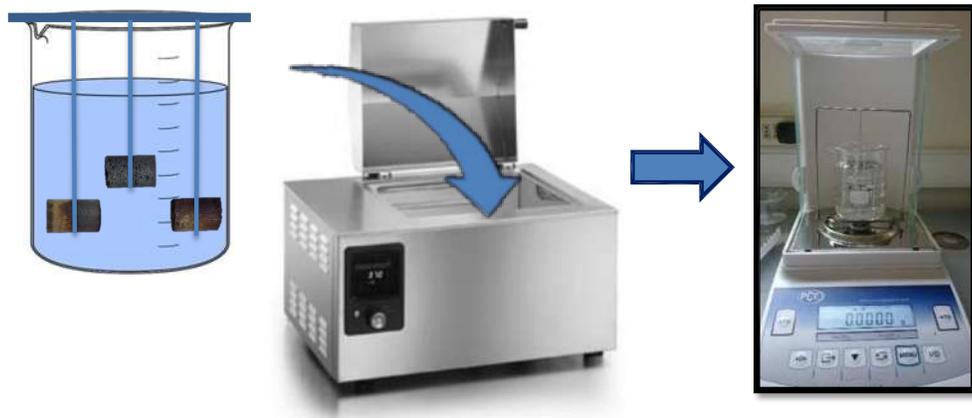


Fig.6.16 Medición masa sumergida y saturada.

b) Masa sumergida (S):

-Terminada la saturación con agua, las probetas son llevadas (sin retirar del agua destilada) a la balanza digital, donde se disponen en un mecanismo como el mostrado en la Figura 6.16, Este mecanismo se utiliza para pesar sólo el porcentaje de absorción de agua omitiendo el sistema de masa suspendida.

- Registrar esta masa (masa sumergida)

c) Masa saturada (M):

- Sacar la probeta del agua destilada mediante pinzas y colocadas sobre la balanza procurando secar la última gota de agua presente en la superficie inferior de esta por medio de un paño húmedo. Se masa al menos tres veces, procurando entre pesaje introducir la probeta nuevamente al agua.

- Registrar este valor (Masa Saturada).

Una vez obtenidas todas las masas se procede al cálculo, asumiendo que 1cm^3 de agua pesa 1 gramo. Donde D representa Masa seca, M masa saturada y S masa sumergida.

- Densidad:

$$B \left[\frac{g}{\text{cm}^3} \right] = \frac{D}{M-S} \quad (6.1)$$

- Porosidad Aparente:

$$P[\%] = \left[\frac{(M-D)}{(M-S)} \right] * 100\% \quad (6.2)$$

- Absorción de Agua:

$$A[\%] = \left[\frac{(M-D)}{D} \right] * 100\% \quad (6.3)$$

Para determinar el Módulo de Young de las diferentes probetas, se midieron con un osciloscopio Tektronix TDS 2012B (Fig. 6.17), siguiendo la norma ASTM D2845, que describe el procedimiento para medir la velocidad de las ondas de compresión V_L y de corte V_T en un medio de densidad conocida ρ . Luego, con estos datos, se calcula la constante elástica ultrasónica E utilizando la ecuación 6.4.

$$E = \rho \times v_T^2 \times \frac{3v_L^2 - 4v_T^2}{v_L^2 - v_T^2} \quad (6.4)$$

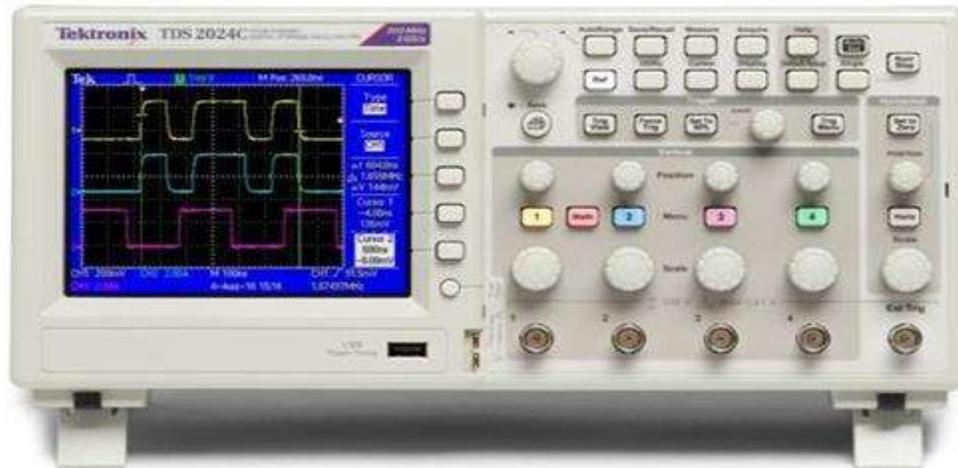


Fig. 6.17 Osciloscopio Tektronix TDS 2012B

6.9 Pruebas electroquímicas.

La electroquímica es el estudio de las técnicas que utilizan el estímulo eléctrico para analizar la reactividad química de un sistema. Más concretamente, analiza la baja y el avance de electrones los mecanismos es decir de la oxidación y de reducción en una reacción. La American Society for Testing and Materials recoge en su norma ASTM G15-93 la definición de corrosión galvánica como la “aceleración de la corrosión de un metal debido al contacto eléctrico con otro metal más noble o con un conductor no metálico en un electrolito de naturaleza corrosiva”. La corrosión galvánica supone la destrucción del metal menos noble, y así, en los sistemas implante-prótesis, la liberación de iones al medio podría tener efectos adversos no solo a nivel estético, sino también funcional (reduciendo la resistencia del metal a la fatiga) y con mayor importancia posibles efectos biológicos derivados de la disolución de los componentes de la aleación, tales como reacciones alérgicas y posible destrucción ósea alrededor de los implantes.

Antes de hacer el estudio electroquímico las probetas fueron preparadas en metalografía para tener una superficie plana en el área de estudio, además de que se hicieron análisis mediante métodos de DRX, con un Sistema de difracción de rayos X modelo D8 ADVANCE DAVINCI y SEM con un Microscopio Electrónico de Barrido Convencional Modelo JSM-6400, esto con la finalidad de ver los elementos presentes antes y después del estudio electroquímico (Fig. 6.18).



Fig. 6.18 Análisis de las probetas por DRX y SEM

En este estudio se analizó el comportamiento electroquímico inmerso en solución de Hank's (Ca₂ Mg₂ Na PO₃₄ Cl⁺), el cual tiene las siguientes especificaciones (tabla 6.8)[52]:

Tabla 6.8 Especificaciones de la solución Hank's.

ENSAYO	ESPECIFICACIÓN
Apariencia (Turbiedad)	Claro
Apariencia (Forma)	Solución
pH	7,1 - 7,5
Osmolalidad	266 - 294 mOs/kg
Prueba de toxicidad de sal	Aprobado
Línea celular	Línea celular - Tipos de células
Esterilidad	Aprobado
Nivel de endotoxinas	<= 1,0 UE/ml
Concentración de glucosa	0,9 - 1,1 g/l

Las pruebas electroquímicas de las aleaciones porosas se llevaron a cabo utilizando un potencióstato/galvanostato ACM Instrument Gill-AC conectado a una computadora y con el software SECUENSER (Fig. 6.19). Se utilizaron dos técnicas para evaluar el comportamiento electroquímico de las muestras: la técnica potenciodinámica (TF), aplicando un rango de potencial de polarización de -400 mV a 2000 mV vs potencial de corrosión abierto (OCP) con una velocidad de barrido de 1 mV/s, y la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), aplicando un potencial de corriente alterna (CA) de 30 mV de amplitud desde el rango de frecuencia de 30000 a 0,01 Hz. La celda electroquímica estuvo compuesta por un electrodo de referencia de Calomel

(RE), un alambre de platino como electrodo auxiliar (AE) y las muestras porosas de Ti-Nb-xSn como electrodos de trabajo (WE) (Fig. 6.20). El electrolito utilizado fue solución de Hank (con pH 7,4) a $37\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ calentado desde previo al experimento con un calentador eléctrico en una probeta y para verificar la temperatura de la solución se utilizó un termómetro, para mantener constante la temperatura al momento de llevar las pruebas de corrosión, se utilizó un calentador tipo cinta con una resistencia interna el cual envolvió el envase de trabajo. Después de las pruebas electroquímicas, las muestras de superficies corroídas sumergidas en solución de Hank durante 24 horas, fueron analizadas por SEM y EDS para identificar resultados de corrosión.

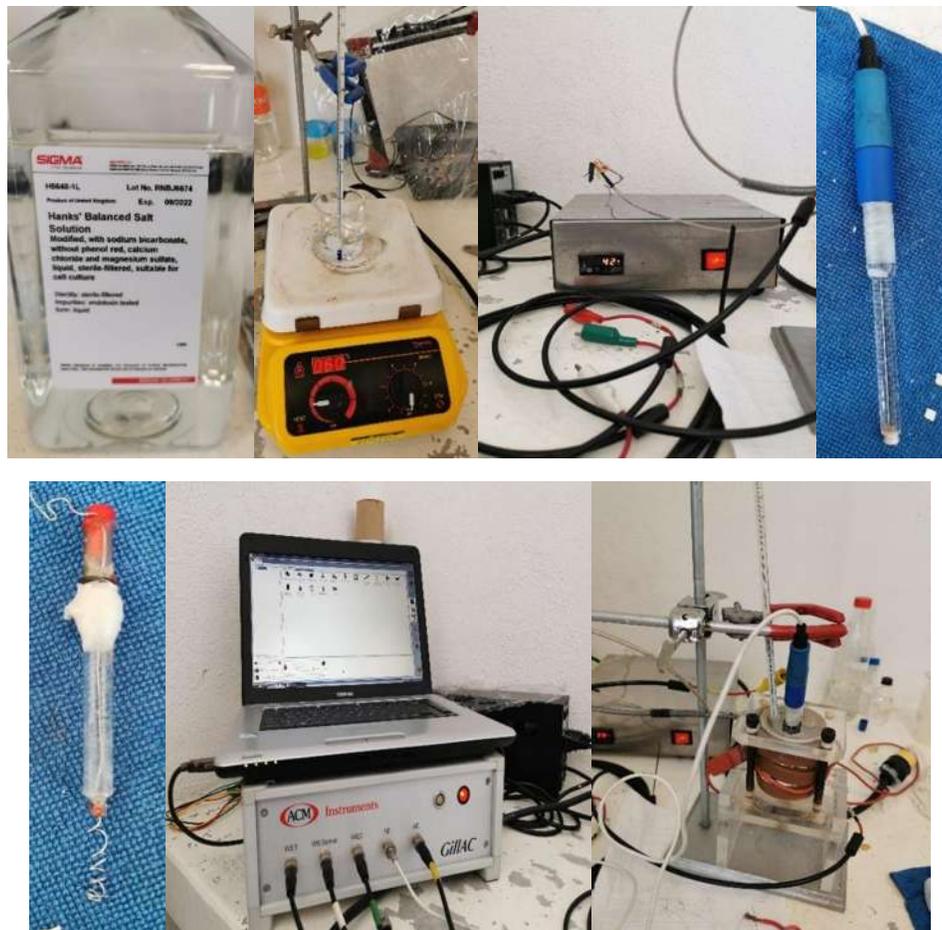


Fig.6.19 Proceso de montaje para estudio de corrosión.



Fig.6.20 Celda electroquímica.

VII. RESULTADOS

7.1 Molienda.

Los resultados de las lecturas obtenidas mediante difracción de rayos X de las aleaciones con variabilidad en el porcentaje de estaño, se muestran en los siguientes difractogramas Fig. 7.1, se utilizó el programa Match[®] para determinar las fases de los elementos. Esto con la finalidad de determinar en qué hora de molienda se encuentra la mayor visualización de fase β . Por lo que se concluyó que a 10 horas de molienda se tienen la mayor visualización de fase β .

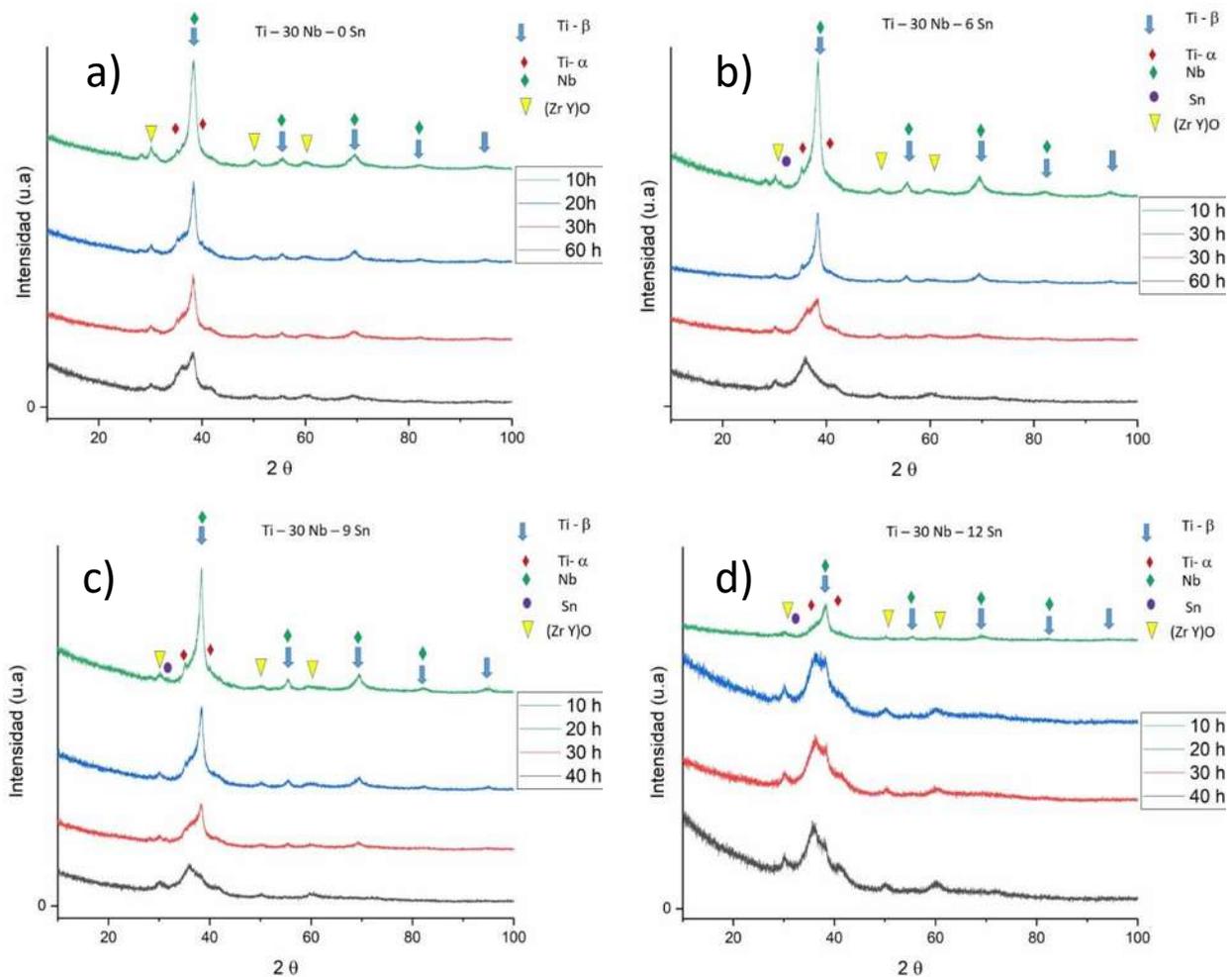


Fig.7.1 Gráficas de los difractogramas: a) Ti30Nb0Sn, b) Ti30Nb6Sn, c) Ti30Nb9Sn, d) Ti30Nb12Sn.

Se repitió el experimento, de la molienda de la aleación Ti-30Nb-xSn $x=0,6,9$ y 12% at, teniendo como parámetro de tiempo de molienda en la que fue determinada la mayor cantidad de fase β que se encontró en 10 horas de molienda y se tienen los resultados en el siguiente difractograma. Fig. 7.2.

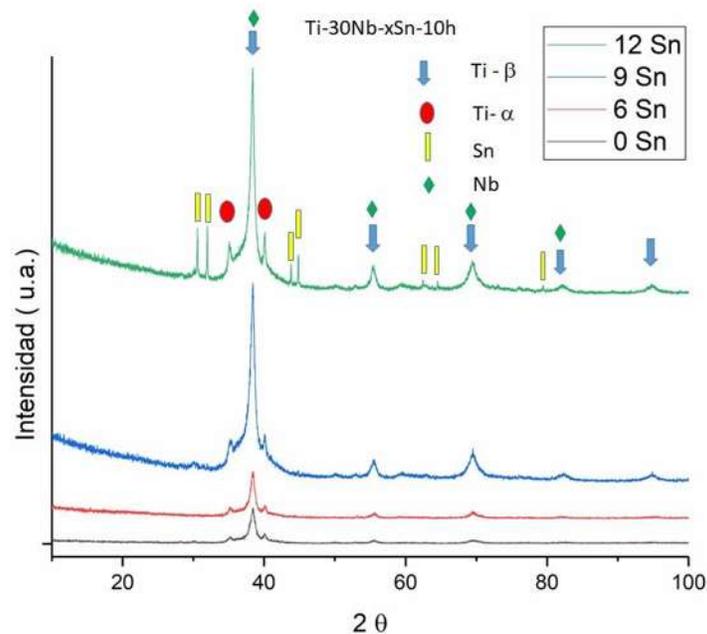


Fig. 7.2. Fases de la molienda a 10h con variable de Sn.

Cuantificación de transformación de la fase alfa del titanio, los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos utilizando un difractómetro de polvo multipropósito STOE STADI MP, equipado con un detector DECTRIS MYTHEN 1K con radiación de $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda=0.15406$ nm). Las muestras se midieron en modo de transmisión usando un paso de $0,12^\circ$ y un tiempo por paso de 10 segundos, en un rango angular 2θ de 20° a 100° . Se usó el software *Materials Analysis Using Diffraction* (MAUD) para hacer refinamiento Rietveld y obtener la cuantificación de las fases, usando de base patrones descargados de la página *Crystallography Open Database* [53] tabla 7.1. Se utilizó un standard de LaB6 ($a=4,1565915(1)$ Å) para la corrección del error instrumental. Para analizar la nanoestructura de las aleaciones se obtuvieron cuatro difractogramas por difracción de rayos X, uno para cada aleación (figura 7.3). En estos difractogramas aparecen los picos característicos de los elementos dentro de las aleaciones, cuyos picos más importantes para

analizar la promoción de la formación de titanio en fase beta debido a la incorporación de estaño son $38,4^\circ$ [101], $55,6^\circ$ [200], $69,6^\circ$ [211], $82,37^\circ$ [202], $94,8^\circ$ [301] debido a la fase beta titanio y 35° [100], $38,4^\circ$ [002], $40,15^\circ$ [101], 53° [012], $62,8^\circ$ [110] debido a la fase alfa titanio, los otros picos que aparecen en los difractogramas no están indexados pertenecen al elemento estaño. Nótese que la intensidad de todos los picos aumenta con la cantidad de estaño incorporado en las aleaciones, siendo los picos de la aleación con 0%at de estaño los más cortos (figura 7.3 a) y los picos de la aleación con 12%at de estaño los más altos (figura 7.3 d).

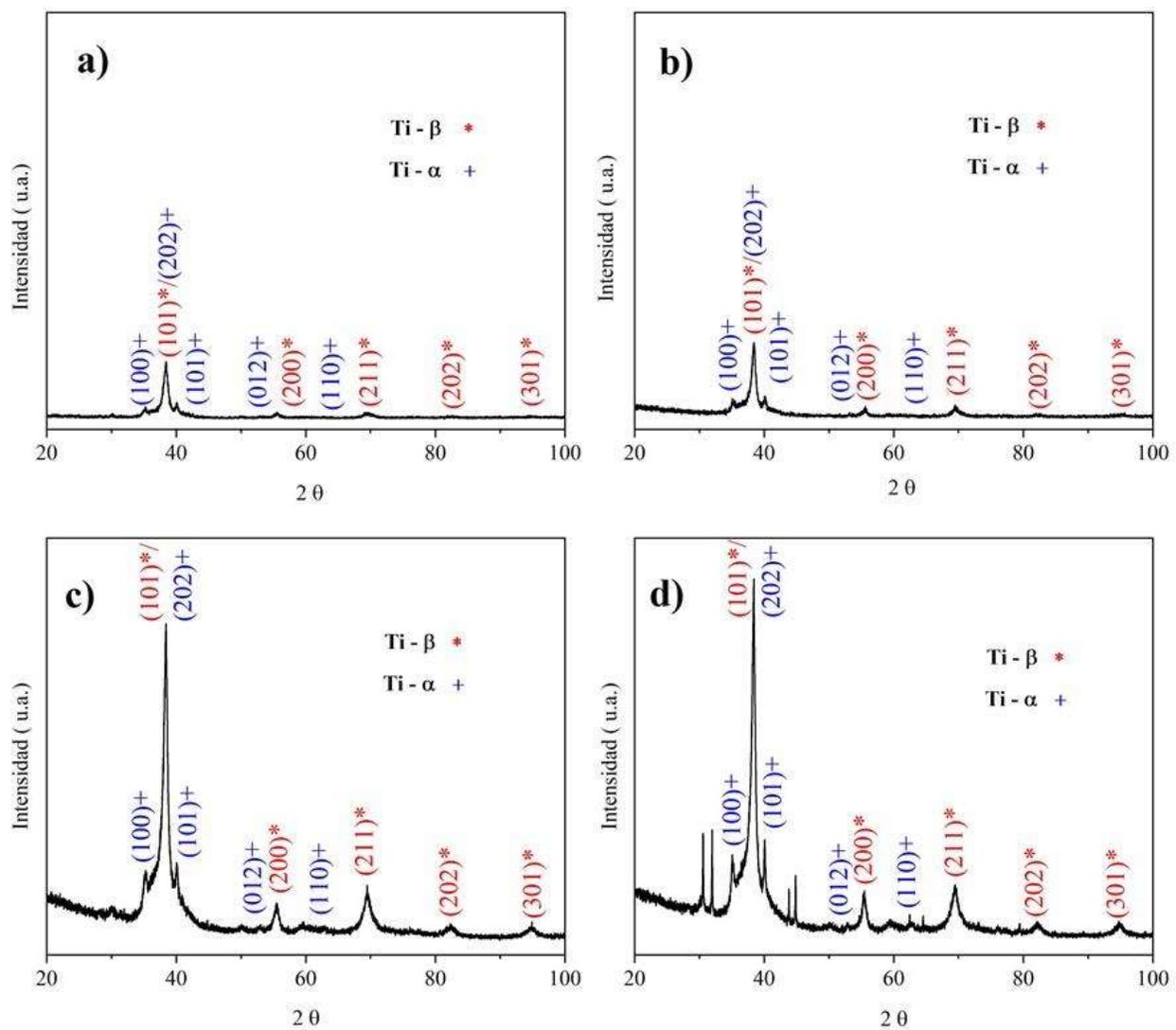


Fig. 7.3 Identificación de fases: a) Ti30Nb0Sn, b) Ti30Nb6Sn, c) Ti30Nb9Sn, d) Ti30Nb12Sn.

Tabla 7.1. Elementos, estructura cristalina y su número de COD.

Elemento	Estructura cristalina	
Ti - alfa	HCP	COD 9016190
Ti- beta	BCC	COD 9008554
Nb	BCC	COD 9008546
Sn	BCC	COD 9008570
ZrO ₂ Y ₂ O ₃	FCC	COD 1521478

En la figura 7.4 se muestra la distribución de las fases de titanio para las aleaciones obtenidas, 0,6,9,12 %at de estaño. La distribución para la aleación sin estaño es 75,24% de fase beta, 77,12% de fase beta para la aleación con 6%at de estaño, 82,60% de fase beta para la aleación con 9%at de estaño y 80,30% de la fase beta para la aleación con 12%at de estaño, por cierto, la diferencia de los porcentajes para cada aleación es la fase alfa titanio. De estas distribuciones se observa que el estaño aumenta el porcentaje de beta titanio dentro de las aleaciones, alcanzando el porcentaje máximo de esta fase al 9 %at de estaño, y luego hay una pequeña reducción para el 12 %at de estaño.

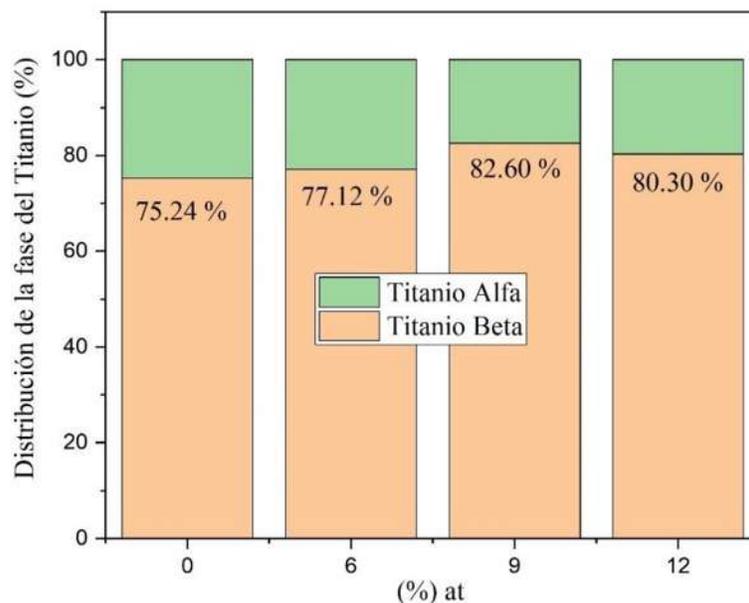


Fig. 7.4 Distribución de fase alfa y beta en diferentes aleaciones.

Los siguientes resultados se obtuvieron a partir del análisis de los polvos por SEM y EDS. En la figura 7.5 se puede ver las micrografías SEM de los polvos a 5000 x, molidos a 10 horas con diferentes cantidades de estaño y el cambio la morfología de la aleación con respecto a la cantidad de estaño en a) Ti-30Nb-0Sn se ve la forma como de hojuela mientras que en mayor cantidad de estaño empieza a tomar mayor forma redondeada d) Ti-30Nb-12Sn.

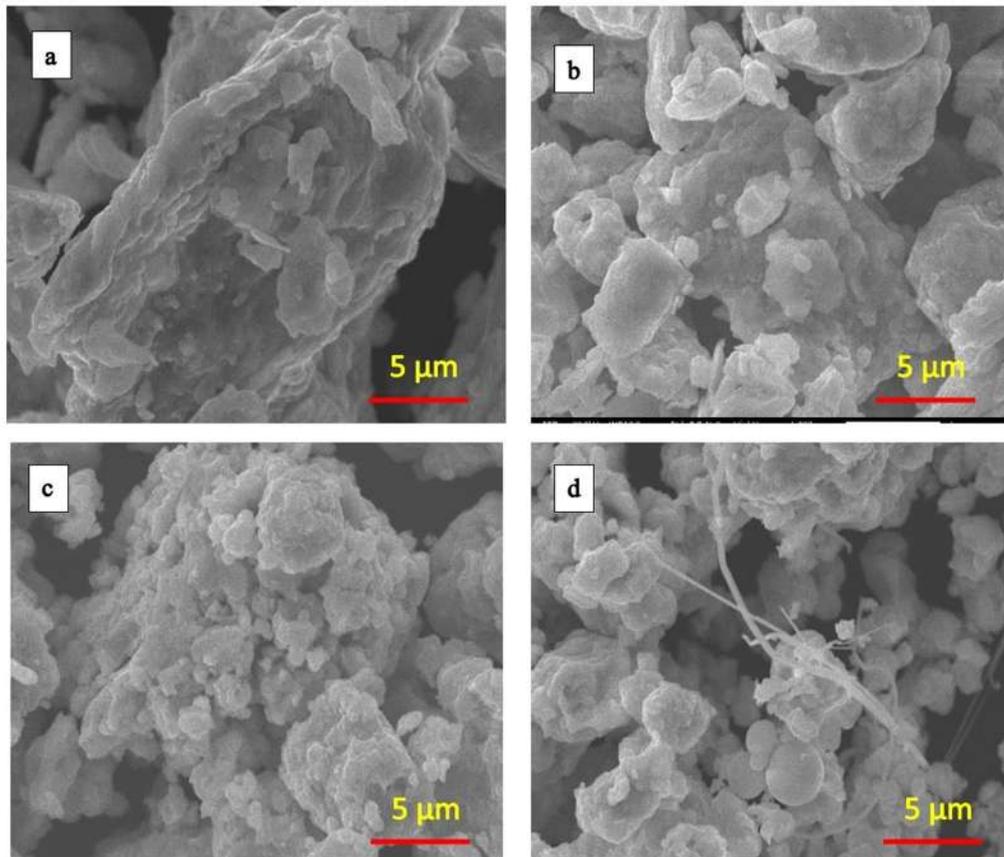


Fig. 7.5 Micrografía SEM de los polvos a 5000 x, a) Ti-30Nb-0Sn, b) Ti-30Nb-6Sn, c) Ti-30Nb-9Sn y d) Ti-30Nb-12Sn.

Después de obtener estas cuatro aleaciones en polvo, se analizó su microestructura por SEM y mediante energía dispersiva de rayos X (EDS), a partir de estas micrografías se encontró que la distribución de todos los elementos, Ti, Nb y Sn, en todas las aleaciones es uniforme (fig.7.6), se encontró el tamaño de partícula de los polvos disminuyó según la cantidad de Sn incorporado en la aleación base Ti-Nb, siendo las partículas de la aleación sin Sn las de mayor

tamaño (fig. 7.6a) y las partículas de la aleación con 12% en peso de Sn la más pequeña (fig. 7.6d), además, se encontró que la forma de la partícula cambia de forma de escama, para la aleación base, a forma circular, para la aleación con 12% en peso de Sn (fig. 7.6d).

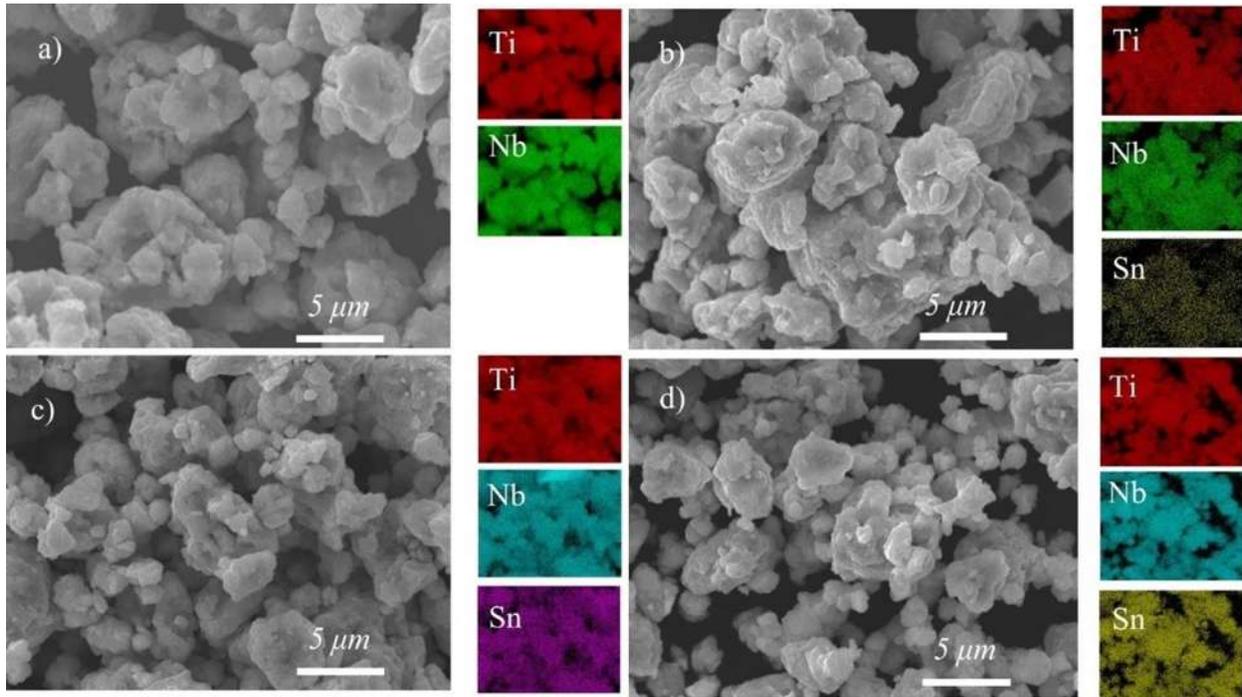
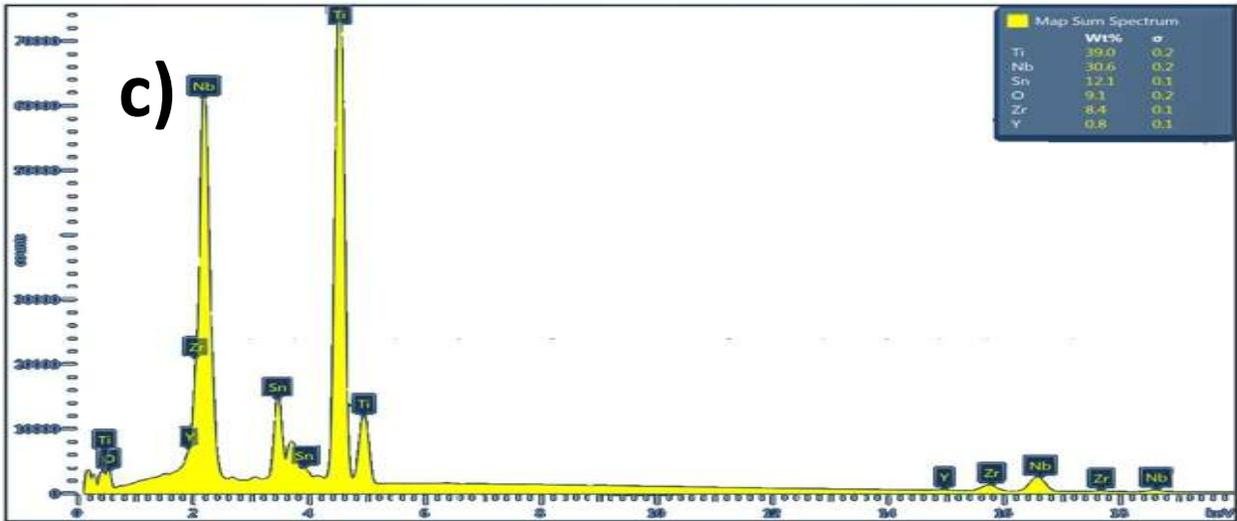
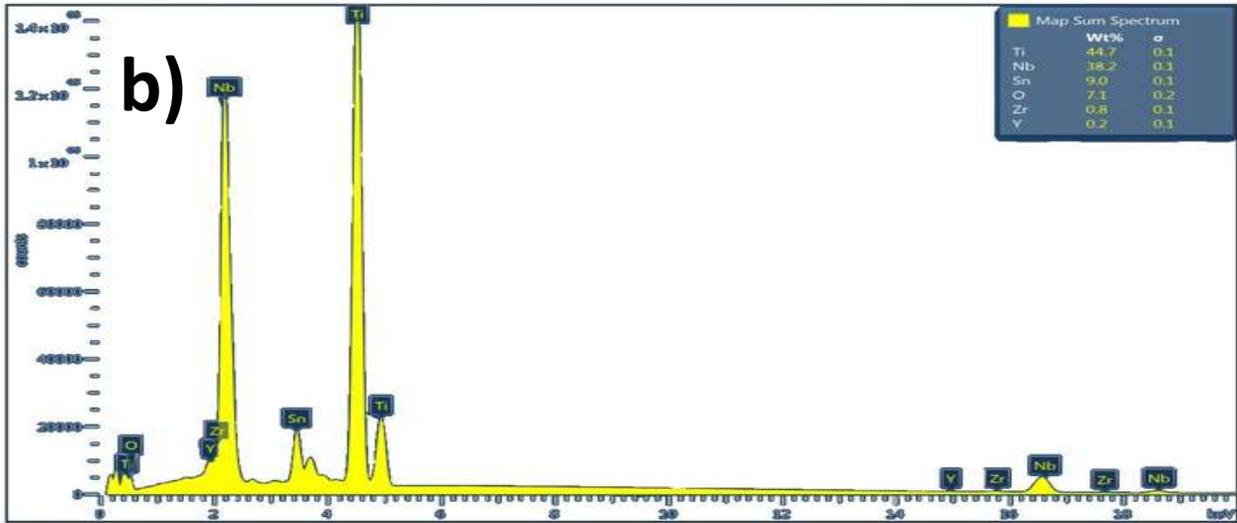
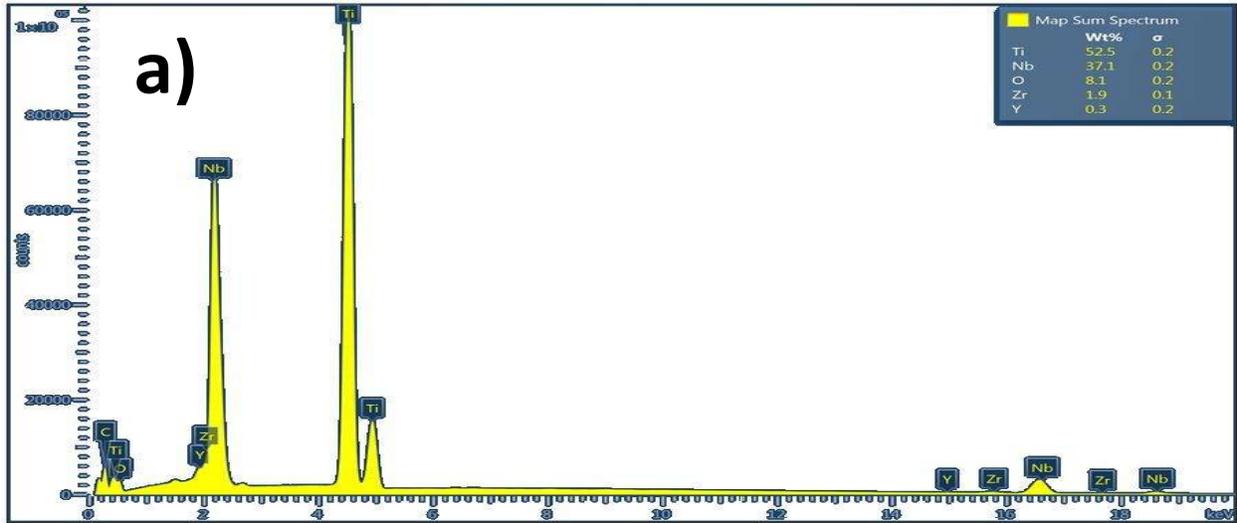


Fig. 7.6 Micrografía SEM y su distribución estequiométrica de los polvos a 5000 x. a) Ti-30Nb-0Sn, b) Ti-30Nb-6Sn, c) Ti-30Nb-9Sn y d) Ti-30Nb-12Sn.

En el análisis del mapeo (figura 7.7) puntual de los polvos puede mostrarse las distribuciones % en peso(%wt). Además se muestra la presencia de los elementos principales (Ti,Nb y Sn) y también de los elementos que lo conforman los recipientes de molienda y las bolas.



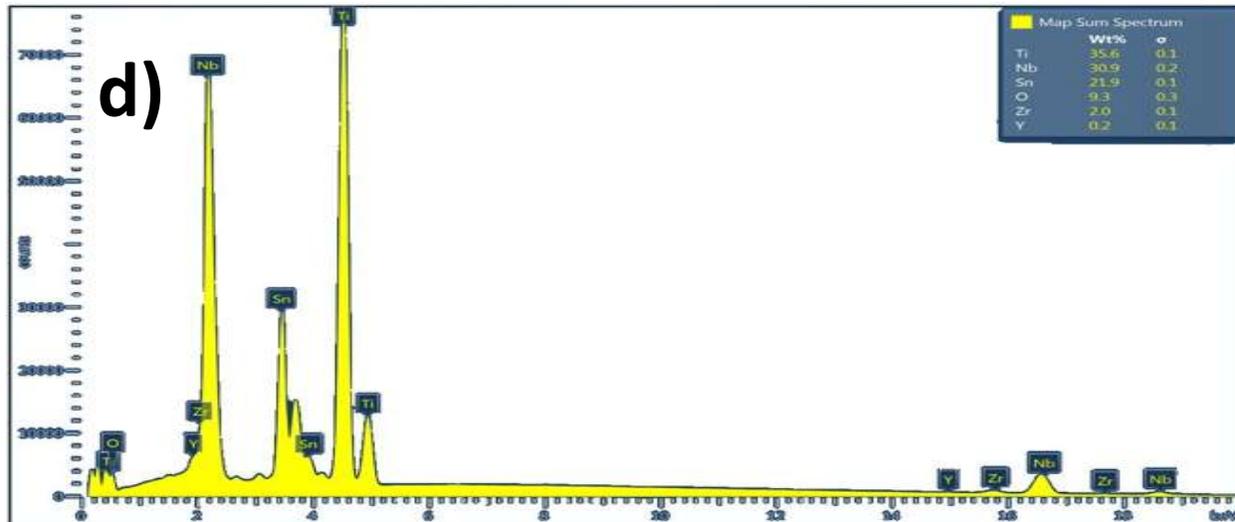


Fig. 7.7 Mapeo puntual de las aleaciones Ti-30Nb-xSn a) Ti30Nb0Sn, b) Ti30Nb6Sn, c) Ti30Nb9Sn, d) Ti30Nb12Sn.

Los datos obtenidos por el análisis de mapeo puntual se grafican (figura 7.8) para ver la presencia de los diferentes elementos en un punto escogido al azar lo cual muestra valores porcentuales muy cercanos a los valores con los que esta cuantificada la aleación en % en peso, lo cual confirma la distribución homogénea presentada por la figura 7.6 de la distribución estequiométrica. También se muestra la presencia de oxígeno donde se tiene una menor cantidad en la aleación Ti-3Nb-6Sn y una mayor presencia de oxígeno en la aleación Ti-30Nb-12Sn.

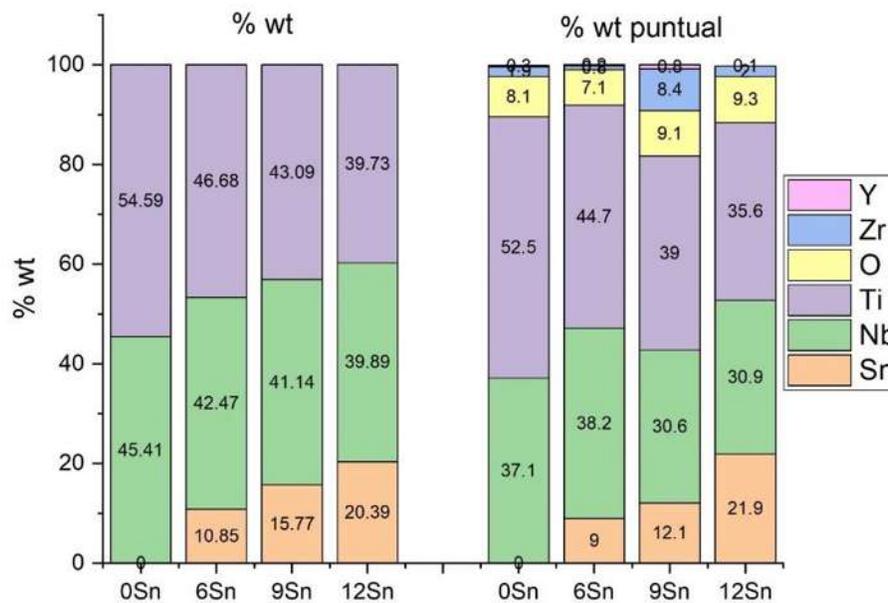


Fig. 7.8 Comparación de la distribución en % peso de las aleaciones vs mapeo puntual.

7.2 Compactación

Se obtuvieron 24 espumas metálicas en verde 4 con espaciador y 4 sin espaciador con medidas de 8 mm por 6 mm figura 7.9.

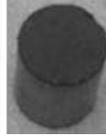


Fig. 7.9 Espuma en verde

7.3 Sinterizado

Se obtuvieron 24 espumas metálicas sinterizadas 4 con espaciador de 20% y 4 sin espaciador con medidas de 8 mm por 6 mm, figura 7.10, donde se muestra unas láminas de Tántalo las cuales ayudan a reducir la oxidación al momento de la sinterización.



Fig. 7.10 Espumas sinterizadas

Ya sinterizadas las probetas y espumas se hizo un estudio de difracción de rayos X para verificar si posterior al sinterizado aún se mantiene la fase beta del titanio, el resultado de este

análisis se muestra en la figura 7.11 y 7.12 en ambos difractogramas se muestra la presencia de los elementos iniciales de la aleación titanio, niobio y estaño, que después del sinterizado se mantiene la presencia del titanio beta, así como la formación de Nb_3Sn .

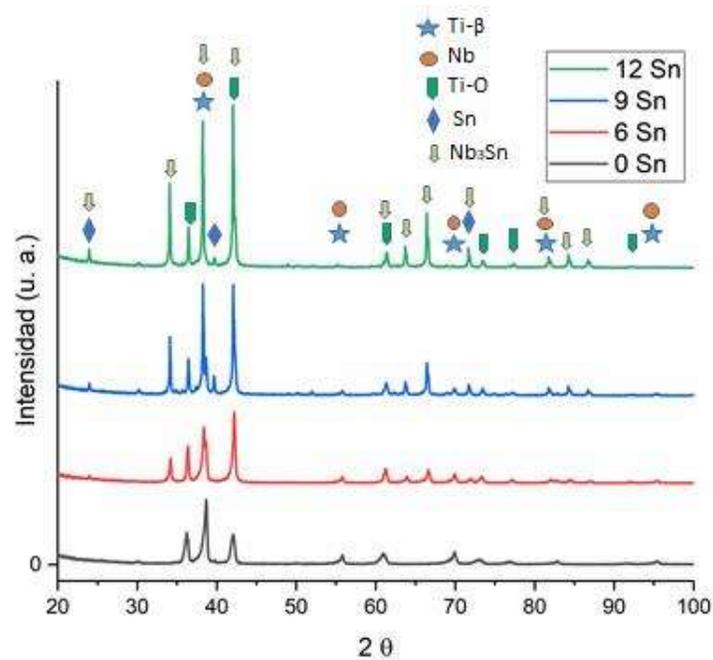


Fig. 7.11 Identificación de fases de las probetas sinterizadas sin espaciador.

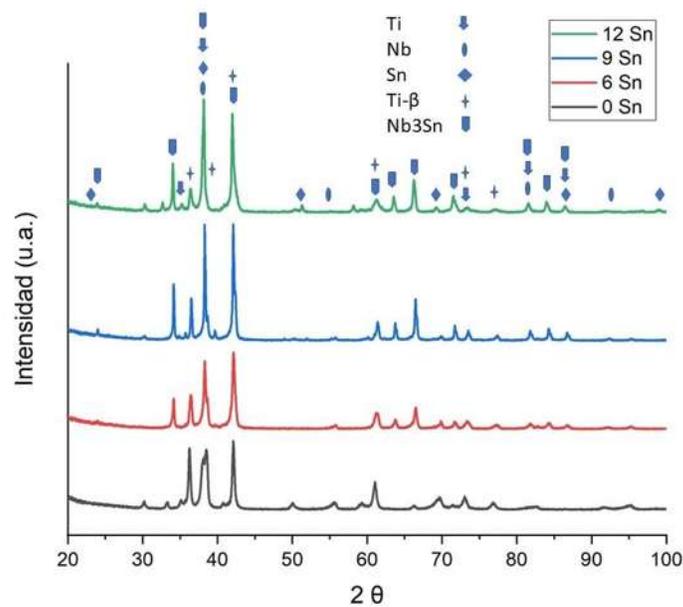


Fig. 7.12 Identificación de fases de las probetas sinterizadas con 20 % de espaciador.

7.4 Microscopia óptica probetas y espumas.

Para un análisis más detallado de la superficie de las muestras de espuma, se tomaron unas micrografías ópticas de la superficie superior, previamente pulida, de cada muestra. En la figura 7.13a aparece la micrografía óptica de la espuma Ti30Nb0Sn, la cual presenta una superficie clara regular con algunos orificios y el dibujo de cada grano que conforma su superficie es fácilmente identificable, en la figura 7.13b aparece la micrografía óptica de la espuma Ti30Nb6Sn, que presenta una superficie clara regular con algunos agujeros, pero más que los de la superficie de espuma anterior, y también es identificable el dibujo de cada grano que conforma su superficie, pero menor que en la espuma anterior, en la figura 7.13c las micrografías de la espuma Ti30Nb9Sn, la cual presenta una superficie poco regular con muchos más agujeros que las dos espumas anteriores y apenas es identificable el dibujo de cada grano que conforma su superficie, finalmente, en la figura 7.13d aparece la micrografía de la espuma Ti30Nb12Sn, la cual presenta una superficie muy irregular con acumulaciones de material brillante y con regiones completamente oscuras, cabe señalar que, en las micrografías, no se distingue el dibujo de los granos que conforman la superficie hay que tomar en cuenta que los parámetros de porosidad promedio del hueso humano es de $200\mu\text{m}$ [36] y que el tamaño de poro juega un papel importante en el diseño de implantes[37].

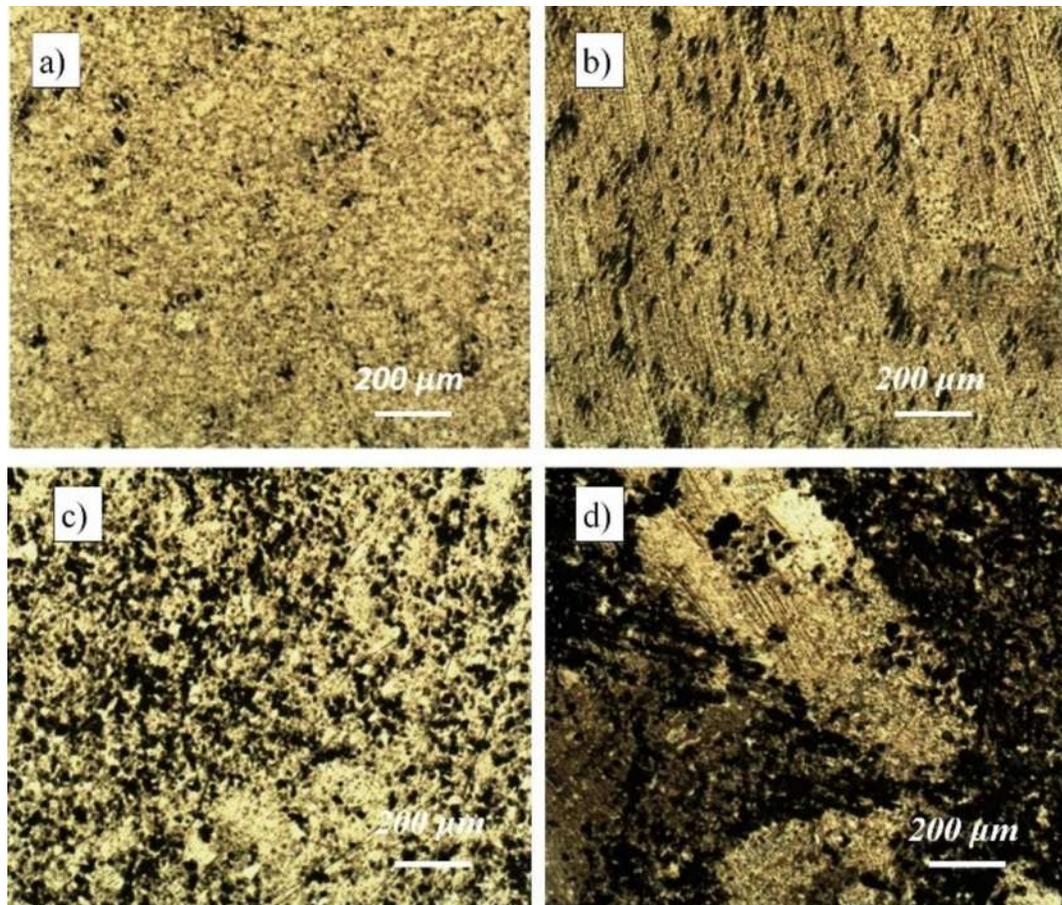


Figura 7.13. Probetas sin espaciador, visto a 50 x, a) Ti30Nb0Sn, b) Ti30Nb6Sn, c) Ti30Nb9Sn, d) Ti30Nb12Sn.

En la figura 7.14 al igual que en las anteriores micrografías fueron tomadas a un aumento de 50x a las diferentes probetas, estas espumas se les agregó un espaciador al 20% carbonato de amonio $(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_3)$, esto se analizó mediante metalografía con un microscopio óptico y muestra los tamaños de los poros más grandes en la figura 7.14a la cual es la aleación de Ti-30Nb-0Sn las porosidades van reduciendo de tamaño teniendo poros más chicos en la figura 7.14d que es la probeta Ti-30Nb-12Sn la cual contiene una mayor cantidad de estaño también se puede ver al igual que en las probetas sin espaciador acumulaciones del estaño en esta probeta. Cabe mencionar que el promedio de los poros del hueso humano oscila en los 200 μm por lo que estas probetas serían ideales para implantes de hueso humano ya que estas porosidades favorecen el crecimiento de matriz ósea.

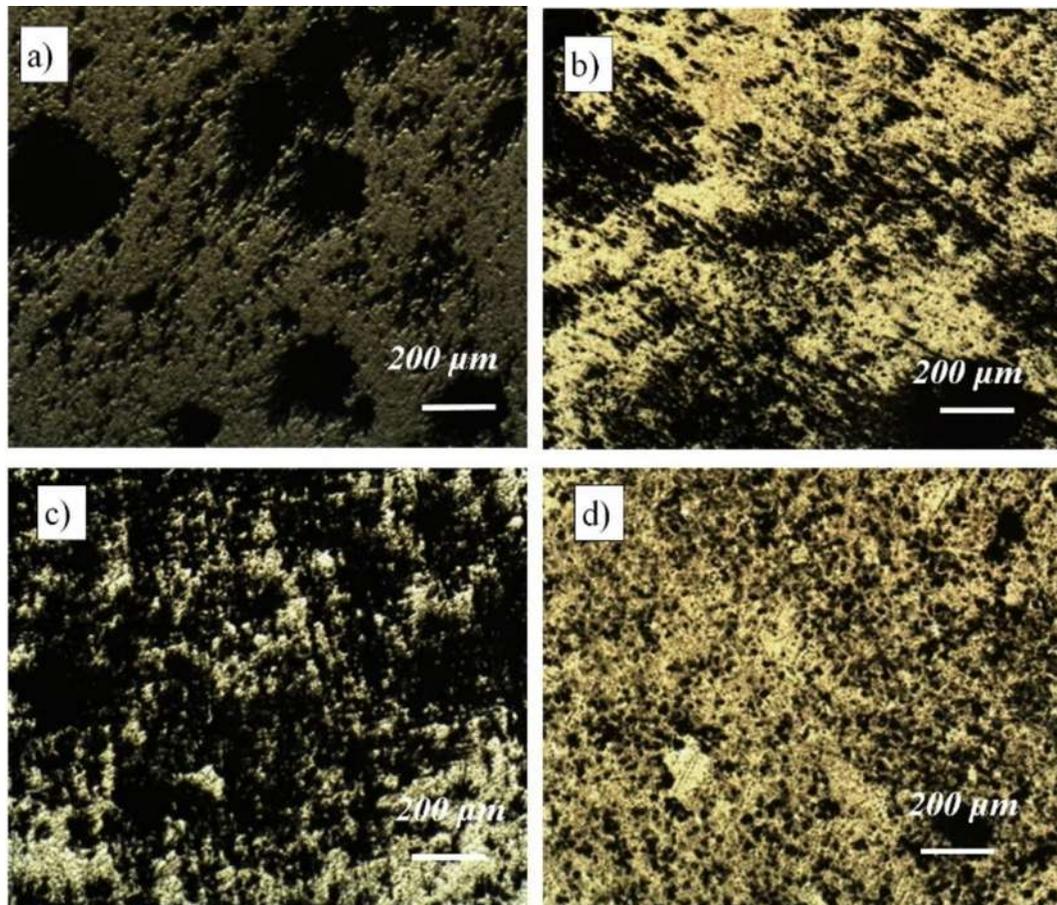


Figura 7.14. Probetas con 20% de espaciador, visto a 50 x, a) Ti30Nb0Sn, b) Ti30Nb6Sn, c) Ti30Nb9Sn, d) Ti30Nb12Sn.

Para tener una idea de la microestructura interna de las espumas, las superficies superiores de cada muestra, previamente pulidas, se grabaron con reactivo de Kroll. Este procedimiento desdibujó los límites de granos de los polvos, pero, al mismo tiempo, reveló la presencia de dos fases dentro de las espumas. En la figura 7.15a aparece la micrografía óptica de la espuma Ti30Nb0Sn grabada, que presentan una superficie con algunos agujeros provenientes de la sinterización y muchas picaduras provocadas por el grabado, iluminando también unas pocas zonas brillantes, en la figura 7.15b aparece la micrografía óptica de la espuma Ti30Nb6Sn grabada, que presenta una superficie con agujeros procedentes de la sinterización y muchas picaduras provocadas por el grabado, pero de menor tamaño que las de la espuma anterior, iluminando también unas pocas zonas brillantes, en la figura 7.15c aparecen las micrografías ópticas de la espuma Ti30Nb9Sn grabada, que presentan una superficie con agujeros provenientes de la sinterización y algunas picaduras provocadas por el grabado, pero mucho menos notorias que las

de las dos espumas anteriores, finalmente, en la figura 7.15d aparecen las micrografías de la espuma $Ti_{30}Nb_{12}Sn$ grabada, que no muestran diferencias importantes con las micrografías para la misma espuma no grabada (figura 7.13).

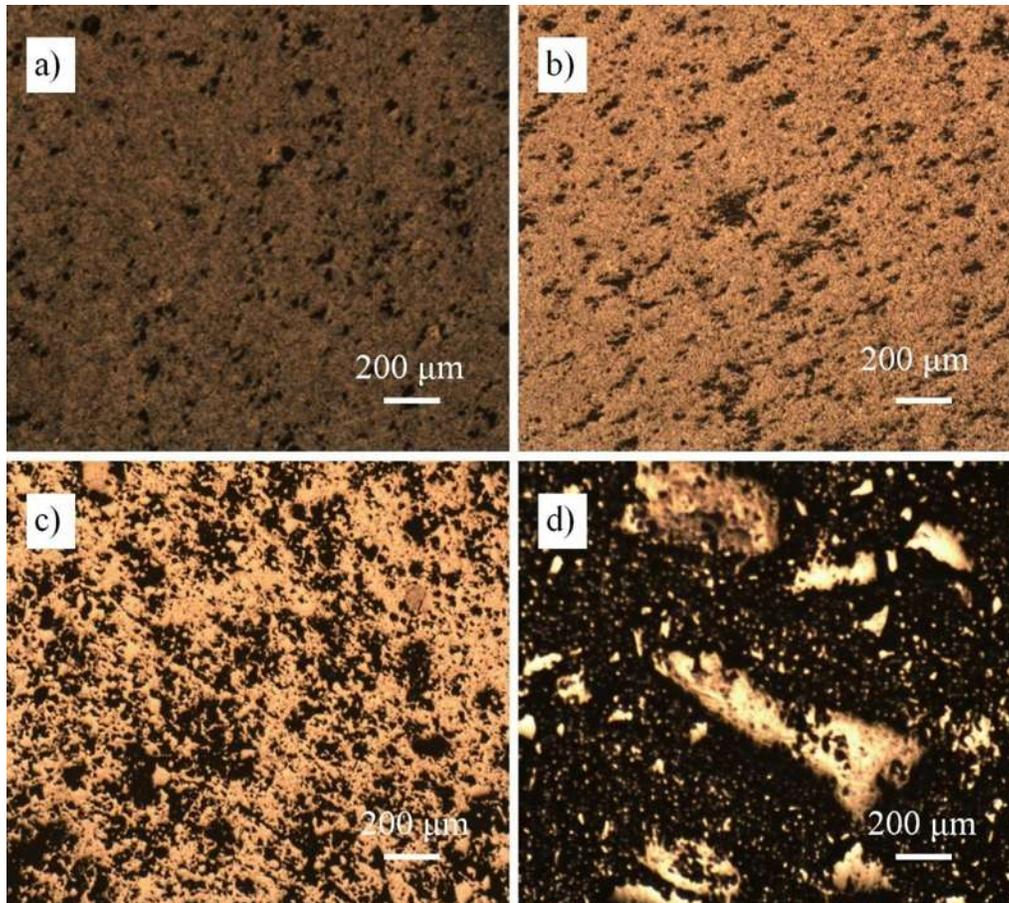


Figura 7.15. Probetas sin espaciador, visto a 50 x, a) $Ti_{30}Nb_{0}Sn$, b) $Ti_{30}Nb_{6}Sn$, c) $Ti_{30}Nb_{9}Sn$, d) $Ti_{30}Nb_{12}Sn$.

Las probetas con 20% de espaciador también fueron atacadas con reactivo de Kroll. En la figura 7.16 se muestran estas espumas en donde se puede apreciar las mismas características que en la figura 7.15 descritas en el párrafo anterior con la variante de la porosidad que fue aplicada a estas probetas de un 20% de espaciador al igual que en las anteriores probetas se puede ver una segregaciones en las probetas $Ti_{30}Nb_{12}Sn$ (fig. 7.16d) que son las probetas con la mayor cantidad de estaño.

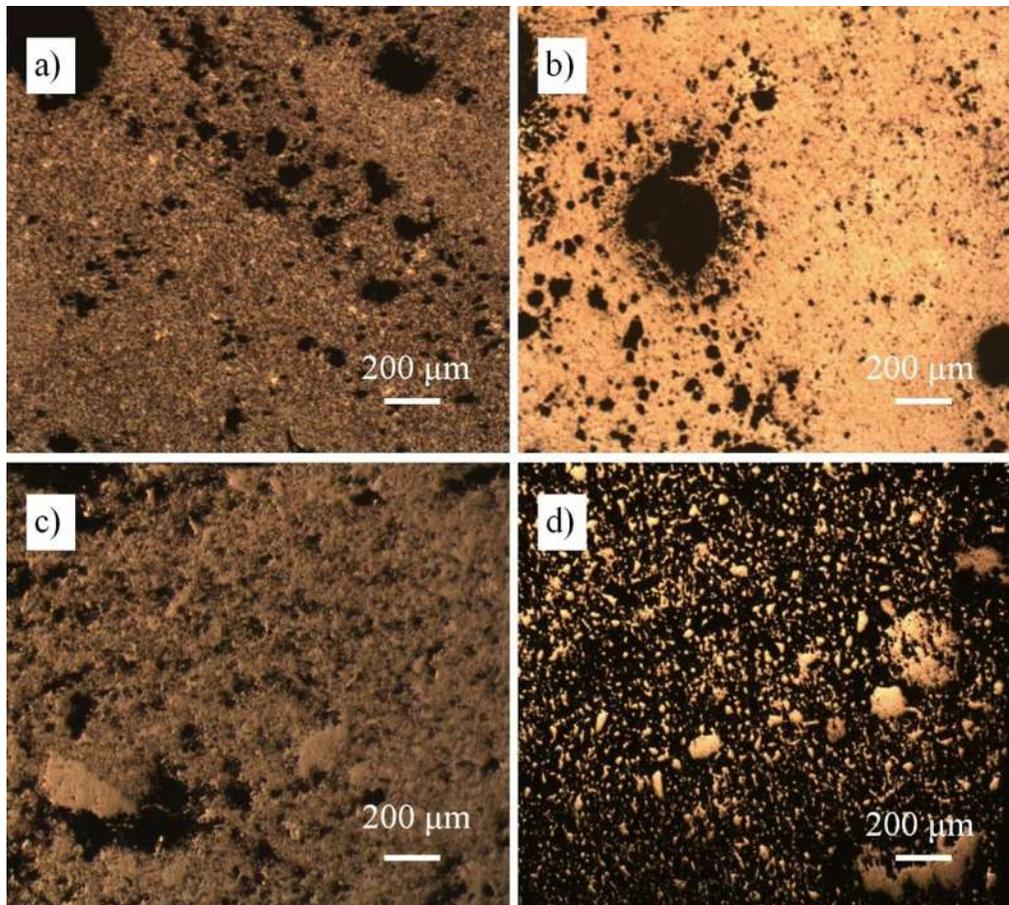


Figura 7.16. Probetas con 20% de espaciador, visto a 50 x, a) Ti30Nb0Sn, b) Ti30Nb6Sn, c) Ti30Nb9Sn, d) Ti30Nb12Sn.

7.5 Análisis de las probetas por Microscopía Electrónica de Barrido.

Continuando con el análisis de la microestructura interna de las probetas, se tomaron algunas micrografías por microscopía electrónica de barrido. Primero, se tomaron cuatro micrografías 500X (figura 7.17), para comparar la vista de las micrografías ópticas (figura 7.13). De estas imágenes se desprende que el diámetro de los hoyos disminuye a medida que aumenta el porcentaje de estaño en las espumas, siendo los hoyos de la espuma con 0 % de estaño los más anchos y los hoyos de la espuma con 12 % de estaño los menos anchos. Nótese que, en la figura 7.17 d, las regiones oscuras de la espuma con 12 % de estaño son en realidad orificios muy grandes resultantes de defectos de formación de grumos (figura 7.17 d); sin embargo, las picaduras

resultantes del grabado en esta espuma son más pequeñas que las de las otras tres espumas (figura 7.17 a, b y c).

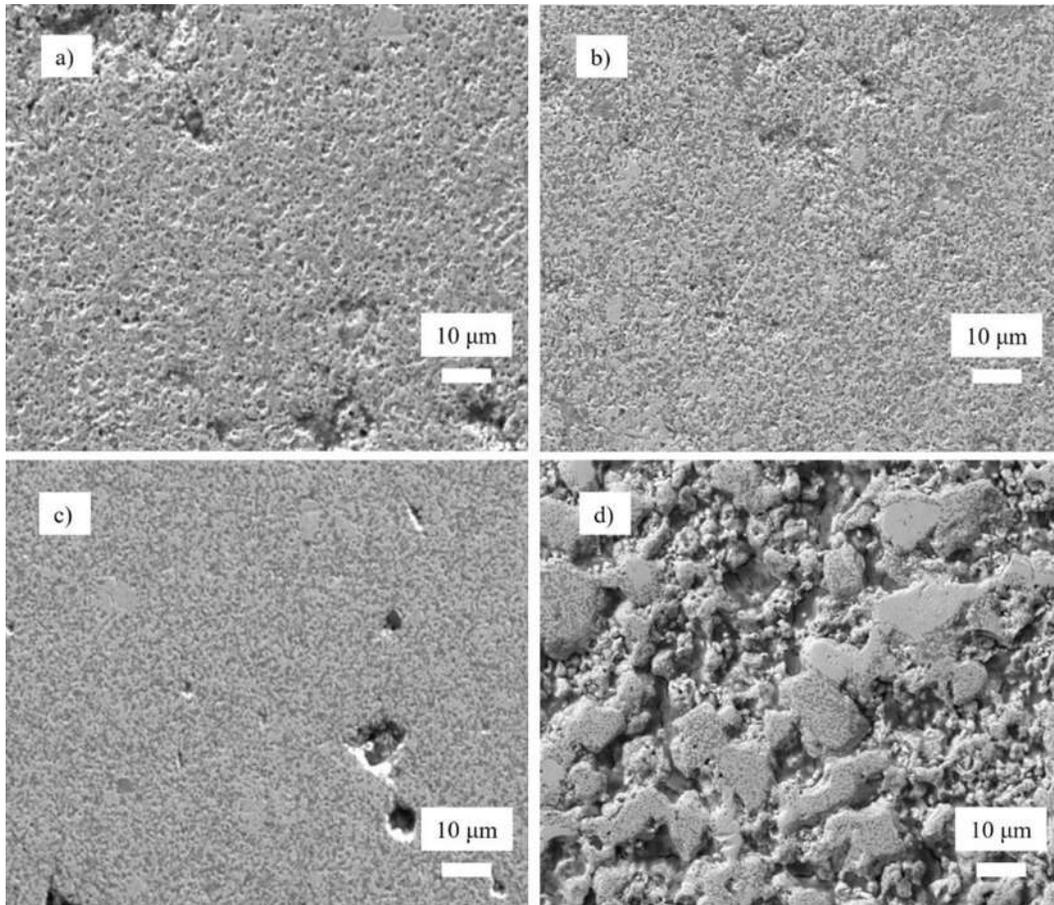


Fig. 7.17 Micrografías 500X de las probetas sin espaciador, a) Ti30Nb0Sn, b) Ti30Nb6Sn, c) Ti30Nb9Sn, d) Ti30Nb12Sn.

También se tomaron micrografías por microscopía electrónica de barrido (SEM) a las espumas con un 20% de espaciador a un aumento de 500X (figura 7.18), para comparar la vista de las micrografías ópticas (figura 7.14). De estas imágenes se muestra la formación de pequeños poros en las figuras 7.18b y 7.18c las cuales pertenecen a las aleaciones Ti-30Nb-6Sn y Ti-30Nb-9Sn respectivamente, mientras que en las otras dos espumas 7.18a y en la figura 7.18d las aleaciones muestran menos porosidad que es sin estaño y con el mayor porcentaje de estaño en la cual se mostraba segregaciones por el alto contenido de este.

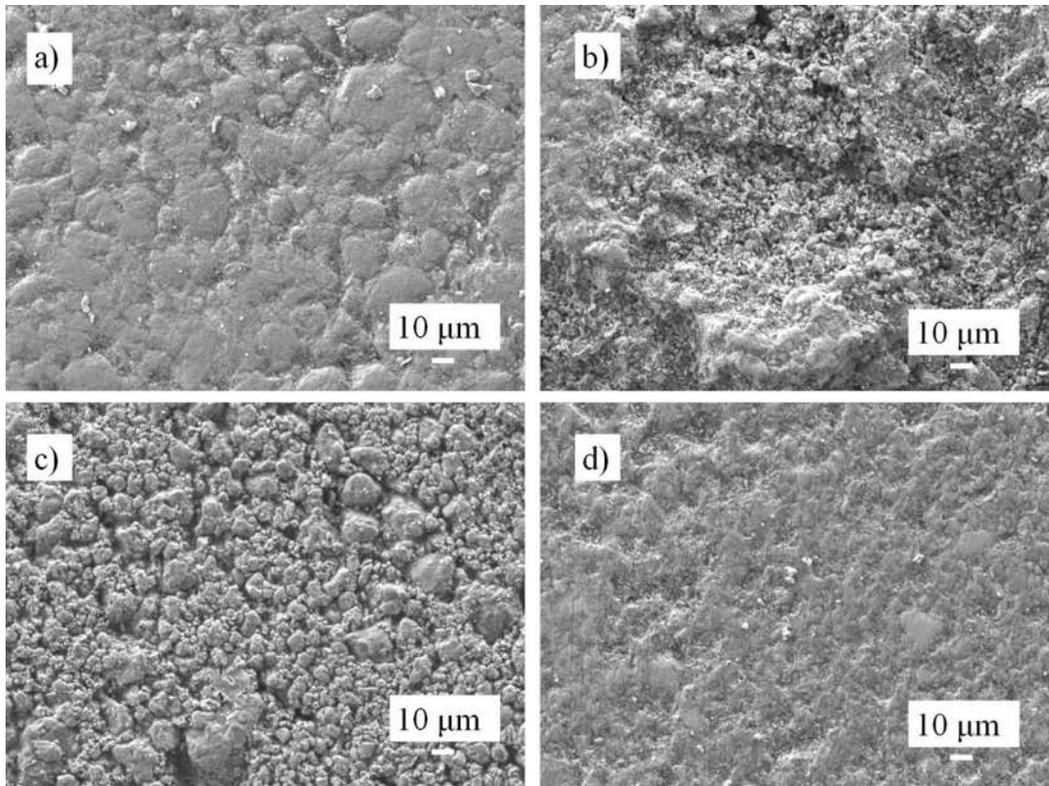


Fig. 7.18 Micrografías 500X de las espumas con 20% de espaciador, a) $Ti_{30}Nb_0Sn$, b) $Ti_{30}Nb_6Sn$, c) $Ti_{30}Nb_9Sn$, d) $Ti_{30}Nb_{12}Sn$.

Mirando las micrografías de las probetas sin espaciador y aun aumento de 5000X (figura 7.19), se identificaron dos materiales diferentes, un material brillante que absorbe granos oscuros, los indicados por la estrella amarilla. Tenga en cuenta que el diámetro de los granos oscuros disminuye a medida que aumenta el porcentaje de estaño en las espumas; además, tenga en cuenta que las picaduras provenientes del grabado (figuras 7.15 y 7.17) coinciden con los granos oscuros, por lo tanto, las picaduras en la superficie de las espumas son causadas por la corrosión de los granos oscuros, que son más susceptibles al reactivo de Kroll que el material brillante.

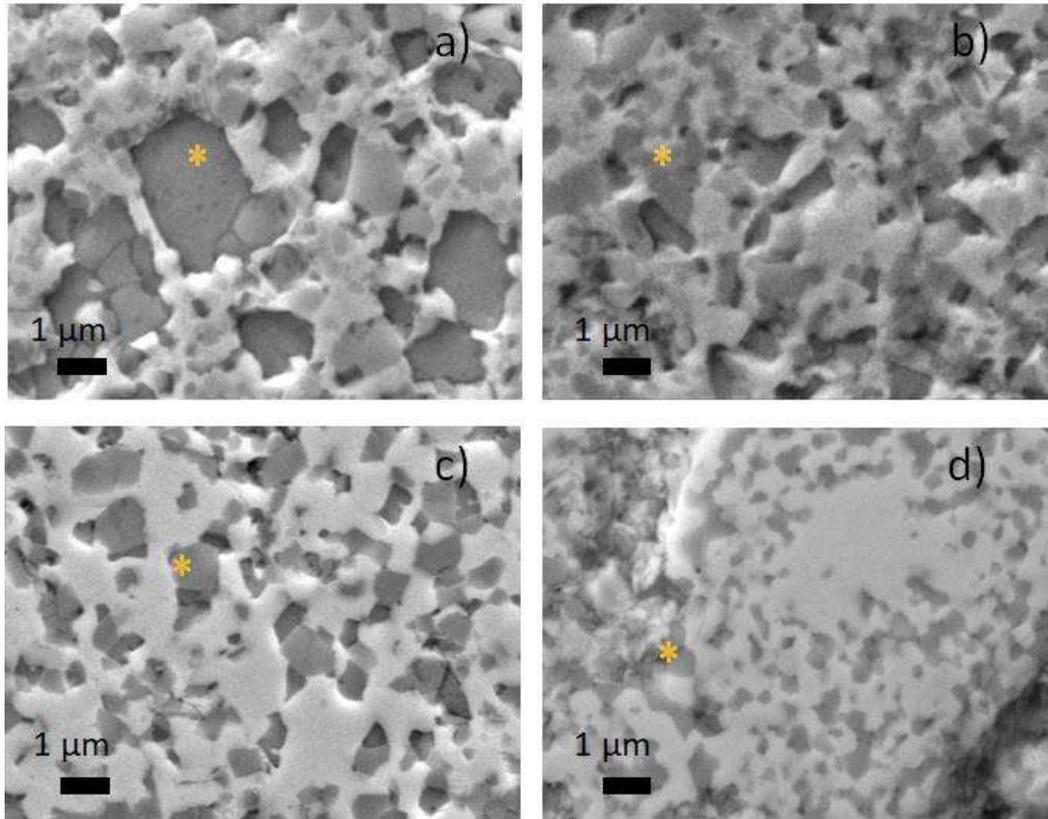


Fig. 7.19 Micrografías 5000X de las probetas sin espaciador grabadas. a) Ti30Nb0Sn, b) Ti30Nb6Sn, c) Ti30Nb9Sn, d) Ti30Nb12Sn.

Mediante análisis de espectroscopía de rayos X de energía dispersiva, se estimó la distribución de titanio, niobio y estaño dentro de los dos materiales que conforman las espumas. La figura 7.20a muestra el porcentaje atómico de los elementos dentro del material brillante, aquí, por un lado, el porcentaje de estaño dentro del material brillante aumenta a medida que aumenta el porcentaje de estaño en las espumas como se espera, y, por otro lado, el porcentaje del niobio es superior al porcentaje inicial en las espumas (10 %). La figura 7.20b muestra el porcentaje atómico de los elementos dentro de los granos oscuros, aquí, por un lado, el porcentaje de estaño dentro del material brillante aumenta a medida que aumenta el porcentaje de estaño en las espumas, como es de esperar, pero en porcentajes muy bajos, y por otro lado por otro lado, el porcentaje de niobio es apenas cercano al porcentaje inicial en las espumas (10 %).

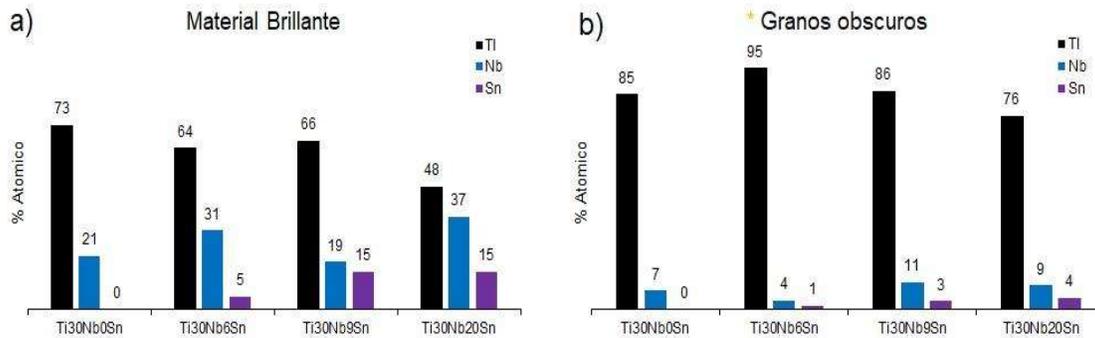


Fig. 7.20 Contenido elemental en las espumas sin espaciador grabadas. a) Material brillante y b) *Granos oscuros.

Obsérvese que, aunque los elementos se distribuyeron uniformemente en las aleaciones en polvo (figura 7.21), tras la sinterización de las espumas se formaron dos fases, una de ellas enriquecida con niobio y estaño y la otra empobrecida en estos elementos, pero con gran cantidad de titanio. Este comportamiento evidencia la segregación de elementos debido a la fusión del estaño, ya que la temperatura máxima de sinterización (1250 °C) es muy superior a la temperatura de fusión del estaño (232°C), además la densidad del niobio (8.4 g/mL) es una poco mayor que la densidad del estaño (7,3 g/mL) y casi duplica la densidad del titanio (4,5 g/mL), por lo que el estaño fundido engulle el niobio y expulsa el titanio, como consecuencia de la gravedad. Una mirada cercana a los granos de la espuma con 12 % de estaño (figura 7.21) da una evidencia más fuerte de la segregación de fases, aquí aparecen grandes granos oscuros y grandes granos brillantes, así como regiones donde ambas fases están parcialmente mezcladas (figura 7.21 b), por cierto, la segregación de fases en la probeta de Ti30Nb0Sn debería deberse al titanio fundido.

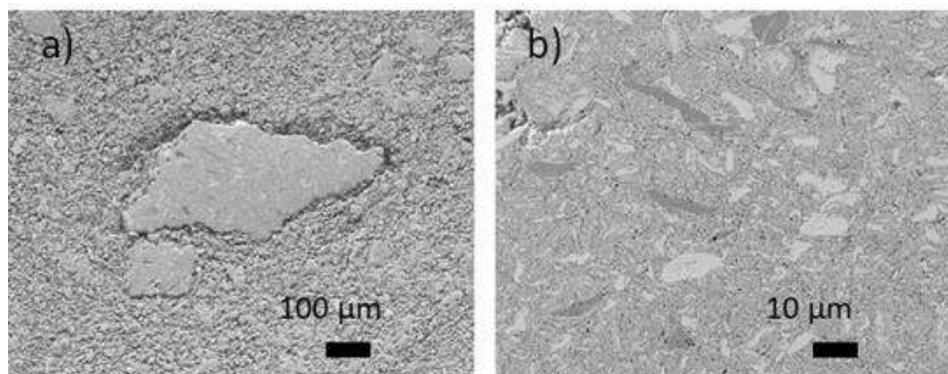


Fig. 7.21 Granos segregados de la espuma Ti30Nb12Sn. a) micrografía 100X de los granos, b) micrografía 500X de un grano.

En las micrografías de las probetas con 20% de espaciador y aun aumento de 5000X (figura 7.22), se hicieron EDS puntuales en las zonas brillantes y zonas oscuras las cuales se graficaron posteriormente y se muestran en la figura 7.23.

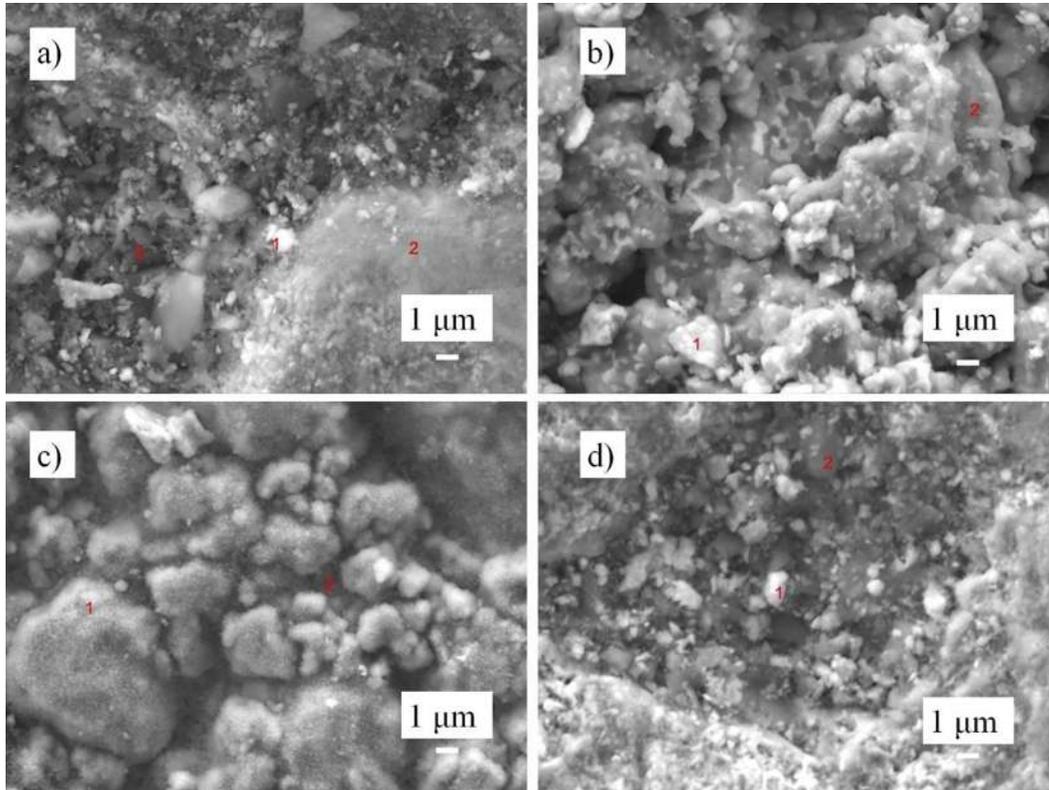


Fig. 7.22 Micrografías 5000X de las probetas con 20% de espaciador. a) Ti30Nb0Sn, b) Ti30Nb6Sn, c) Ti30Nb9Sn, d) Ti30Nb12Sn.

Mediante análisis de espectroscopía de rayos X de energía dispersiva, se estimó la distribución de titanio, niobio y estaño dentro de los dos materiales que conforman las espumas con 20% de espaciador. La figura 7.23a muestra el porcentaje atómico de los elementos de la zona brillante, aquí, por un lado, el porcentaje de estaño dentro del material brillante aumenta a medida que aumenta el porcentaje de estaño en las espumas como se espera al igual que en las probetas sin espaciador. La figura 7.23b muestra el porcentaje atómico de los elementos dentro de las zonas oscura, aquí se pudo ver que la cantidad de estaño se mantiene incluso en la aleación de mayor cantidad de estaño Ti-30Nb-12Sn, disminuye, esto puede ser por la segregación de estaño donde las zonas brillantes pueden ser acumulaciones de estaño.

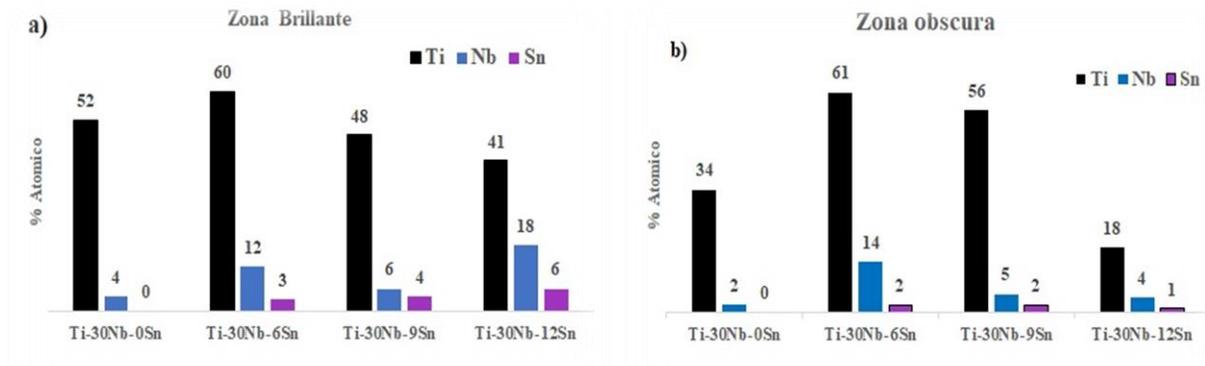


Fig. 7.23 Contenido elemental en las espumas con 20% de espaciador. a) Material brillante y b) Zona oscura.

7.6 Propiedades mecánicas

Tras el análisis microestructural de las espumas, se realizó la estimación de su porosidad, densidad según la norma ASTM C373 (Método de Arquímedes) y el módulo elástico para compararlas con las propiedades del hueso humano. Para el caso de la porosidad, las 4 muestras sin espaciador fig. 7.24a y las 4 muestras con espaciador fig. 7.24b, presentan valores de porosidad que oscilan entre el 20% y el 40%, sin embargo, todos estos valores están dentro de la porosidad mínima y máxima del hueso humano (figura 7.24) y más acercado a los valores de porosidad del hueso cortical 5 – 10% de porosidad.

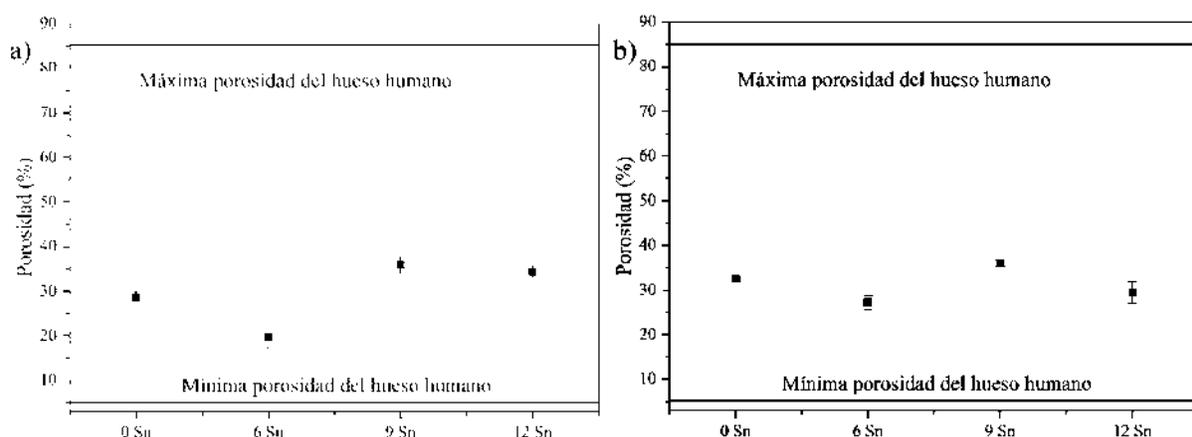


Fig. 7.24 Porosidad de las probetas comparada con el hueso humano. a) probetas sin espaciador y b) espumas con 20% de espaciador.

Para el caso de la densidad, las muestras de las espumas exhiben valores de densidad que oscilan entre 4 g/cm^3 y 5 g/cm^3 que es más del doble de la densidad ósea humana promedio (fig. 12)

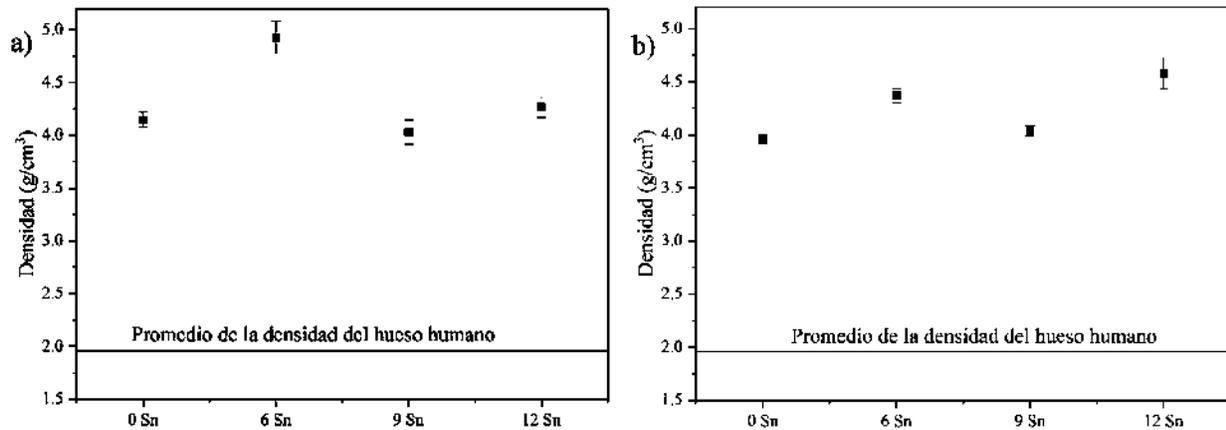


Fig. 7.25 Densidad de las probetas comparada con la densidad promedio del hueso humano. a) probetas sin espaciador y b) espumas con 20% de espaciador

Para el caso del módulo elástico, las cuatro muestras de las probetas sin espaciador exhiben valores de módulo elástico que oscilan entre 38 GPa y 48 GPa (fig 7.26a), que es un poco más que el módulo elástico promedio del hueso humano (figura 7.25a), Mientras que en las espumas con 20% de espaciador el módulo elástico oscila entre 25 Gpa. y 37Gpa (fig. 7.26b) que es un valor muy cercano al promedio del módulo elástico del hueso humano, por lo que se puede decir que, aumentando la porosidad, debido a su relación muy estrecha, con la densidad y el módulo elástico, este reduce el módulo elástico de las probetas.

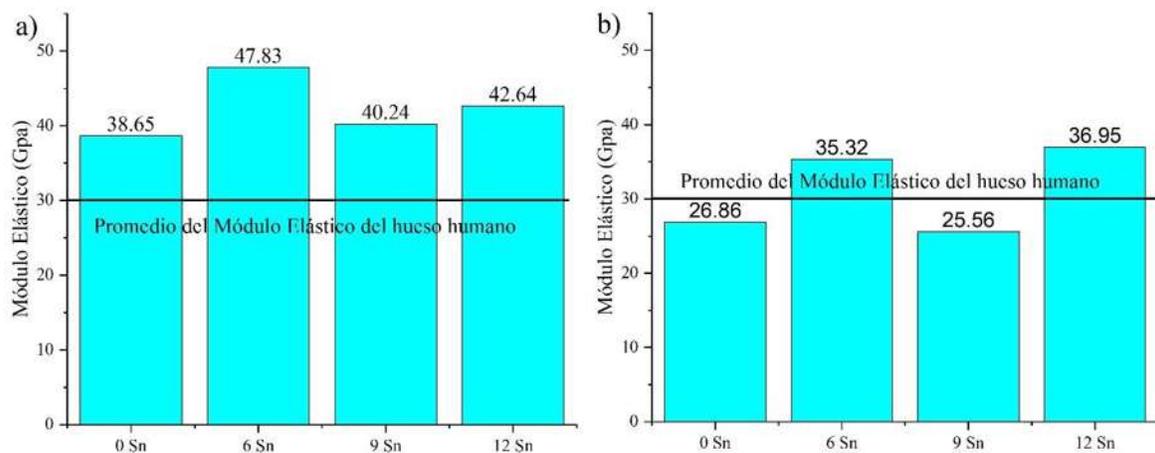


Fig. 7.26 Módulo elástico de las probetas comparada con el módulo elástico promedio del hueso humano. a) probetas sin espaciador y b) espumas con 20% de espaciador.

7.7 Evaluación electroquímica de las probetas sin espaciador.

La figura 7.27 presenta las curvas de polarización dinámica (potenciodinámica) de las cuatro aleaciones Ti-30Nb-xSnb ($x=0,6,9,12$ %at) sumergidas en la solución de Hanks a 37 °C. Los resultados muestran que la muestra de aleación Ti-30Nb-12Sn presentó el potencial de corrosión (E_{corr}) más negativo de aproximadamente -566 mV vs SCE y la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) de 0,0420 mA/cm², lo que representa el comportamiento más activo en el primer tiempo de inmersión. Un comportamiento similar presentó la aleación Ti-30Nb-0Sn, reportada anteriormente [54]–[56] y un Ti–24Nb–4Zr–8Sn (% at.) en la solución de Hank [57]. La aleación Ti-30Nb-6Sn presentó los valores más positivos del E_{corr} , de alrededor de -358 mV vs SCE y el más bajo i_{corr} de 0,0025 mA/cm². Aumento del contenido de Sn de 6 a 12 at. % promovió una curva de desplazamiento hacia potenciales más negativos y valores de densidad de corriente más altos (fig. 7.27). La observación preliminar del comportamiento potenciodinámico se asoció con la compacidad de las muestras después del tratamiento de sinterización, es decir, la porosidad, así como la densidad de las aleaciones mostradas en la figura 7.27, donde la aleación Ti-30Nb-6Sn mostró la densidad porosa más baja y, por lo tanto, la más baja. valor incorrecto. Correspondientemente, la muestra Ti-30Nb-6Sn debería presentar la velocidad de corrosión más baja debido a su menor área superficial expuesta, por lo que el aumento de la porosidad aumenta esta área superficial y las densidades del sitio se atribuyeron a los cambios de concentración de la solución que promueven un aumento de la densidad de corriente. La Tabla 7.2 contiene los parámetros obtenidos a partir de resultados potenciodinámicos mediante las prácticas estándar [58], [59].

Con un potencial aplicado creciente, las aleaciones Ti-Nb-Sn mostraron una densidad de corriente semipasiva o limitada para un rango de potencial de aproximadamente 300 mV; desde -420, -230, -330 y -440 mV frente a SCE para muestras Ti-Nb-0Sn, Ti-Nb-6Sn, Ti-Nb-9Sn y Ti-Nb-12Sn respectivamente. Por lo tanto, el Ti disuelto (iones Ti) resultante de la disolución anódica puede formar el complejo de Ti (como $[TiCl_6]^{2-}$) por reacción con Cl^- en la solución de Hank [60]. Con mayor concentración de $[TiCl_6]^{2-}$, se formaría la película pasiva. Chen *et. al.* [61] proponen que la disolución de la matriz de titanio ocurre simultáneamente con el establecimiento de la película pasiva de TiO₂, por la presencia de suficiente solución de Cl^- in para formar el complejo $[TiCl_6]^{2-}$, de acuerdo con:



Además del TiO_2 que forma la película pasiva sobre las aleaciones de Ti-Nb-Sn en la solución de Hank, se han identificado el compuesto Nb_2O_5 y una pequeña cantidad de óxido de SnO_2 [59]. En valores de sobrepotencial más altos, se produjo el dominio transpasivo, con un aumento en la densidad de corriente anódica debido a la descomposición del agua. Este fenómeno se ha observado para Ti y aleaciones de Ti [60]. La transpasivación tiene lugar con la reacción de desprendimiento de oxígeno y la disolución anódica de iones metálicos. Al aumentar el potencial, la aleación Ti-30Nb-0Sn mostró repasivación, debido a la migración de iones hacia la película pasiva.

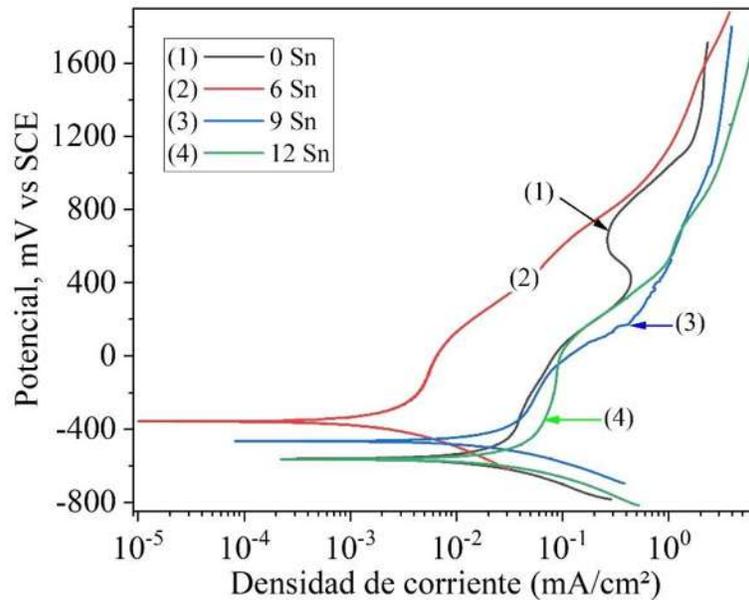


Fig. 7.27. Curvas de Tafel de las probetas a partir de los ensayos de corrosión.

Tabla 7.2. Parámetros de polarización obtenidos por el método de los interceptos.

Muestra	i_{corr}	E_{corr}	β_a	β_c
	mA/cm^2	mV	mV	mV
S1 0 Sn	0.018192	-446	163	112
S2 6 Sn	0.011743	-375	175	76
S3 9 Sn	0.020149	-512	191	102
S4 12 Sn	0.012347	-352	135	147

Los resultados de la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) de las aleaciones en la solución de Hank a 37° se presentan en las figuras 9 y 10. Se utilizó EIS para identificar los mecanismos de corrosión presentes en la interfaz solución/sustrato de aleación. Los resultados de EIS de las aleaciones Ti-Nb-Sn a la primera hora y a las 24 horas de inmersión se muestran mediante los gráficos de Nyquist y Bode (fig. 7.28 y fig. 7.29). Los gráficos de Nyquist obtenidos en ambos tiempos de inmersión (1 y 24 h), muestran los mecanismos característicos asociados con las constantes de tiempo y la combinación de activación y difusión a través de una superficie irregular y porosa, compuesta por las fases β -Ti y α -Ti (fig. 7.19), principalmente. Según las curvas de Nyquist, la aleación a base de Ti-Nb y las aleaciones de Ti-Nb-Sn muestran mecanismos de activación de corrosión mixta en las frecuencias más altas, mientras que de las frecuencias medias a más bajas se observó el mecanismo capacitivo y de difusión.

La aleación Ti-30Nb-6Sn (S2) mostró los valores más altos del módulo de impedancia ($|Z|$) de aproximadamente 22,65 kOhm·cm² al inicio de la inmersión [56], [59], pero $|Z|$ disminuyó sustancialmente alrededor de 6,08 kOhm·cm² después de 24 horas de inmersión (gráficos del módulo $|Z|$ en las figuras 7.27B y 7.28B). La aleación Ti-30Nb-6Sn(S2) no presentó un comportamiento activo evidente a altas frecuencias, ni al inicio ni a las 24 horas de inmersión (ampliación en fig. 7.27A y 7.28A). Esto se asoció con un alto comportamiento capacitivo de la película compacta y uniforme de TiO₂, formada primero sobre la superficie de la aleación, que tenía menor porosidad, como lo muestran los resultados de las caracterizaciones microestructurales y mecánicas.

El aumento del contenido de Sn promovió la formación de un semicírculo bien definido en el gráfico de Nyquist en las frecuencias más altas, lo que se asoció con un mecanismo de activación en la interfaz metal/solución, y en frecuencias medias, un mecanismo capacitivo y activo. Ocurrió en el fondo de los poros. El comportamiento de difusión se observó en las frecuencias más bajas representadas por la línea diagonal con valores de fase angular de 30° a 50°. Los valores del módulo de impedancia presentados por las aleaciones Ti-30Nb-0Sn(S1), Ti-30Nb-9Sn(S3) y Ti-30Nb-12Sn(S4) fueron bastante similares, cercanos a los 500 Ohm·cm² donde la aleación Ti-30Nb-12Sn(S4) mostró el valor de impedancia más bajo (264 Ohm·cm²). Estas aleaciones mostraron mayor actividad que la aleación Ti-30Nb-6Sn(S2), como se observó en los resultados potenciodinámicos (fig. 7.27). A las 24 horas de inmersión, las aleaciones Ti-30Nb-0Sn(S1), Ti-

30Nb-9Sn(S3) y Ti-30Nb-12Sn(S4) mostraron un comportamiento similar al inicio de la inmersión, comportamiento activo en las frecuencias más altas, mezcla de mecanismo capacitivo y de difusión en las frecuencias medias y bajas respectivamente (fig. 7.29A), pero los valores del módulo de impedancia fueron inferiores a los de la primera hora, unos 311, 450 y 222 Ohm·cm² respectivamente (fig. 7.29B).

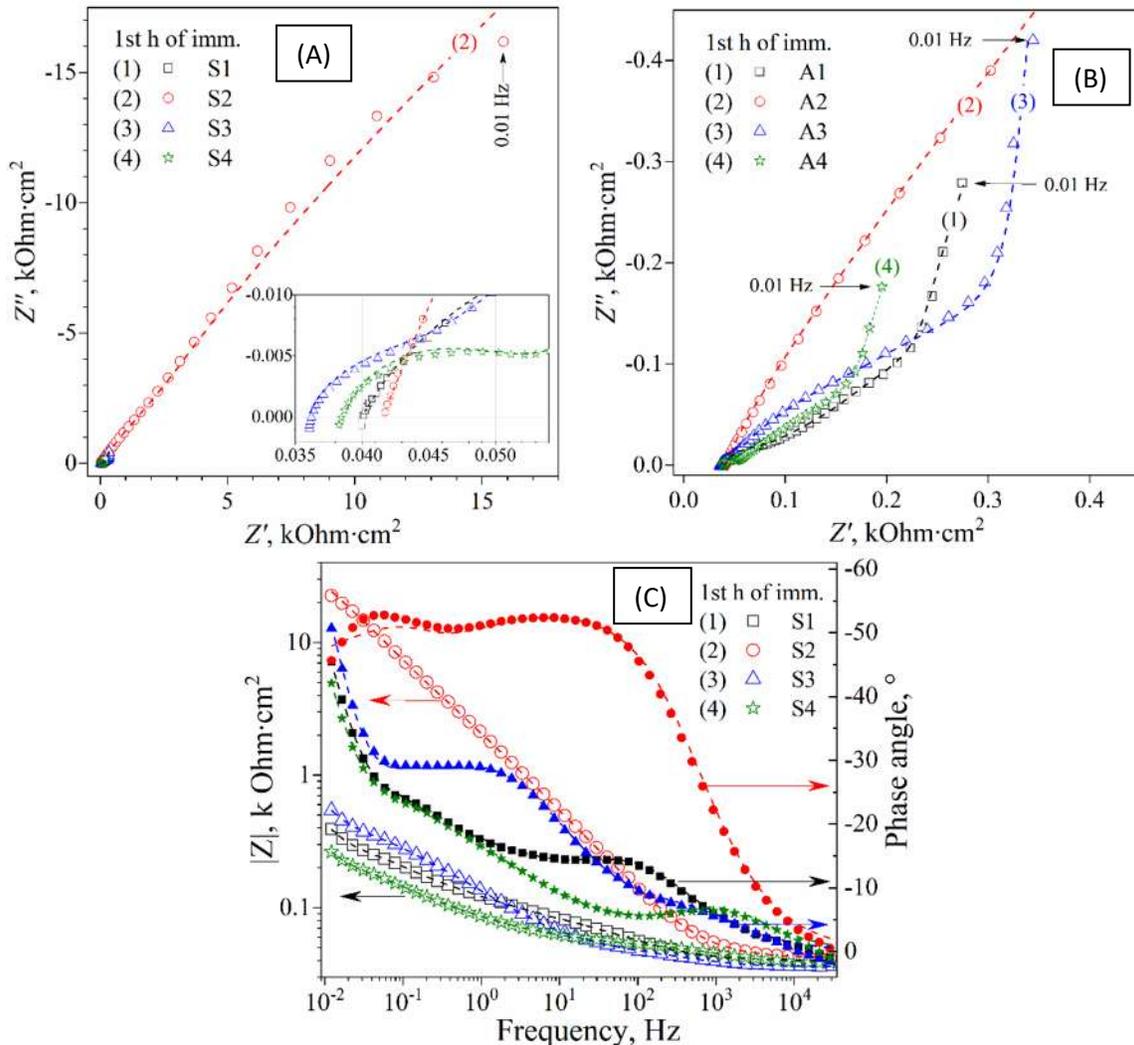


Fig. 7.28 Resultados EIS de las probetas inmersas en solución de Hank a 37 °C, al inicio de la inmersión: A) Gráfica de Nyquist, B) Vista cercana de la gráfica de Nyquist, C) grafica de Bode impedancia y fase.

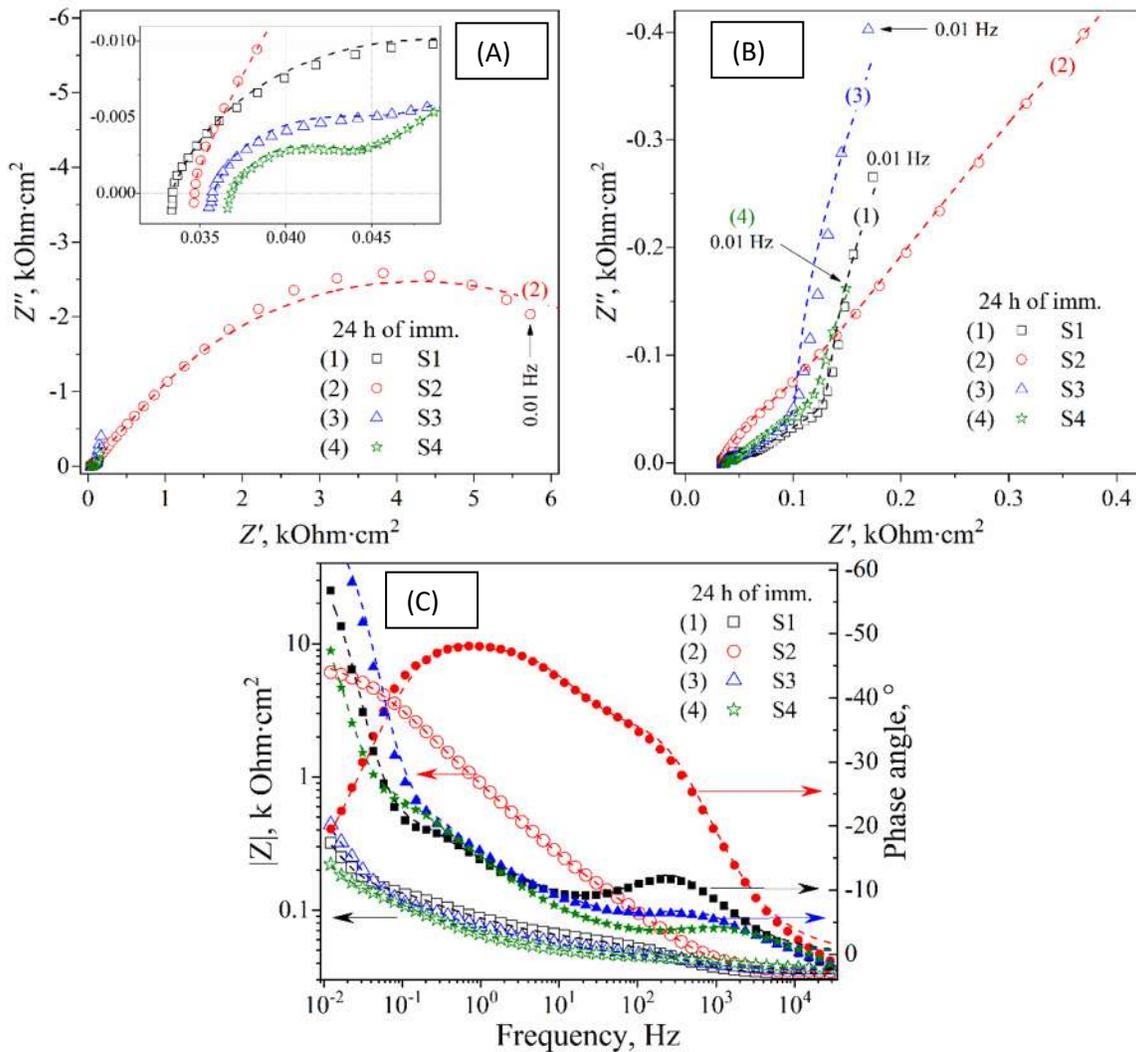


Fig. 7.29. Resultados EIS de las probetas inmersas en solución de Hank a 37 °C, después de 24 horas de inmersión: A) Gráfica de Nyquist, B) Vista cercana de la gráfica de Nyquist, C) grafica de Bode impedancia y fase.

Cabe señalar que la diferencia entre los valores de impedancia de la aleación S2 (Ti-30Nb-6Sn) al inicio y después de 24 horas de inmersión, en bajas frecuencias, fue de 2 órdenes de magnitud. Sin embargo, las mismas diferencias para las otras tres aleaciones en la forma porosa son menores. Uno de los principales mecanismos de resistencia a la corrosión de las aleaciones de Ti-Nb-Sn es la formación de una capa de óxido pasiva en la superficie de la aleación. Esta capa de óxido protege la aleación de una mayor corrosión al impedir la difusión de oxígeno y otras especies corrosivas en el metal. La formación de la capa de óxido se atribuyó al alto contenido de Nb y Sn en la aleación, que promueven la formación de una capa de óxido de TiO₂ y Nb₂O₅ mejorando la

pasivación de la superficie. [55], [62]. Sin embargo, la resistencia a la corrosión de la aleación Ti-30Nb-6Sn(S2) decae como resultado de la formación de corrosión en las fases más ricas en titanio que forman sitios catódicos de incrustaciones de TiO_2 con las fases con mayores contenidos de Nb y Sn. Estos forman ánodos que se oxidan en Nb_2O_5 y SnO_2 . Sin embargo, la resistencia a la corrosión de las otras tres aleaciones no se ve modificada notablemente por la corrosión de sus superficies.

Los mecanismos de corrosión propuestos estuvieron asociados con las características microestructurales de las aleaciones con y sin contenido de Sn en la aleación a base de Ti-Nb, las cuales tienen dos fases principales, formando características similares a un electrodo con una capa de microestructura porosa superpuesta [63]. La formación de microceldas galvánicas en las diferentes fases y la corrosión podrían aumentar. Sin embargo, la corrosión de las aleaciones estuvo asociada con el mecanismo de activación en la superficie libre de óxido y la difusión a través del óxido de Ti, Nb y Sn con mayor o menor efecto protector. La Figura 7.30 muestra los modelos de circuito equivalente (ECM) que se utilizaron como analogía del mecanismo de corrosión que rige en las superficies porosas activas y la corrosión sobre las fases metálicas. El modelo 1 corresponde al ECM analógico para aleaciones Ti-30Nb-0Sn(S1), Ti-30Nb-9Sn(S3) y Ti-30Nb-12Sn (S4), y el modelo 2, también reportado por Bai et al. [56], [60], lo que coincide con los resultados de EIS de la aleación Ti-30Nb-6Sn(S2). El modelo 1 está compuesto por la resistencia del electrolito (R_s), dispuesta en serie con la disposición en paralelo-1 de un elemento de fase constante (CPE1; como comportamiento capacitivo en la doble capa) y la resistencia de polarización (R_{cl}) de la primera capa oxidable. creciendo en la interfase de la superficie de la aleación, es decir, el mecanismo de activación. La disposición-1 de CPE2, en paralelo con el [Rct-ZD] en serie, representa el elemento difusivo presentado por la capa protectora de óxido inherente a los sitios porosos de las aleaciones [49]. La aleación Ti-30Nb-6Sn(S2) mostró un amplio mecanismo de corrosión capacitivo/resistivo debido a su particular diferencia de microestructura con respecto a las otras aleaciones, de acuerdo con el Modelo 2 [56], [60]. Está compuesto por R_s , configurados en serie con la disposición $CPE_1/[R_{cl}-[CPE_2/(R_{ox}-[CPE_3/R_{ct}]])]$ (fig. 7.30), donde R_{ox} representa la capa interna de óxido. El elemento de difusión (difusión de Warburg impedancia; ZD) se incluyó en el modelo 1 antes de Rct, asociado con el aumento de la corrosión en la interfaz aleación/recubrimiento, sin embargo, el Modelo 2 muestra una disposición equivalente

[CPE3/Rct] como elemento difusivo (ZD). Como resultado, También se observó un mecanismo de corrosión regido por el transporte de masa.

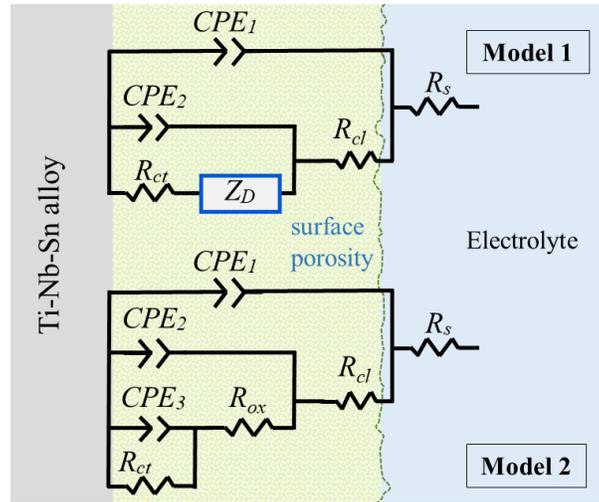


Fig. 7.30 Modelos de circuitos equivalentes de los mecanismos de corrosión observados en las interfaces: Modelo 1 para aleaciones 0sn(S1), 9Sn(S3) y 12Sn(S4) y Modelo 2 para aleación 6Sn(S2).

En los ECM utilizados aquí, el elemento Z_D (Warburg de longitud abierta) representa el elemento Warburg abierto (W_o). En general, el ECM aquí descrito representa el circuito eléctrico equivalente análogo de la impedancia para la porosidad superficial de las aleaciones, como una representación de un recubrimiento poroso [63]. Los elementos de ECM se definen con las siguientes ecuaciones:

$$Z(CPE_i) = \frac{1}{T_{CPE_i}(j\omega)^\alpha} \quad (7.2)$$

$$Z(R_i) = R_s, R_{ox}, R_{cl}, R_{ct} \quad (7.3)$$

$$Z_{W_o} = \sigma \frac{\coth(jT_D\omega)^P}{(jT_D\omega)^P}, \quad (7.4)$$

Donde: R_s , R_{ox} , R_{cl} , y R_{ct} son la resistencia del electrolito, la capa interna y la resistencia de transferencia de carga respectivamente; T_{CPE_i} es la i capacitancia de fase constante; Número de potencial adimensional α ($0 < \alpha \leq 1$; mientras que $\alpha = 1$ supone que CPE es una capacitancia perfecta: C_{dl}). La frecuencia angular es: $\omega = 2\pi f$ con f = frecuencia lineal, número complejo $j = \sqrt{-1}$, y Z_f es la impedancia faradaica en la interfaz metal/escala. Por tanto, el término T_D representa la relación entre el espesor de la escala L y el coeficiente de difusión efectiva D_{eff} de esa escala; $T_D = L^2 D_{eff}^{-1}$ la potencia está entre $0 < (\cdot)^P < 1$, y σ es la constante de difusión o el módulo de

resistencia de Warburg. Se aplicaron elementos CPE_i en lugar de la capacitancia perfecta para un mejor ajuste. La Tabla 7.3 muestra los valores de ajuste obtenidos para cada elemento eléctrico equivalente de los ECM utilizados en el análisis de ajuste de los datos experimentales.

Tabla 7.3. Parámetros EIS obtenidos mediante el ajuste de datos experimentales de las aleaciones Ti-Nb-Sn con ECM análogos (fig.7.30).

Modell: 1 o 2	Primeras h				24 h			
	^a S1(0sn)	^b S2(6sn)	^a S3(9Sn)	^a S4(12Sn)	^a S1	^b S2	^a S3	^a S4
:	40.0	41.6	36.0	38.7	33.3	34.4	35.8	37.0
T_{CPE1} ($\mu\text{F cm}^2$)	338	45	119	136	85	56	47	66
α_1 (*)	0.716	0.786	0.808	0.843	0.808	0.800	0.864	0.866
R_{ox} ($\Omega \text{ cm}^2$)	38.8	273.9	12.1	12.6	24.8	127.2	10.6	6.9
T_{CPE2} ($\mu\text{F cm}^2$)	5723	124	7835	2366	5773	259	8877	13054
α_2 (*)	0.483	0.509	0.614	0.481	0.544	0.641	0.576	0.508
R_c ($\Omega \text{ cm}^2$)	-	39663	-	-	-	3602	-	-
σ ($\Omega \text{ cm}^2/\text{s}$)	609.1	-	499.7	404.8	193.0	-	177.6	321.3
T_D (s)	11.43	-	11.69	11.47	4.9	-	3.542	8.351
P (*)	0.560	-	0.512	0.559	0.551	-	0.543	0.587
T_{CPE3} ($\mu\text{F cm}^2$)	-	20	--	-	-	129	-	-
α_3 (*)	-	1	-	-	-	0.922	-	-
R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	217.6	411640	249.6	213.8	96.2	4734	42.3	167.2

* Sin dimensiones, ^a Modelo-1, ^b Modelo-2

7.8 Caracterización de las probetas corroídas.

Las superficies corroídas de las muestras de aleación Ti-Nb-Sn después de pruebas electroquímicas a largo plazo (24 horas de inmersión) se caracterizaron mediante el uso de SEM y EDS para identificar los productos de corrosión formados en las superficies de la aleación durante las pruebas electroquímicas, figura 7.30. Los resultados de la caracterización SEM de las superficies corroídas no mostraron altos niveles de corrosión, pero la uniformidad de la corrosión es evidente, con una capa fina y homogénea de incrustaciones, lo que favoreció el comportamiento de pasivación (fig. 7.30). Además, los resultados del análisis EDS muestran que esta corrosión está compuesta principalmente por óxidos metálicos, como TiO_2 , Nb_2O_5 y SnO_2 . Como era de esperar, no se encontró Sn en la aleación Ti-30Nb-0Sn(S1), en la que aparece en cantidades similares tanto el material de la fase de color claro como los granos oscuros. Sin embargo, en el caso de las aleaciones 6Sn(S2), 9Sn(S3) y 12Sn(S4) se puede identificar una tendencia; en el material de la

fase de color claro, el porcentaje de oxígeno disminuye a medida que aumenta el porcentaje de Sn en las aleaciones, y en los granos oscuros, el porcentaje de oxígeno aumenta a medida que aumenta el contenido de Sn.

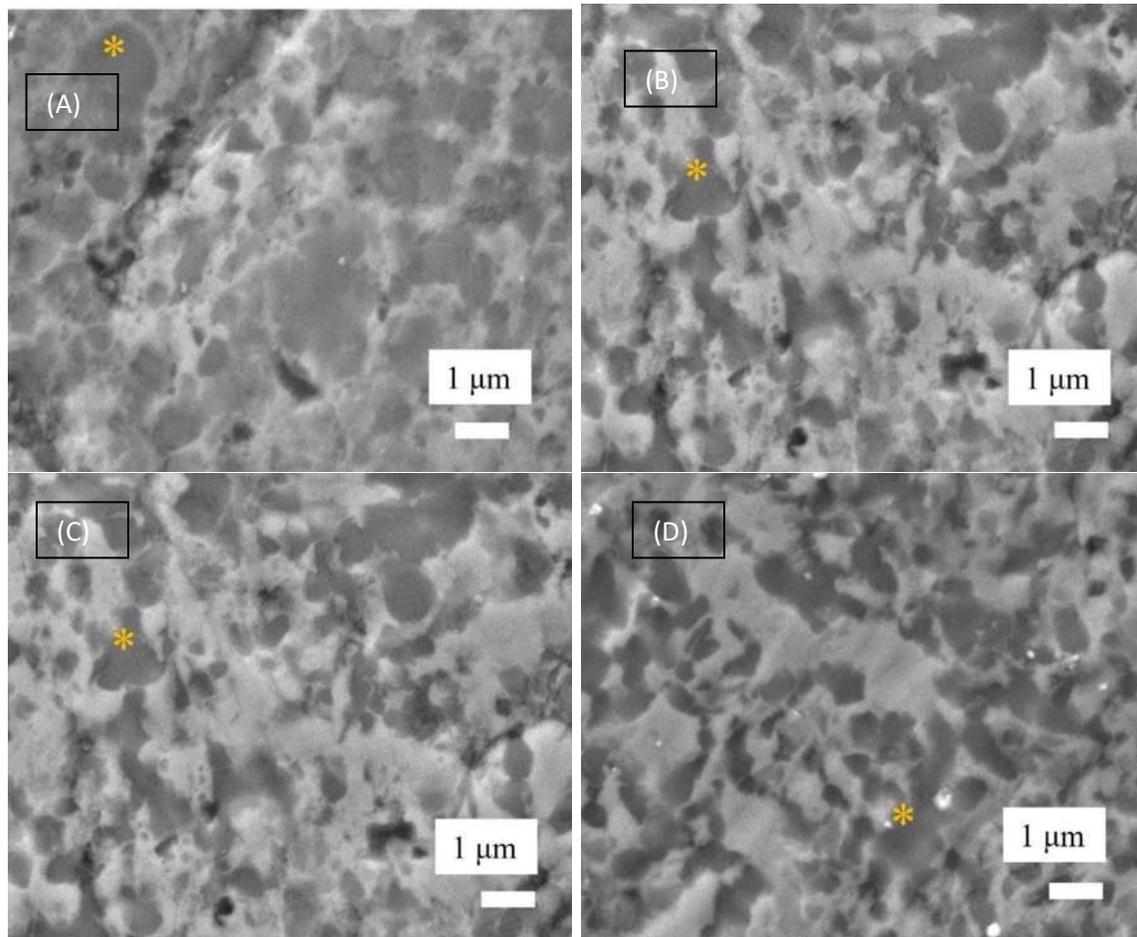


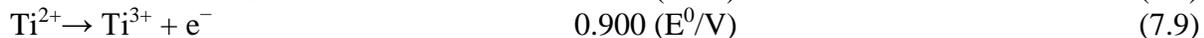
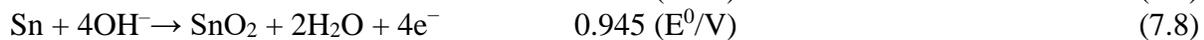
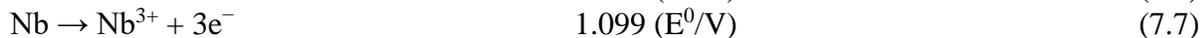
Fig. 7.31. Micrográficas 5000X de las muestras de aleación corroídas. A) 0Sn(S1), B) 6Sn(S2), C) 9Sn(S3), D) 12Sn(S4).

De acuerdo con los resultados del comportamiento electroquímico y el análisis de la composición química de los productos de corrosión, los cambios en el comportamiento de corrosión de las cuatro aleaciones basadas en Ti-Nb pueden atribuirse a cambios microestructurales y componentes en la capa de corrosión, con un comportamiento pasivo. Las propiedades protectoras de la película pasiva para aleaciones basadas en Ti-Nb en la solución de Hank se atribuyeron a su contenido relativamente alto de Nb, promoviendo la alta concentración de Nb_2O_5 presente en la capa de óxido de sus superficies, como se informó anteriormente [59]. De manera similar, Metikos-Hukovic *et al.* [64], atribuyeron la mejora de las propiedades pasivas de

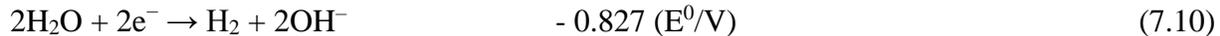
la película superficial mediante la adición de Nb a una disminución en la concentración de vacantes de aniones presentes en la capa de TiO_2 . Estas vacantes aniónicas se generan por la presencia de estados de oxidación del titanio más bajos. Además, la adición de Nb mejoró la resistencia a la disolución, aumentando la resistencia a la corrosión de las aleaciones basadas en Ti debido a la formación de una capa superficial enriquecida en Nb por la disolución preferencial de Ti [65]. Por lo tanto, el Nb es significativamente más noble que el Ti, por lo que, con la formación de la capa superficial enriquecida en Nb, la resistencia a la corrosión del material ciertamente mejoraría [59].

El mecanismo de corrosión de las aleaciones Ti-Nb-Sn en la solución de Hank (sin desaireación), estuvo inicialmente asociado con la reacción anódica de disolución del metal que ocurre en los sitios anódicos (primero la fase α -Ti, seguida de la fase β -Ti). Por el contrario, la disociación natural del agua ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$) o por electrólisis, con las sales de disolución en la solución de Hank, mejoró las reacciones redox, limitadas por la difusión de iones a través de la capa de corrosión. Como la solución no se desaireó, estaba presente algo de contenido de oxígeno disuelto. Por tanto, la reacción catódica que la acompaña es la reducción de oxígeno. Las reacciones de oxidación y reducción asociadas se escriben de la siguiente manera:

Reacciones de oxidación

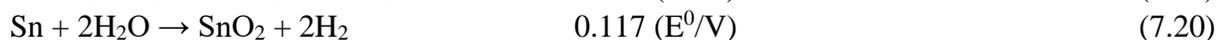
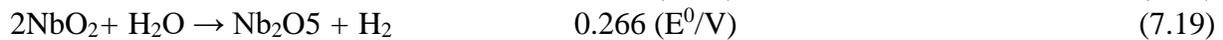
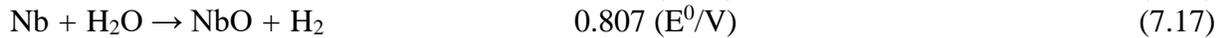
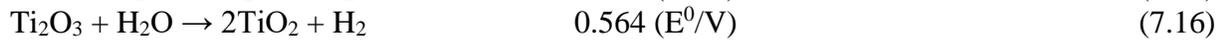
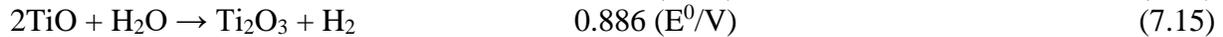


Reacciones de reducción



De acuerdo con la microestructura de las aleaciones basadas en Ti-Nb, (fig. 7.19) están presentes las fases β -Ti y α -Ti. En la solución de pH casi neutro y potenciales E_{corr} entre (-320 a -100 mV vs SHE) (fig. 7.26), la fase α -Ti (que tiene mayor contenido de Ti) seguida de la fase β -Ti, reacciona formando corrosión, con la capa amorfa de TiO_2 (TiO_2 hidratado), óxidos de Nb_2O_5 [62], [64] y SnO_2 [66] en la superficie. En este sentido, D. Sri Maha Vishnu *et al.* [55] sugirieron que la formación de la capa protectora de óxido debería ocurrir gradualmente, transformando primero los metales en sus subóxidos y luego en sus óxidos de mayor valencia. Para Ti [55], Nb

[64] y óxidos metálicos de Ti, las reacciones electroquímicas generales propuestas, son las siguientes:



A sobrepotenciales superiores se produce la evolución de oxígeno, y la evolución de oxígeno en Ti y Nb se produce a los mismos potenciales (Pourbaix, 1966). Los análisis químicos de las superficies corroídas mostraron cantidades de oxígeno asociado a los óxidos de Ti y Nb como: TiO_2 y Nb_2O_5 principalmente, y cantidades menores de SnO_2 . En el estado de corrosión inicial, la fase α -Ti promueve preferentemente la formación de óxidos de titanio, debido a su mayor concentración en la fase, de acuerdo con Petr Vanýsek. Esto está en consonancia con el mecanismo de corrosión por activación en la interfaz metal/solución, observado en las mediciones EIS en las frecuencias más altas (ampliación en la figura 7.27A), que se ha atribuido al elemento de resistencia (R_{cl}) en la interfaz porosa presentada por el primer Capa de óxido que crece sobre la fase α -Ti de la microestructura de la aleación. Cuando el valor de resistencia más alto estuvo por debajo de $274 \Omega \text{ cm}^2$, lo presentó la aleación de muestra Ti-30Nb-6Sn(S2) (Tabla 7.3).

Una vez formada la primera capa de óxido de titanio sobre la fase α -Ti, los óxidos de Ti y Nb comienzan a crecer sobre la fase β -Ti, debido a un cambio evidente del potencial galvánico entre el TiO_2 (sobre la fase α -Ti) y la fase β -Ti circundante. Así, las capas de óxido de TiO_2 y Nb_2O_5 , así como las de SnO_2 se forman y comienzan a aumentar, lo que se atribuyó a la resistencia R_{ox} (Modelo-2), y al parámetro resistivo del elemento difusor (ZD) en el Modelo-1. La corrosión desarrollada en ambas fases de Ti promovió el comportamiento de pasivación presentado por las mediciones potenciodinámicas, así como por los resultados de la EIS. Una vez que los productos de corrosión cubrieron la superficie de ambas fases de Ti, se observó un comportamiento de pasivación o densidad de corriente limitada (fig. 7.26), y los gráficos de Nyquist mostraron un comportamiento resistivo (fig. 7.27 y 7.28). Así, los mecanismos de corrosión de las aleaciones basadas en Ti-Nb en la solución de Hank estuvieron gobernados por las impedancias resistivas-

capacitivas en frecuencias medias y por la difusión observada en frecuencias más bajas debido a la formación de incrustaciones de óxidos protectores de $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

La muestra de aleación Ti-30Nb-6Sn(S2) mostró el mayor $|Z|$ valores atribuidos a las excelentes propiedades de pasivación de la película de óxido cultivada con menor concentración de defectos en el óxido de titanio con la adición de Sn en 6% at. Además, la mayor resistencia a la corrosión mostrada por la aleación Ti-30Nb-6Sn(S2) se atribuyó a su microestructura y propiedades mecánicas en la cohesión de la microestructura, menor porosidad, mayor densidad y mayor módulo de elasticidad que las otras aleaciones basadas en Ti-Nb aquí evaluadas (fig. 7.24,7.25 y 7.26). Estas características microestructurales permitieron una formación de capa de óxido cohesiva y estable con menores defectos estructurales. En consecuencia, se formó una capa pasiva continua, aumentando los valores de los elementos de resistencia: R_{ox} y R_{ct} hasta aproximadamente 39663 y $411640 \Omega \cdot \text{cm}^2$ respectivamente, al inicio de la inmersión, los cuales decayeron después de 24 horas por debajo de $5000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (Tabla 7.3). por disolución anódica de la capa de óxido durante la inmersión. Esta tendencia también se observó en las otras muestras de aleaciones.

Sin embargo, no se demostró que el aumento del contenido de Sn aumentara la resistencia a la corrosión. La aleación base Ti-30Nb, Ti-30Nb-9Sn y Ti-30Nb-12Sn, mostraron valores bajos de R_{ct} (menos de $38 \Omega \cdot \text{cm}^2$) asociados con el comportamiento activo. De igual forma, las resistencias del elemento difusor (σ) y R_{ct} presentaron valores inferiores a 609 y $250 \Omega \cdot \text{cm}^2$ respectivamente, que también decayeron a las 24 horas de inmersión. La densidad porosa observada en estas aleaciones en forma porosa (obtenidas por sinterización de polvo) fue la responsable de estos menores valores de resistencia. El aumento en el área de superficie representó un aumento en la actividad electroquímica dentro de los poros o huecos, lo que podría ser útil para aplicaciones biomédicas como implantes óseos para estudios posteriores. Estudios similares sobre el rendimiento de aleaciones Ti-Nb-Sn en SBF (Correa-Rossi et al., 2022) sugirieron un rendimiento mecánico, de liberación de iones y de corrosión adecuado para su uso como biomateriales para implantes ortopédicos. Además, el desarrollo de andamios de Ti-Nb-Sn (Cheng et al., 2019) y formas sólidas (Cheng et al., 2019) muestra potencial para aplicaciones ortopédicas y de ingeniería de tejidos. En cuanto a Torres-Sanchez et al., (Torres-Sanchez et al., 2020) sus

resultados confirman su idoneidad como material biocompatible y bioactivo para aplicaciones de regeneración ósea.

VIII. CONCLUSIONES

En este trabajo se obtuvieron aleaciones de Ti-30Nb-xSn mediante aleación mecánica y sinterización de polvo. Las aleaciones porosas obtenidas mostraron propiedades mecánicas similares a las requeridas para implantes médicos, así como un rendimiento anticorrosivo mejorado con la adición de Sn, mostrando su potencial como biomateriales en aplicaciones biomédicas.

La distribución de elementos dentro de las aleaciones en polvo mediante aleación mecánica fue homogénea y la adición de Sn promovió un cambio en la microestructura, aumentando la fracción de granos esféricos. La adición de Nb provocó la formación de la fase β -Ti, ya que el Nb es un estabilizador de esta fase, mientras que el Sn aumentó la formación de la fase β -Ti. Sin embargo, existe una promoción limitada de la formación de la fase β -Ti, al concluir esta investigación, debido a la adición de Sn, es decir, no fue posible aumentar la proporción de esta fase agregando estaño más allá del 9% at.

Después de la sinterización, la microestructura de la aleación estaba compuesta por dos fases de Ti, una rica en Nb y Sn (fase β -Ti) y otra carente de estos elementos (fase α -Ti). El efecto de la adición de Sn promovió el refinado del grano Alfa y la formación de defectos debido a la acumulación de Sn fundido. Además, la porosidad de estas aleaciones se encuentra entre niveles aceptables de la porosidad del hueso humano y, aunque su densidad y módulo elástico son mayores que los valores medios de estas propiedades en las probetas sin espaciador se puede ver que por medio de aplicar espaciadores en las probetas antes del sinterizado este aumenta su porosidad y reduce el módulo elástico a niveles promedio del módulo elástico del hueso humano, los valores de las probetas sin espaciador obtenidos también son aceptables en comparación con los materiales de generación actual para implantes médicos.

La observación preliminar del comportamiento potenciodinámico se atribuyó a la compacidad de las muestras después del tratamiento de sinterización, es decir, a la porosidad y a la densidad de las aleaciones porosas de Ti-Nb-Sn. Así, el Ti-30Nb-6Sn (S2) presentó la densidad de corriente

más baja debido a su menor superficie expuesta. Sin embargo, el aumento de porosidad mostrado por las otras aleaciones promovió un aumento en la densidad de corriente. Todas las aleaciones mostraron densidad de corriente semipasiva o limitada debido a la película compuesta por TiO_2 , Nb_2O_5 y SnO_2 , aunque el contenido de Sn no presentó un efecto observable sobre la polarización anódica. De acuerdo con los resultados de la EIS, los mecanismos de corrosión de las aleaciones basadas en Ti-Nb en la solución de Hank estuvieron gobernados por las impedancias resistivas-capacitivas en frecuencias medias y por la difusión observada en frecuencias más bajas, principalmente debido a la formación del óxido protector TiO_2 - Nb_2O_5 . capas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. M. Omran *et al.*, “Effect of Nb and Sn on the transformation of α -Ti to β -Ti in Ti-35 Nb-2.5 Sn nanostructure alloys using mechanical alloying,” *Metals and Materials International*, vol. 14, no. 3, pp. 321–325, 2008, doi: 10.3365/met.mat.2008.06.321.
- [2] M. Niinomi, S. Technol, A. Mater, and M. Niinomi, “Advanced Materials Related content Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods,” 2003, doi: 10.1016/j.stam.2003.09.002.
- [3] M. Niinomi, “Mechanical properties of biomedical titanium alloys,” *Materials Science and Engineering A*, vol. 243, no. 1–2, pp. 231–236, 1998, doi: 10.1016/s0921-5093(97)00806-x.
- [4] D. Axinte, Y. Guo, Z. Liao, A. J. Shih, R. M’Saoubi, and N. Sugita, “Machining of biocompatible materials — Recent advances,” *CIRP Annals*, 2019, doi: 10.1016/j.cirp.2019.05.003.
- [5] G. Ryan, A. Pandit, and D. P. Apatsidis, “Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications,” *Biomaterials*, vol. 27, no. 13, pp. 2651–2670, 2006, doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.12.002.
- [6] N. A. Peppas and R. Langer, “New Challenges in Biomaterials,” American Chemical Society, 1994. [Online]. Available: <http://science.sciencemag.org/>
- [7] M. J. Donachie, *Titanium - A Technical Guide*, vol. 99, no. 5. 2000. doi: 10.5772/1844.
- [8] S. Yang, K. F. Leong, Z. Du, and C. K. Chua, “The design of scaffolds for use in tissue engineering. Part I. Traditional factors,” *Tissue Eng*, vol. 7, no. 6, pp. 679–689, 2001, doi: 10.1089/107632701753337645.
- [9] Y. Hon, J. Wang, and Y. Pan, “Composition / Phase Structure and Properties of Titanium-Niobium Alloys,” vol. 44, no. 11, pp. 2384–2390, 2003.
- [10] C. Aguilar *et al.*, “Synthesis and characterization of Ti – Ta – Nb – Mn foams,” *Materials Science & Engineering C*, vol. 58, pp. 420–431, 2016, doi: 10.1016/j.msec.2015.08.053.
- [11] G. S. Upadhyaya, *Powder Metallurgy Technology*. Cambridge International Science Publishing, 1997.
- [12] I. Miloš, “XPS and EIS study of the passive film formed on orthopaedic Ti – 6Al – 7Nb alloy in Hank ’ s physiological solution,” vol. 53, pp. 3547–3558, 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2007.12.041.
- [13] H. Treatment, “COEFFICIENT OF I] -STABILIZATION OF TITANIUM ALLOYS,” vol. 39, pp. 499–503, 1998.

- [14] A. Cremasco, W. R. Os, M. A. Freire, A. Garcia, and R. Caram, "Electrochemical corrosion behavior of a Ti – 35Nb alloy for medical prostheses," vol. 53, pp. 4867–4874, 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2008.02.011.
- [15] D. Sri Maha Vishnu, J. Sure, Y. Liu, R. Vasant Kumar, and C. Schwandt, "Electrochemical synthesis of porous Ti-Nb alloys for biomedical applications," *Materials Science and Engineering C*, vol. 96, no. October 2018, pp. 466–478, 2019, doi: 10.1016/j.msec.2018.11.025.
- [16] S. Hanada, H. Matsumoto, and S. Watanabe, "Mechanical compatibility of titanium implants in hard tissues," *Int Congr Ser*, vol. 1284, pp. 239–247, 2005, doi: 10.1016/j.ics.2005.06.084.
- [17] X. Wang, Y. Chen, L. J. Xu, S. Xiao, F. Kong, and K. Do Woo, "Ti-Nb-Sn-hydroxyapatite composites synthesized by mechanical alloying and high frequency induction heated sintering," *J Mech Behav Biomed Mater*, vol. 4, no. 8, pp. 2074–2080, 2011, doi: 10.1016/j.jmbbm.2011.07.006.
- [18] J. R. N. McLean, D. H. Blakey, G. R. Douglas, and J. G. Kaplan, "The effect of stannous and stannic (tin) chloride on DNA in Chinese hamster ovary cells," *Mutation Research Letters*, vol. 119, no. 2, pp. 195–201, 1983, doi: 10.1016/0165-7992(83)90129-X.
- [19] A. Yamamoto, R. Honma, and M. Sumita, "Cytotoxicity evaluation of 43 metal salts using murine fibroblasts and osteoblastic cells," *J Biomed Mater Res*, vol. 39, no. 2, pp. 331–340, 1998, doi: 10.1002/(SICI)1097-4636(199802)39:2<331::AID-JBM22>3.0.CO;2-E.
- [20] A. Biesiekierski, J. Wang, M. Abdel-Hady Gepreel, and C. Wen, "A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys," *Acta Biomater*, vol. 8, no. 5, pp. 1661–1669, 2012, doi: 10.1016/j.actbio.2012.01.018.
- [21] S. Bahl, S. Suwas, and K. Chatterjee, "Comprehensive review on alloy design, processing, and performance of β Titanium alloys as biomedical materials," *International Materials Reviews*, vol. 66, no. 2. Taylor and Francis Ltd., pp. 114–139, 2021. doi: 10.1080/09506608.2020.1735829.
- [22] C. Aguilar, "Aleado mecánico una nueva alternativa para la obtención de materiales avanzados," *remetallica*, vol. 10, pp. 15–19, 2004.
- [23] A. A. Mejía-Hernández, L. Béjar-Gómez, S. Domínguez-García, A. Béjar-Vega, and I. Alfonso-López, "Analysis of mechanical and electrochemical properties of Ti-Ta-Sn foam," *MRS Adv*, vol. 7, no. 33, pp. 1066–1071, Dec. 2022, doi: 10.1557/S43580-022-00421-0/METRICS.
- [24] C. Aguilar, E. Pio, A. Medina, and C. Parra, "Effect of Sn on synthesis of nanocrystalline Ti-based alloy with fcc structure," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, vol. 30, no. 8, pp. 2119–2131, 2020, doi: 10.1016/S1003-6326(20)65365-1.

- [25] F. C. Neto *et al.*, “An Overview of Highly Porous Titanium Processed via Metal Injection Molding in Combination with the Space Holder Method,” *Metals*, vol. 12, no. 5. MDPI, May 01, 2022. doi: 10.3390/met12050783.
- [26] C. Leyends and M. Peters, *Titanium and titanium alloys Fundamentals and applications*. 2005. doi: 10.1002/3527602119.ch16.
- [27] M. Long and H. J. Rack, “Titanium alloys in total joint replacement-a materials science perspective,” *Biomaterials*, vol. 19, pp. 1621–1639, 1998.
- [28] L. Lutterotti, Siegfried Matthies, and H. R. Wenk., “MAUD: a friendly Java program for material analysis using diffraction.,” 1999.
- [29] R.A. Young, “R. A. Young - The Rietveld Method-Oxford University Press, USA (1995)”.
- [30] W. Martienssen and H. Warlimont, “Springer Handbook of Materials Data Warlimont Martienssen Editors 2nd Edition.” doi: doi.org/10.1007/978-3-319-69743-7_7.
- [31] “2 BASES TEÓRICAS 2. Bases Teóricas.”
- [32] M. Peters, J. Kumpfert, C. H. Ward, and C. Leyens, “Titanium alloys for aerospace applications,” *Advanced Engineering Materials*, vol. 5, no. 6. pp. 419–427, Jun. 01, 2003. doi: 10.1002/adem.200310095.
- [33] C. Suryanarayana, “Mechanical alloying and milling,” *Prog Mater Sci*, vol. 46, pp. 1–184, 2001, doi: 10.4150/kpmi.2006.13.5.371.
- [34] F. J. Gil and J. A. Planell, “R I O M E C A N I C A-O R I G I N A L E S Aplicaciones biomédicas del titanio v sus aleaciones I. INTRODUCCION.”
- [35] C. Jr ’ and G. Du, “Biomechanics and bone (& II): Trials in different hierarchical levels of bone and alternative tools for the determination of bone strength.”
- [36] S. Lee *et al.*, “Potential Bone Replacement Materials Prepared by Two Methods.”
- [37] J. González, O. ; Diana, M. Escobar, S. ; Claudia, and P. O. Orozco, “Métodos de fabricación de cuerpos porosos de hidroxiapatita, revisión del estado del arte Methods for manufacturing hydroxyapatite porous bodies, art state review Métodos de fabricação de corpos porosos de hidroxiapatita, revisão do estado da arte.”
- [38] S. F. Hulbert, S. J. Morrison, and J. J. Klawitter, “Tissue reaction to three ceramics of porous and non-porous structures,” *J Biomed Mater Res*, vol. 6, no. 5, pp. 347–374, 1972, doi: 10.1002/jbm.820060505.
- [39] R. Singh, P. D. Lee, R. J. Dashwood, and T. C. Lindley, “Titanium foams for biomedical applications: A review,” *Materials Technology*, vol. 25, no. 3–4, pp. 127–136, 2010, doi: 10.1179/175355510X12744412709403.

- [40] *ASM Handbook - Metallography And Microstructures.*
- [41] L. M. Gammon, R. D. Briggs, J. M. Packard, K. W. Batson, R. Boyer, and C. W. Dombly, “Metallography and Microstructures of Titanium and Its Alloys,” 2004, doi: 10.1361/asmhba0003779.
- [42] M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, and A. K. Gogia, “Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review,” *Prog Mater Sci*, vol. 54, no. 3, pp. 397–425, 2009, doi: <http://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>.
- [43] “ELECTROCHEMISTRY AND CORROSION SCIENCE.”
- [44] E. Vera López, “USO DE MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS COMO HERRAMIENTAS PARA EVALUAR PARÁMETROS DE INTERFASE EN SISTEMAS HETEROGÉNEOS METAL/MEDIO ACUOSO,” *Rev. Acad. Colomb. Cienc.*, vol. 34, no. 131, pp. 241–251, 2010.
- [45] E. E. (Ele E. Stansbury and R. A. (Robert A. Buchanan, *Fundamentals of electrochemical corrosion*. ASM International, 2000.
- [46] “ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY.” [Online]. Available: <http://w.electrochem.org>
- [47] “Esperanza de vida al nacer, total (años) | Data.” <https://datos.bancomundial.org/indicador/SP.DYN.LE00.IN> (accessed Aug. 31, 2022).
- [48] A. Barrientos and T. Alejandra, “ESPUMAS DE TI-TA-Sn ”.,” 2018.
- [49] E. G. ; N. R. M. L. Falcão R. B.; Guilherme, “Influência do Agente Controlador de Processo na Moagem de Alta Energia de Misturas de Pós de Titânio e Ferro.,” *18º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, pp. 6797–6808, 2008.
- [50] P. E. P. Walsh, “United States Patent,” 5,322,666, 1994
- [51] “500ml Yttrium Stabilized Zirconium Oxide Grinding Jar with Lid Item #: ZO.500.” <https://www.acrossinternational.com/500ml-Yttrium-Stabilized-Zirconium-Oxide-Grinding-Jar-with-Lid-ZO500.htm> (accessed Jul. 15, 2020).
- [52] “Hanks’ Balanced Salt solution Modified, with sodium bicarbonate, without phenol red, calcium chloride and magnesium sulfate, liquid, sterile-filtered, suitable for cell culture | Sigma-Aldrich.” <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/product/sigma/h6648> (accessed Jan. 25, 2022).
- [53] “Crystallography Open Database.” <http://www.crystallography.net/cod/> (accessed Mar. 08, 2023).
- [54] R. Godley, D. Starosvetsky, and I. Gotman, “Corrosion behavior of a low modulus β -Ti-45%Nb alloy for use in medical implants.”

- [55] D. Sri Maha Vishnu, J. Sure, Y. Liu, R. Vasant Kumar, and C. Schwandt, “Electrochemical synthesis of porous Ti-Nb alloys for biomedical applications,” *Materials Science and Engineering C*, vol. 96, pp. 466–478, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.msec.2018.11.025.
- [56] Y. J. Bai, Y. B. Wang, Y. Cheng, F. Deng, Y. F. Zheng, and S. C. Wei, “Comparative study on the corrosion behavior of Ti-Nb and TMA alloys for dental application in various artificial solutions,” *Materials Science and Engineering C*, vol. 31, no. 3, pp. 702–711, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.msec.2010.12.010.
- [57] Y. Bai, Y. L. Hao, S. J. Li, Y. Q. Hao, R. Yang, and F. Prima, “Corrosion behavior of biomedical Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy in different simulated body solutions,” *Materials Science and Engineering C*, vol. 33, no. 4, pp. 2159–2167, May 2013, doi: 10.1016/j.msec.2013.01.036.
- [58] “ASTM G102. 1999. Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements”.
- [59] “ASTM G3 Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing”.
- [60] J. Cheng *et al.*, “Corrosion behavior of As-Cast Ti-10Mo-6Zr-4Sn-3Nb and Ti-6Al-4B in hank’s solution: A comparison investigation,” *Metals (Basel)*, vol. 11, no. 1, pp. 1–15, Jan. 2021, doi: 10.3390/met11010011.
- [61] Y. Chen, J. Zhang, N. Dai, P. Qin, H. Attar, and L. C. Zhang, “Corrosion Behaviour of Selective Laser Melted Ti-TiB Biocomposite in Simulated Body Fluid,” *Electrochim Acta*, vol. 232, pp. 89–97, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.02.112.
- [62] P. E. L. Moraes, R. J. Contieri, E. S. N. Lopes, A. Robin, and R. Caram, “Effects of Sn addition on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Ti-Nb-Sn alloys,” *Mater Charact*, vol. 96, pp. 273–281, 2014, doi: 10.1016/j.matchar.2014.08.014.
- [63] T. K. Jung, S. Semboshi, N. Masahashi, and S. Hanada, “Mechanical properties and microstructures of β Ti-25Nb-11Sn ternary alloy for biomedical applications,” *Materials Science and Engineering C*, vol. 33, no. 3, pp. 1629–1635, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.msec.2012.12.072.
- [64] M. Metikoš-Huković, A. Kwokal, and J. Piljac, “The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution,” *Biomaterials*, vol. 24, no. 21, pp. 3765–3775, 2003, doi: 10.1016/S0142-9612(03)00252-7.
- [65] S. Y. Yu and J. R. Scully, “Corrosion and Passivity of Ti-13% Nb-13% Zr in Comparison to Other Biomedical Implant Alloys,” 1997.
- [66] Y. F. Zheng, B. L. Wang, J. G. Wang, C. Li, and L. C. Zhao, “Corrosion behaviour of Ti-Nb-Sn shape memory alloys in different simulated body solutions,” *Materials Science and*

Engineering: A, vol. 438–440, no. SPEC. ISS., pp. 891–895, Nov. 2006, doi:
10.1016/j.msea.2006.01.131.