



Universidad Autónoma de Zacatecas  
“Francisco García Salinas”



Unidad Académica de Ingeniería I  
Maestría en Ciencia e Ingeniería de los Materiales

Síntesis y caracterización de la aleación biomédica Ti-20Nb-x-10Zr-xFe obtenida mediante un proceso de fundición por arco eléctrico.

Tesis que para obtener el grado de Maestro en Ciencias e Ingeniería de los Materiales

**PRESENTA:**

Crescencio Rodríguez

**DIRECTOR DE TESIS:**

Dr. Francisco Alvarado Hernández

Zacatecas, Zac. Septiembre de 2017

## **Agradecimientos**

**A Dios.** Por permitirme alcanzar mis objetivos.

**A mi madre.** Por ser el pilar fundamental en todo lo que soy. Por su apoyo y motivación incondicional que siempre me ha brindado.

**A mi director de tesis.** Por la supervisión ofrecida y el tiempo compartido para impulsar el desarrollo de esta investigación y mi formación profesional.

**A mi familia.** Por el ánimo dado y la confianza en mí depositada. Por todas sus bendiciones. Gracias por formar parte de mí.

**A mis compañeros.** Por todas las experiencias compartidas. Por la gran amistad que logramos forjar en este pequeño tiempo.

Agradezco al Dr. Omero Alonso, Miguel Montoya y Omar Jiménez por las valiosas aportaciones y el interés mostrado en el presente trabajo.

Agradezco al Dr. J. L. Ong por la gran oportunidad que me dio para ampliar mis horizontes en el campo de la investigación al recibirme en su equipo de trabajo durante mi estancia en UTSA. Al Dr. Teja Guda, por la asesoría otorgada durante ese tiempo. A Sergio Montelongo, por compartirme su conocimiento y apreciable amistad.

Agradezco a todas esas personas que permitieron culminar este proyecto.

## **Resumen.**

En el presente trabajo se realizó una investigación de una aleación base Ti diseñada para aplicación biomédica. El objetivo fue determinar el efecto de la adición de Fe sobre la estabilidad de la fase  $\beta$  y las subsecuentes modificaciones que esto provoca sobre las propiedades mecánicas, químicas y biológicas de la aleación biomédica Ti-Nb-Zr.

Para ello las aleaciones Ti-19Nb-10Zr-1Fe, Ti-18Nb-10Zr-2Fe, Ti-17Nb-10Zr-3Fe, Ti-16Nb-10Zr-4Fe y Ti-15Nb-10Zr-5Fe %at fueron sintetizadas por un proceso de fundición por arco eléctrico bajo una atmosfera de Ar usando elementos de alta pureza (<99.9%). Para determinar el efecto sobre la estructura cristalina se implementó la técnica de difracción de rayos X. En el estudio de la microestructura se empleó microscopia óptica y electrónica de barrido. La dureza y módulo de elasticidad fueron evaluadas aplicando pruebas de microdureza HV y nanoindentación. Técnicas potenciodinámicas utilizando fluidos corporales simulados fueron empleadas para estudiar la velocidad y tendencia a la corrosión de las aleaciones. El comportamiento biológico fue evaluado con pruebas de citocompatibilidad al sumergir las muestras en un cultivo con células madre de origen humano. La capacidad de oseointegración celular fue estudiada cualitativamente al identificar la expresión de diferentes marcadores de tipo osteogénico.

Los resultados experimentales indican que la estabilidad de la fase  $\beta$ , las propiedades mecánicas, químicas y biológicas de la aleación Ti-Nb-Zr pueden ser mejoradas con pequeñas adiciones de Fe. Específicamente la aleación Ti-15Nb-10Zr-5Fe %at mostró una excelente combinación de dureza en conjunto con un bajo módulo elástico, un posible comportamiento superelástico y excelente resistencia a la corrosión. Todo lo anterior sin tener un efecto significativo en la citocompatibilidad y capacidad de diferenciación celular.

**Palabras clave:** Aleaciones de Ti, comportamiento mecánico, corrosión, citocompatibilidad.

## **Abstract.**

In the present work was developed an investigation about a Ti alloy designed for biomedical application. The aim of the investigation was identify the effect of Fe addition on the  $\beta$  phase stability and the subsequent modifications it has on the mechanical, chemical and biological properties of the biomedical Ti-Nb-Zr alloy.

For this, the Ti-19Nb-10Zr-1Fe, Ti-18Nb-10Zr-2Fe, Ti-17Nb-10Zr-3Fe, Ti-16Nb-10Zr-4Fe and Ti-15Nb-10Zr-5Fe %at alloys were synthesized using high-purity (99.9%) elemental sources by an arc-melting method under high-purity argon atmosphere.

The phase stability was determinate at room temperature by X ray diffraction. For the study of microstructure was employed optical and electron microscopy. The mechanical properties were evaluated by microhardness and nanoindentation test. About chemical behavior, potentiodynamic test were developed in simulated body fluid to determine corrosion rates. Finally, the biological behavior was evaluated with cytocompatibility and differentiation test using human stem cells.

Experimental results indicate that the  $\beta$  phase stability, mechanical, chemical and biological properties of the Ti-Nb-Zr alloy can be improved adding small additions of Fe. Specifically the Ti-15Nb-10Zr-5Fe %at alloys possess an excellent combination in hardness with low elastic modulus, a possible superelastic behavior and good corrosion resistance. All this without significant effect on the cytocompatibility of the alloy.

**Keywords:** Ti alloys, mechanical behavior, corrosion, cytocompatibility.

## Tabla de contenido.

Tabla de contenido.....	5
Índice de tablas.....	7
Índice de figuras.....	8
Simbología.....	11
1. CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	12
1.1 Antecedentes.....	13
1.1.1 Aceros inoxidable.....	13
1.1.2 Aleaciones Co-Cr.....	14
1.1.3 Ti y sus aleaciones.....	15
1.2 Planteamiento del problema.....	16
1.3 Objetivo.....	16
1.3.1 Objetivo General.....	16
1.3.2 Objetivos Específicos.....	17
1.4 Hipótesis.....	17
1.5 Justificación.....	17
1.6 Impacto del proyecto.....	18
2. CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.....	19
2.1 Biomateriales.....	19
2.1.1 Propiedades de un biomaterial empleado en la fabricación de implantes.....	19
2.2 Titanio.....	23
2.2.1 Estructuras Cristalinas.....	23
2.2.2 Clasificación de las aleaciones de Ti.....	25
2.2.3 Elementos de aleación.....	29
2.2.4 Dependencia de estabilidad de fase con parámetros electrónicos.....	31
2.2.5 Diagrama Bo-Md.....	31
2.2.6 Cantidad de molibdeno equivalente ( $MO_{eq}$ ).....	33
2.3 Aleaciones con memoria de forma (AMF).....	34
2.3.1 Efecto de memoria de forma (EMF).....	35
2.3.2 Superelasticidad (SE).....	36
2.4 Corrosión de materiales metálicos.....	37
2.5 Estado del arte.....	40
3. CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	44

3.1	Diseño de aleaciones. ....	45
3.2	Preparación de muestras. ....	46
3.3	Análisis microestructural e identificación de fases. ....	50
3.4	Caracterización de propiedades mecánicas. ....	51
3.4.1	Microdureza. ....	52
3.4.2	Nanoindentación. ....	52
3.5	Corrosión. ....	53
3.6	Evaluación in vitro. ....	54
3.6.1	Cultivos celulares. ....	55
3.6.2	Viabilidad y proliferación celular. ....	56
3.6.3	Diferenciación celular. ....	57
4.	CAPÍTULO IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS. ....	59
4.1	Proceso de fundición. ....	59
4.2	Análisis microestructural e identificación de fases. ....	62
4.3	Caracterización de propiedades mecánicas. ....	71
4.3.1	Microdureza y Nanoindentación. ....	71
4.4	Corrosión. ....	78
4.5	Evaluación in vitro. ....	85
4.5.1	Viabilidad celular. ....	86
4.5.2	Actividad Fosfatasa Alcalina (ALP). ....	88
4.5.3	Expresión genética. ....	89
4.6	Conclusiones. ....	92
4.7	Recomendaciones y trabajos futuros. ....	94
	Bibliografía. ....	95

## Índice de tablas.

<i>Tabla 1-1. Comparación de propiedades mecánicas de algunos biomateriales [11].</i>	14
<i>Tabla 2-1. Requerimientos químicos de composición máxima de elementos de impurezas en Ti puro para la fabricación de implantes quirúrgicos [33].</i>	22
<i>Tabla 2-2. Estabilidad de fases del Ti puro en función de la temperatura (presión atmosférica) [36] y la presión (temperatura constante) [37].</i>	23
<i>Tabla 2-3. Lista de valores Bo y Md para varios elementos de aleación de Ti [55].</i>	31
<i>Tabla 2-4. Algunas propiedades de los elementos en estado puro utilizados en la presente investigación [77].</i>	40
<i>Tabla 3-1. Lista de valores Bo y Md para los elementos Ti, Nb, Zr y Fe [55].</i>	44
<i>Tabla 3-2. Composición química (%at) de las muestras que se prepararán y la cantidad de masa (g) de cada elemento.</i>	46
<i>Tabla 3-3. Parámetros modificados para el proceso de fundición con el objetivo de asegurar una buena homogeneización de todos los elementos de aleación.</i>	47
<i>Tabla 3-4. Secuencia genética utilizada en la transcripción inversa de reacción en cadena de la polimerasa en tiempo real [93, 94].</i>	57
<i>Tabla 4-1. Valores promedio Bo-Md y <math>M_{o_{eq}}</math> de las aleaciones Ti-Nb-Zr-Fe.</i>	62
<i>Tabla 4-2. Resultados estadísticos de valores de microdureza HV.</i>	70
<i>Tabla 4-3. Resultados estadísticos de valores de nanodureza Vickers (carga de 300mN, n=5).</i>	73
<i>Tabla 4-4. Resultados estadísticos de valores de recuperación elástica % (n=5).</i>	74
<i>Tabla 4-5. Resultados estadísticos de valores de módulo de elasticidad (n=5).</i>	75
<i>Tabla 4-6. Parámetros utilizados en el cálculo de velocidades de corrosión.</i>	77
<i>Tabla 4-7. Valores de velocidad de corrosión para las aleaciones Ti-Nb-x-10Zr-xFe.</i>	80
<i>Tabla 4-8. Densidades de corriente de corrosión (<math>i_{corr}</math>) para algunas aleaciones base Ti de aplicación biomédica.</i>	83
<i>Tabla 4-9. Rugosidad superficial y ángulo de contacto para las diferentes muestras (n=6). No existe diferencia significativa en los resultados (<math>p&gt;0.05</math>).</i>	84

## Índice de figuras.

<i>Figura 2-1. Las primeras aleaciones desarrolladas como biomaterial corresponden al acero inoxidable y aleaciones Co-Cr mostrando los módulos de elasticidad más altos. Modificado de [11].</i>	20
<i>Figura 2-2. Estructuras cristalinas del Ti Cp a) hexagonal compacta (hcp), plano basal, piramidal y prismal y b) cúbica centrada en el cuerpo (bcc) mostrando planos más densamente empaquetados y parámetros de red [38].</i>	23
<i>Figura 2-3. Representación esquemática del diagrama de fases isomorfo de aleación binaria <math>\beta</math> mostrando los campos de las fases <math>\omega</math> y <math>\beta'</math>. <math>\beta_c</math> y <math>\beta_s</math> representan el % crítico para formar <math>\beta</math> metaestable y <math>\beta</math> estable respectivamente. Modificado de [41].</i>	24
<i>Figura 2-4. Influencia de los elementos de aleación sobre la temperatura <math>\beta</math> transus en los diagramas de fase binarios de las aleaciones de Ti. Modificado de [38].</i>	29
<i>Figura 2-5. a) Efecto de los elementos de aleación sobre la estabilidad de fase. b) diagrama Bo-Md (parte derecha) mostrando tres zonas referentes a las fase <math>\alpha</math>, <math>\beta</math> y <math>\alpha+\beta</math> [54].</i>	31
<i>Figura 2-6. La figura a) muestra una estructura bcc desordenada. La figura b) corresponde a una estructura ordenada bcc B2 encontrada generalmente en las AMF. La figura c) muestra una estructura de mayor orden llamada DO3 [59].</i>	33
<i>Figura 2-7. Representación esquemática en el diagrama esfuerzo-deformación-temperatura del efecto de memoria de forma típico de una aleación NiTi. Modificado de [56].</i>	34
<i>Figura 2-8. Representación esquemática del comportamiento SE. Modificado de [56].</i>	35
<i>Figura 2-9. Curva de polarización donde se identifican los potenciales de corrosión (<math>E_{corr}</math>), densidad de corrosión (<math>i_{corr}</math>), densidad de pasivación (<math>i_{pas}</math>) y la zona de transición de la región catódica a la anódica. Modificado de [60].</i>	37
<i>Figura 3-1. Diagrama Bo – Md en el que se identificaron las posibles fases que presentará cada aleación con base a la composición química de cada aleación. Modificado de [55].</i>	45
<i>Figura 3-2. Proceso de fundición a) materias primas para obtener un botón de cada elemento de aleación b), c) y d) proceso de solidificación en crisol de Cu enfriado por agua e) botón final de cada elemento de aleación y f) unión de los diferentes botones de cada el elemento para obtener la aleación final.</i>	47
<i>Figura 3-3. Montaje de las muestras en máquina electroerosionadora para seccionarlas, obteniendo dos partes con un diámetro aproximado de 25mm y espesor de 4mm.</i>	48
<i>Figura 3-4. Representación esquemática de a) ciclo de carga y b) curvas carga-penetración.</i>	51
<i>Figura 3-5. Configuración de celda electrolítica a) Vista lateral donde se aprecia las conexiones de los electrodos de referencia y de grafito b) Vista superior donde se identifica</i>	

<i>el serpentín que mantiene una temperatura aproximada de 37°C y área de la muestra expuesta al fluido corporal simulado.</i> .....	52
<i>Figura 3-6. a) Equipo de esterilización b) discos de aleaciones Ti-Nb-Zr-Fe después de proceso de esterilización.</i> .....	53
<i>Figura 3-7. Reproducción de células HEPM en medio de cultivo de crecimiento por a) 0 días, b)1 día y c) 3 días d) 4 días e) 5 días y f) 6 días hasta alcanzar la cantidad de células necesarias para sembrar en cada muestra.</i> .....	54
<i>Figura 3-8. Muestras inmersas en el plato de cultivo celular por un periodo de 7 días de incubación.</i> .....	55
<i>Figura 4-1. Problemas de disolución del Nb utilizando como parámetros 450A y 30s para las muestras a) 1Fe, b) 2Fe, c) 3Fe y d) 4Fe.</i> .....	58
<i>Figura 4-2. Parámetros de fundición de 250A por 90s encontrando que el Nb se disuelve de manera homogénea en la aleación. a) 1Fe b) 2Fe c) 3Fe y d) 4Fe.</i> .....	59
<i>Figura 4-3. Análisis cualitativo de composición por espectroscopía de energía dispersiva. No es posible identificar la presencia de elementos de contaminación en ninguna de las muestras a) 1Fe b) 2Fe c) 3Fe d) 4Fe y e) 5Fe.</i> .....	60
<i>Figura 4-4. Patrones de difracción en la cuales se ha detectado la presencia de una estructura bifásica <math>\alpha+\beta</math> para las muestras con bajos contenidos de Fe y una estructura <math>\beta</math> para altos contenidos.</i> .....	63
<i>Figura 4-5. Simulación de patrones de difracción a) fase <math>\alpha'</math> y b) fase <math>\beta</math>.</i> .....	64
<i>Figura 4-6. Estructura cristalina y acomodo atómico referente a la fase a) <math>\beta</math> y b) <math>\alpha'</math>.</i> .....	65
<i>Figura 4-7. Imágenes de MO a) 1Fe b) 2Fe c) 3Fe d) 4Fe e) 5Fe mostrando precipitados de segunda fase para las muestras 1Fe y 3Fe, mientras que para 2Fe, 4Fe y 5Fe no se identifican precipitados de segunda fase. f) Imagen de 5Fe a mayor amplificación mostrando una disminución del tamaño de grano.</i> .....	66
<i>Figura 4-8. Imágenes MEB a) 1Fe b) 2Fe c) 3Fe d) 4Fe e) 5Fe f) Mapeo químico de distribución de elementos 2Fe.</i> .....	68
<i>Figura 4-9. a) Imagen electrones secundarios MEB y b) mapeo de elementos en la muestra 3Fe mostrando una concentración de Ti y Zr sobre las agujas de martensita <math>\alpha'</math>.</i> .....	69
<i>Figura 4-10. Resultados de microdureza HV (carga 3N, n=10) mostrado un drástico aumento para 4%at y 5%at a causa de un efecto combinado de endurecimiento por solución sólida y disminución del tamaño de grano.</i> .....	70
<i>Figura 4-11. Comparación de resultados macro, micro y nanodureza, los cuales muestran diferencia en los valores aunque manteniendo la misma tendencia en los resultados.</i> .....	72
<i>Figura 4-12. a) Comportamiento de la recuperación elástica y b) Valores de módulo de elasticidad</i> .....	74
<i>Figura 4-13. Comparación entre el módulo de elasticidad y la microdureza de las aleaciones de la presente investigación con referencia a las de uso comercial utilizadas en la fabricación de implantes ortopédicos. Las muestras que poseen la mejor combinación de propiedades corresponden a la 4Fe y 5Fe con la mayor dureza al mismo tiempo que presentan un bajo módulo de elasticidad [109, 22, 87].</i> .....	76

<i>Figura 4-14. Curvas de polarización de aleaciones Ti-Nb-x-10Zr-xFe desarrolladas en fluidos corporales simulados (solución de Kokubo) con amplificación en la zona de transición catódica-anódica.</i>	78
<i>Figura 4-15. Relación entre tendencia a la corrosión (<math>E_{corr}</math>) y velocidad de corrosión (<math>i_{corr}</math>) respecto al contenido de Fe.</i>	81
<i>Figura 4-16. Degradación superficial no homogénea para a) 3Fe y b) 4Fe las cuales sufrieron tasas de corrosión de <math>0.914 \times 10^{-3}</math> y <math>0.510 \times 10^{-3}</math> mm/año respectivamente.</i>	82
<i>Figura 4-17. Cambio en intensidad de fluorescencia relacionado a viabilidad celular para los periodos de tiempo 3, 5 y 7 días.</i>	86
<i>Figura 4-18. Disminución de la actividad fosfatasa alcalina después un periodo de incubación de 7 días.</i>	87
<i>Figura 4-19. Identificación de factores de transcripción expresados en un periodo de 7 días.</i>	90

## Simbología.

Símbolo	
%at	Porcentaje atómico
%wt	Porcentaje en peso
a. u.	Unidades atómicas
ADN	ácido desoxirribonucleico
$A_s, A_f$	Temperatura de inicio y fin de transformación austenítica
ANOVA	Análisis de la varianza (Analysis Of Variance)
ARN	Ácido ribonucleico
$B_o$	Medida de la fuerza del enlace entre el Ti y el elemento aleante (Bond order)
cADN	Ácido desoxirribonucleico complementario
CCEN	Corriente continua electrodo negativo
DRX	Difracción de rayos X
$E_{corr}$	Potencial de corrosión
EED	Espectroscopía de energía dispersiva
FBS	Suero Fetal Bovino (Fetal Bovine Serum)
HEPM	Células madre de origen humano (Human Embryonic Palatal Mesenchymal)
$I_{corr}$	Densidad de corriente de corrosión
$I_p$	Densidad de corriente de pasivación
$M_d$	Nivel de energía del orbital d de los elementos de aleación
MEB	Microscopía electrónica de barrido
$M_s, M_f$	Temperatura de inicio y fin de transformación martensítica
MO	Microscopía óptica
$Mo_{eq}$	Molibdeno equivalente
PA	Peso atómico
PE	Peso equivalente
PSA	Penicilina-Estreptomicina-Anfotericina
Ra	Rugosidad media aritmética
RFU	Unidades relativas de fluorescencia (relative fluorescence units)
RT-PCR	Transcripción inversa de reacción en cadena de la polimerasa
SE	Superelasticidad
MIT	Martensita inducida por tensión
AMF	Aleaciones con memoria de forma
EMF	Efecto de memoria de forma
SS 316L	Aceros Inoxidables 316L
Ti Cp	Titanio comercialmente puro
$\alpha$	Fase $\alpha$ con estructura hexagonal compacta (hcp)
$\alpha'$	Fase martensítica metaestable $\alpha'$ con estructura hexagonal compacta (hcp)
$\alpha''$	Fase martensítica metaestable $\alpha''$ con estructura ortorrómbica
$\beta$	Fase $\beta$ con estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc)
$\omega$	Fase metaestable con estructura cristalina hexagonal
$\sigma^{M_s}, \sigma^{M_f}$	Esfuerzo de inicio y fin de transformación martensítica
$\sigma^{A_s}$ y $\sigma^{A_f}$	Esfuerzo de inicio y fin de transformación austenítica

## 1. CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.

El Ti y sus aleaciones son materiales de ingeniería que recientemente han ganado gran importancia debido a la combinación de buenas propiedades que presentan; las cuales lo hacen adecuados para una gran variedad de aplicaciones en diferentes campos de la industria, como la naval, automotriz, aeroespacial, de potencia, química y de medicina [1].

El auge del Ti comenzó en los años 50 ya que debido a sus características de baja densidad, combinada con alta resistencia mecánica, un buen comportamiento a altas temperaturas y gran resistencia a la corrosión, era un material adecuado para uso en industria militar y aeroespacial. Para la década de los 60 comenzó a extenderse su uso en la industria química a causa de su excelente resistencia a la corrosión. Posteriormente su uso se amplió a aplicaciones estructurales en ambientes corrosivos y finalmente como un biomaterial en la producción de implantes ortopédicos y dentales [2].

En el área de los biomateriales, el Ti y sus aleaciones se consideran importantes por las características antes mencionadas; pero en específico dos de sus propiedades los han hecho cobrar gran importancia sobre las actuales aleaciones de uso comercial, y es que de todos los metales y las aleaciones existentes, las de Ti en conjunto con elementos como Nb, Mo, Zr, Si y Ta son completamente adecuadas para aplicaciones biomédicas, ya que presentan bajo efecto tóxico combinado con bajos módulos de elasticidad [3]; cualidades que los han hecho adecuados en aplicaciones de implantología como sustitutos pasivos para remplazo de tejidos duros en articulaciones de rodilla, hombro o cadera; en elementos de ayuda en la fijación de fracturas con placas y tornillos u otros que desempeñan roles más activos como los “stents” vasculares o los alambres utilizados en ortodoncia [4].

Otra característica importante de las aleaciones de Ti es la capacidad de algunas para presentar el efecto de memoria de forma, el cual recientemente está tomando considerable importancia debido a las posibles aplicaciones que se le pueden dar en otros campos de la industria.

## **1.1 Antecedentes.**

Dentro del campo de los biomateriales, diversos elementos han tratado de satisfacer las necesidades requeridas en el campo de la implantología. Pero en especial, los metales gozan de cierta reputación debido a sus buenas propiedades; no obstante aunque éstos han significado un gran avance respecto a estas técnicas en medicina, no se ha logrado alcanzar las exigencias necesarias para que sean considerados como un material completamente adecuado para su uso como sustituto en ambientes biológicos.

Los primeros estudios referentes a implantes metálicos en el cuerpo humano, corresponden al año de 1829, donde se evaluó el comportamiento in vivo de Au, Ag y Pt [5]. Posteriormente, el primer material metálico diseñado específicamente para uso en el cuerpo humano en el año de 1912 fue una aleación de acero al V, el cual rápidamente fue rechazado por presentar una baja resistencia a la corrosión en ambientes biológicos [6].

Actualmente en el uso de materiales para sustituir funciones o partes del cuerpo humano, los principales elementos utilizados son el acero inoxidable 316L, aleaciones base Co-Cr, el Ti Cp y sus aleaciones. Éstos últimos se consideran las más adecuadas debido a que poseen alta resistencia mecánica, bajos módulos de elasticidad, buena resistencia a la corrosión y bajo efecto tóxico; cualidades que los hacen adecuados para la fabricación de implantes ortopédicos y dentales[7].

### **1.1.1 Aceros inoxidables.**

Varios tipos de aceros inoxidables han sido usados como material para implantes, sin embargo el de mayor uso es el austenítico AISI 316L; el cual es una variante del AISI 316. La diferencia es que a éste se le ha disminuido el contenido de C de 0.08% a 0.03% con el objetivo de minimizar el efecto de la corrosión. Tiene una concentración de Fe de un 60-65%, un 17-20% de Cr y de un 12-14% de Ni. Además tiene la presencia en bajas cantidades de otros elementos como Mo, Mn, Si, P, C, S. El objetivo de la gran cantidad de Cr es formar una capa de óxido de cromo ( $Cr_2O_3$ ) sobre la superficie del material, que le brinde resistencia a la corrosión. Respecto al Ni, el objetivo de su alta concentración es actuar como un estabilizador de la fase austenítica y poder mantenerla a temperatura

ambiente. Es un acero no magnético y posee una mejor resistencia a la corrosión que los aceros al V. No obstante, a pesar de que es un acero inoxidable, puede sufrir de corrosión en el interior del cuerpo humano cuando es sometido a grandes esfuerzos o a regiones con bajo contenido de  $O_2$ ; por lo tanto, su uso es recomendado sólo para implantes temporales. Debido a su bajo costo comparado con otros biomateriales, es usado para la fabricación de tornillos y placas para la fijación de fracturas.

### **1.1.2 Aleaciones Co-Cr.**

Existen básicamente dos aleaciones base Co-Cr para aplicación biomédica, identificadas como Co-Cr-Mo y la Co-Ni-Cr-Mo. Éstas son obtenidas mediante procesos de fundición y forjado en caliente respectivamente. La resistencia a la corrosión de estas aleaciones es superior a la de los aceros inoxidables, además de que presenta mejores propiedades mecánicas. Esto se debe a que el Co y Cr forman una solución sólida. El efecto del Mo es actuar como un elemento refinador de grano e incrementador de la resistencia mecánica. El Cr, al igual que en los aceros inoxidables reacciona con el  $O_2$  formando una capa protectora de  $Cr_2O_3$ , la cual le confiere alta resistencia a la corrosión.

Los principales atributos de estas aleaciones son su gran resistencia a la fatiga y su elevada resistencia mecánica, que las hacen adecuadas para aplicaciones donde se espera que tengan larga vida en uso y requieran soportar altas cargas; como en articulaciones de cadera o rodilla. Sin embargo presentan como desventaja una baja adherencia entre el hueso y el implante (capacidad de oseointegración). Otra desventaja es su elevado módulo de elasticidad, lo que provoca una transferencia inadecuada de cargas hacia el hueso circundante originando un efecto de apantallamiento de tensiones [8].

Para el caso de la aleación que contiene Ni, ésta presenta alta resistencia a la corrosión bajo condiciones de carga. Además tiene como característica una gran capacidad de endurecimiento por efecto del trabajo en frío. Lo anterior permite obtener aleaciones con elevada resistencia mecánica, sin embargo su gran diferencia de módulo de elasticidad con respecto al hueso humano sigue siendo su principal inconveniente.

### 1.1.3 Ti y sus aleaciones.

El uso de Ti Cp comenzó a implementarse por presentar buena resistencia a la corrosión, mejor biocompatibilidad y un bajo módulo elástico en comparación con los materiales antes mencionados (*Tabla 1-1*). No obstante, a pesar de las buenas propiedades presentadas por el Ti Cp, éste tiene aún como desventaja una relativa baja resistencia mecánica y un alto módulo de elasticidad en comparación con el del hueso humano.

*Tabla 1-1. Comparación de propiedades mecánicas de algunos biomateriales [11].*

<b>Material</b>	<b>Módulo de elasticidad (GPa)</b>	<b>Esfuerzo último (MPa)</b>
Co-Cr	230	900-1540
AISI 316L	200	540-1000
Ti puro grado 1	115	240-250
Ti-6Al-4V	106	900
Hueso humano	10-30	50-150

Posteriormente se implementó la aplicación de la aleación Ti-6Al-4V. Esta presenta propiedades mecánicas superiores a las del Ti Cp, en específico una mayor resistencia mecánica. Que la hacen adecuada para aplicaciones que requieren soportar altos esfuerzos. Una de sus características es que está compuesta por una combinación de fases  $\alpha+\beta$ .

La propiedad de alotropía es uno de los parámetros de los cuales dependen las cualidades únicas que pueden lograr las aleaciones de Ti. Por tal motivo, posterior a la aleación Ti-6Al-4V han surgido una serie de aleaciones base Ti con el objetivo de mejorar aún más las propiedades de estos materiales y que contengan elementos que no presenten efecto tóxico en el cuerpo humano. Generalmente se busca la estabilidad de la fase  $\beta$ , ya que  $\alpha$  o cualquier otra metaestable comparadas con  $\beta$  son más duras y poseen módulos de elasticidad más altos [9].

Actualmente el Ti Cp y su aleación Ti-6Al-4V son los biomateriales de mayor empleo en la fabricación de implantes [10], logrado realizar con eficiencia regular su uso como biomaterial. Siendo sus principales aplicaciones en la reparación o sustitución de tejidos duros por implantes ortopédicos, que permiten recuperar parcial o totalmente funciones dañadas o perdidas en el cuerpo humano [6].

## **1.2 Planteamiento del problema.**

Actualmente el mayor consumo de Ti y sus aleaciones, está enfocado en satisfacer las demandas de materiales estructurales de baja densidad; principalmente para la industria aeroespacial [12]. Con respecto a los biomateriales, el Ti y su aleación Ti-6Al-4V ocupan cerca del 80% de este mercado [11]. Sin embargo, el uso de Ti Cp se descarta en aplicaciones donde se requiere soportar elevadas cargas, ya que éste presenta una relativa baja resistencia mecánica que limita su uso para aplicaciones dentales. En aplicaciones donde se requería soportar altos esfuerzos, como es el caso de los implantes ortopédicos; se utilizaba la aleación Ti-6Al-4V, la cual se consideraba como el material con mejor comportamiento en ambientes biológicos donde se requería soportar elevadas cargas. Desafortunadamente se ha demostrado que el V presenta efecto citotóxico en el cuerpo humano [13, 14, 15], mientras que otros estudios han reportado que el Al está asociado con problemas neurológicos [16, 17].

Diversas investigaciones han sido enfocadas en el desarrollo de aleaciones base Ti para aplicación biomédica, no obstante aún existen diversos problemas relacionados a incompatibilidad, siendo los principales puntos a tratar las propiedades mecánicas (elevados módulos de elasticidad, baja resistencia mecánica, baja resistencia al desgaste), biológicas (usos de elementos con efecto alergénico, cancerígeno, mutagénico, genotóxico o citotóxico) y de resistencia a la corrosión (disolución del material y degradación de sus propiedades en un ambiente químicamente agresivo). Aspectos que si no son tratados pueden originar una falla prematura del biomaterial.

## **1.3 Objetivo.**

### **1.3.1 Objetivo General.**

Fabricar y caracterizar la aleación biomédica Ti-20Nb-x-10Zr-xFe (donde  $x = 1, 2, 3, 4, 5$  %at) aplicando un proceso de fundición por horno de arco eléctrico.

### **1.3.2 Objetivos Específicos.**

- Determinar el efecto de la adición de Fe sobre la distribución de las fases presentes, el tamaño y forma de los granos utilizando microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.
- Determinar el efecto de la adición de Fe sobre el tipo de estructura cristalina empleando difracción de rayos X.
- Evaluar el efecto de la adición de Fe sobre el parámetro de módulo de elasticidad y microdureza.
- Determinar el efecto del Fe sobre la tendencia y velocidad de corrosión empleando pruebas potenciodinámicas.
- Estudiar el comportamiento biológico de las aleaciones con pruebas de citocompatibilidad y diferenciación osteogénica.

### **1.4 Hipótesis.**

- Es posible que las aleaciones Ti-Nb-Zr-Fe estén formadas por una combinación de fases, logrando retener la fase  $\beta$  a T ambiente debido al efecto del elemento Fe; que es un fuerte estabilizador. Asimismo, se espera que la dureza de la aleación aumente con la adición de éste elemento, ya que provoca un efecto de endurecimiento por solución sólida. Lo anterior sin afectar de manera drástica la resistencia a la corrosión y el comportamiento biológico de la aleación.

### **1.5 Justificación.**

Diversas enfermedades degenerativas de articulaciones y huesos afectan a millones de personas en el mundo, haciendo necesario el empleo de dispositivos de implantación que permitan disminuir los inconvenientes provocados. Más de la mitad de los problemas anteriormente expuestos se encuentra en personas mayores de 50 años. Además se predice que el porcentaje de personas mayores de 50 años con enfermedades de los huesos se duplicará para el año 2020 [18]. Aunado a lo anterior se añaden los problemas relacionados

con: lesiones provocadas por deportes, condiciones de trabajo y los relacionadas con accidentes de tráfico.

En México, de acuerdo con los resultados del Censo de Población y Vivienda (INEGI, 2013), 5 millones 739 mil personas en el territorio nacional (que corresponde a un 5.1% de la población total) declararon tener una discapacidad. La limitación de la movilidad es la de mayor frecuencia entre la población del país con un 58.3%.

La población con discapacidad está conformada principalmente por adultos mayores (60 años y más) y adultos (de 30 a 59 años); es decir, se trata de una población demográficamente envejecida. Tal situación se relaciona con el hecho de que la discapacidad es un fenómeno ligado con la edad. De acuerdo con las proyecciones, el porcentaje de adultos mayores (60 años y más) entre la población del país crecerá de 10% a 15% y hasta un 25% en las próximas tres o cuatro décadas, por lo que la cantidad de personas con discapacidad aumentará en una relación semejante [19].

Todo lo anterior genera presión sobre las políticas relacionadas con los sistemas de protección social, en específico con el de atención de la salud. De aquí la motivación y necesidad de desarrollar nuevos materiales para fabricación de implantes y dispositivos de aplicación biomédica, que permitan mejorar la calidad de vida de las personas que sufren este tipo de enfermedades.

## **1.6 Impacto del proyecto.**

La salud es una importante cuestión a tratar en las políticas de interés tanto nacional como internacional, pues constituye un requisito indispensable para el desarrollo sostenible del país; el cual está basado en tres aspectos: sociedad, economía y medio ambiente.

De esta manera se espera que la presente investigación tenga impacto social, y permita coadyuvar con el desarrollo sostenible del país al generar investigación en el campo de los biomateriales; que permita abordar uno de los objetivos planteados por la ONU para el desarrollo sostenible de México, salud y bienestar; el cual expresa “garantizar una vida sana y promover el bienestar para todas y todos en todas las edades” [20].

## 2. CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.

### 2.1 Biomateriales.

Un biomaterial es definido como un material sintético usado para la fabricación de un dispositivo que estará implantado de manera total o parcial bajo la superficie epitelial, el cual permite curar o remplazar una parte o función del cuerpo humano de manera segura, confiable, económica y fisiológicamente aceptable [21].

Diferentes materiales han sido utilizados como un biomaterial atendiendo al tipo de función que pueden desempeñar. El uso de polímeros tiene limitada aplicación debido a que son materiales suaves y flexibles. Éstos presentan bajas propiedades mecánicas que los hacen propensos a deformarse o fracturarse cuando son sometidos a altos esfuerzos. Los materiales cerámicos como hidroxiapatita, óxido de aluminio, zirconia o fosfato tricálcico; son utilizados a pesar de su alta fragilidad como recubrimientos en materiales metálicos por presentar excelente biocompatibilidad y alta capacidad de integrarse con tejidos duros y hueso vivo. Sin embargo, algunos metales como Ti, Nb, Zr, Ta, Mo [3, 8, 22] entre otros, presentan una excelente combinación de propiedades mecánicas que los convierte en los materiales más adecuados para la fabricación de implantes ortopédicos y dentales.

#### 2.1.1 Propiedades de un biomaterial empleado en la fabricación de implantes.

Dados los requisitos de la anterior definición, un implante debe ser biocompatible. El término biocompatibilidad hace referencia a una serie de mecánicas, físicas, químicas y biológicas que debe cumplir el material para desarrollar una función en específico [23].

Tales cualidades son:

**Bioinerte:** es definida como la capacidad de aceptación de un implante artificial, por los tejidos circundantes con una reacción adversa mínima o nula; es decir que los elementos constitutivos del tejido y el material no reaccionan químicamente entre ellos ni se disuelven. Si las características que presenta el implante, no lo hacen completamente

bioinerte y el tiempo de exposición es prolongado; éste puede ser rechazado llevando a una falla prematura del implante.

Las posibles fallas del implante son considerados de tipo biológico, y pueden incluir desde riesgos a corto plazo como: efectos alérgicos en la piel, ojos o superficies mucosas, hasta otros a largo plazo con efecto cancerígeno (causar cáncer), mutagénico (causar mutaciones de las células), genotóxico (causar daño al material genético) o citotóxico (matar o destruir las células del cuerpo humano) [24]; por lo tanto la elección de los materiales adecuados, es el principal aspecto que se debe de tomar en cuenta a la hora de fabricar un implante.

**Resistencia a la corrosión:** el proceso de corrosión de un implante metálico es crítico, ya que este puede afectar de manera adversa su compatibilidad e integridad mecánica. Ha sido reportado que los implantes ortopédicos, tienden a fallar después de largos periodos de uso debido a problemas de corrosión [25].

El ambiente humano es un medio muy agresivo en términos de corrosión, ya que no sólo es un medio acuoso, sino que presenta diversos iones como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  que favorecen tal proceso [26]. En algunos casos los productos de la corrosión pueden ser transportados por los fluidos corporales a otros órganos del cuerpo humano, con la posibilidad de originar reacciones tóxicas y haciendo necesaria la extracción del implante.

**Oseointegración:** los implantes ortopédicos son dispositivos generalmente metálicos, utilizados para: reemplazar, proporcionar fijación entre huesos o para sustituir superficies articulares dañadas. Por tal motivo, éstos tiene que presentar como cualidad una buena adherencia entre el hueso natural y el implante. Lo anterior, implica que el material del cual está fabricado induzca la formación de células de tipo osteoblasto; encargadas de regenerar el tejido óseo. Si el material no induce la formación de este tipo de células, se presentará baja adherencia con el hueso, pudiendo llevar a la falla por aflojamiento.

**Propiedades mecánicas:** el desempeño de un material como un implante, es definido en función al comportamiento mostrado dados los esfuerzos mecánicos a los que es sometido. Un biomaterial metálico ideal debe poseer: buena resistencia mecánica, alta resistencia a la fatiga y bajo módulo de elasticidad [27].

Ya que el cuerpo humano es un sistema dinámico que está en movimiento continuo, éste está sometido constantemente a esfuerzos cíclicos. Las principales causas de falla de los implantes se deben a la fatiga o corrosión-fatiga, por efecto de los esfuerzos cíclicos en conjunto con un ambiente corrosivo [28]. Se estima que un implante de cadera de una persona con baja actividad física puede ser sometido de  $1 \times 10^6$  a  $2.5 \times 10^6$  ciclos de carga durante un año [11]. Por lo tanto, la resistencia a la fatiga es un factor crucial para predecir la durabilidad del implante.

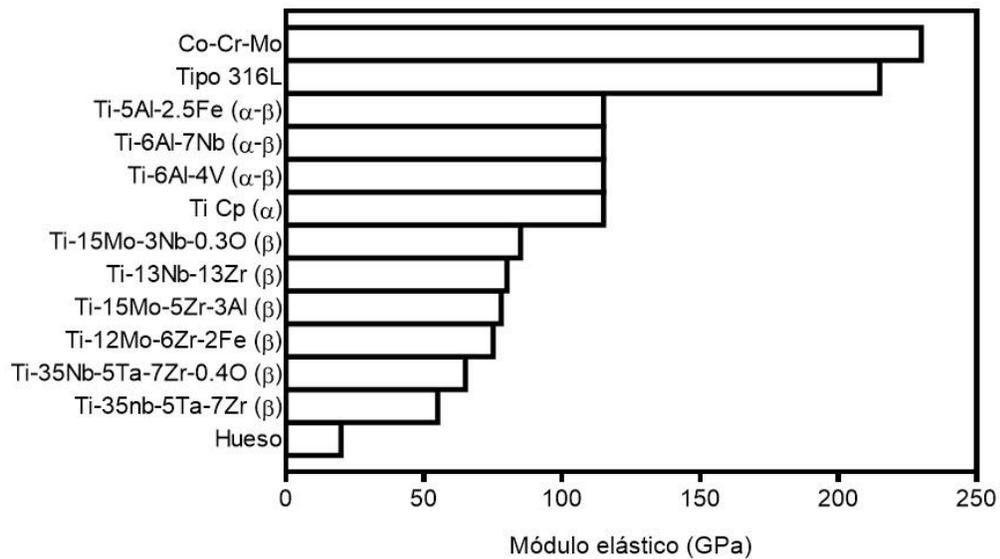


Figura 2-1. Las primeras aleaciones desarrolladas como biomaterial corresponden al acero inoxidable y aleaciones Co-Cr mostrando los módulos de elasticidad más altos. Modificado de [11].

El hecho de que la resistencia a la fatiga, tenga relación con el máximo esfuerzo que puede soportar un material antes de la fractura; implica que se busque desarrollar materiales que presenten altos valores de este parámetro. Sin embargo, uno de los inconvenientes de los materiales convencionales para la fabricación de implantes es que; aunque presentan altos esfuerzos de fractura, también tienen altos módulos de elasticidad en comparación con los del hueso humano (Figura 2-1). Lo anterior trae como consecuencia uno de los mayores inconvenientes de los biomateriales metálicos identificado como “Stress shielding”. El “Stress shielding” o apantallamiento de tensiones es un fenómeno mecánico, que se presenta en materiales compuestos donde uno presenta mayor rigidez que el otro [29]. Cuando un implante que sustituye un elemento estructural en el cuerpo es colocado, la

carga es repartida entre el hueso inmediato y el implante; sin embargo si el material del implante es demasiado rígido, no tendrá la capacidad de repartir las cargas de manera igualitaria. Lo anterior provoca una adaptación del hueso reduciendo su masa, haciéndose más poroso o incluso más delgado; llevando en las cercanías del implante a una disminución de la masa del hueso algunas veces mayor al 50%, favoreciendo enfermedades como la ontogénesis<sup>1</sup> que pueden llevar a una falla prematura del implante [30, 31].

La resistencia al desgaste, es otro criterio importante que debe cumplir un biomaterial. Excesivo desgaste degradará las propiedades del material, además de que las partículas producto del desgaste pueden causar reacciones negativas; relacionadas con problemas de compatibilidad en el cuerpo humano.

**Procesabilidad:** Una gran variedad de formas y tamaños de implantes deben ser fabricados para satisfacer las necesidades que cada tipo de implante requiere en específico. Diversas investigaciones han demostrado que la geometría es un aspecto clave a la hora de fabricar un implante, considerándolo un factor crucial para la tasa de éxito del mismo [23, 32]. Para ello diferentes procedimientos han sido aplicados para dar la forma final al implante, como procesos de fundición, deformación plástica, metalurgia de polvos, procesos de maquinado y soldadura. Para fines prácticos, un biomaterial debe ser capaz de someterse a los diversos procesos de manufactura; que permitan darle la forma deseada con un bajo costo de producción y haciendo uso de materias primas de fácil disponibilidad.

Dada la definición del término “biocompatibilidad” se debe entender que ésta no es una propiedad intrínseca del material y que dependiendo de la aplicación, un material puede ser considerado como biocompatible o no.

---

<sup>1</sup> Enfermedad que causa debilitamiento de los huesos, provocando que se rompan con facilidad sin ninguna causa aparente.

## 2.2 Titanio.

El Ti comercialmente puro (Cp) comenzó a desarrollarse, como material comercial a partir de 1950. Actualmente está disponible en diversos grados atendiendo al nivel de impurezas presentes en él. Según la norma ASTM F 67– 6 existen cuatro grados de Ti puro utilizados en la fabricación de implantes quirúrgicos [33]. Lo anterior significa que incluso el Ti Cp es una aleación que contiene pequeñas cantidades de elementos intersticiales, calificados como impurezas (*Tabla 2-1*). Por ejemplo C, O, N e H o incluso otros elementos sustitucionales como el Fe [34].

*Tabla 2-1. Requerimientos químicos de composición máxima de elementos de impurezas en Ti puro para la fabricación de implantes quirúrgicos [33].*

Elemento	Composición máxima %wt			
	Grado 1	Grado 2	Grado 3	Grado 4
N	0.03	0.03	0.05	0.05
C	0.08	0.08	0.08	0.08
H	0.015	0.015	0.015	0.015
Fe	0.2	0.30	0.30	0.50
O	0.18	0.25	0.35	0.40
Ti	Balance	Balance	Balance	Balance

La disolución de estos elementos casi a cualquier concentración, lleva a la modificación de sus propiedades mecánicas [35]. Con el aumento del porcentaje de elementos considerados como impurezas, y por el efecto de distorsión que éstos generan sobre la red cristalina; el esfuerzo a la fluencia del material se ve aumentado, ya que la distorsión de la red dificulta el movimiento de dislocaciones necesario para producir deformación. No obstante las propiedades mecánicas del material se ven mejoradas a expensas de disminución de ductilidad.

### 2.2.1 Estructuras Cristalinas.

El Ti al igual que otros elementos presenta la propiedad de alotropía, es decir la capacidad de poder obtener la configuración de diversas estructuras cristalinas; bajo diferentes condiciones de presión y temperatura (*Tabla 2-2*).

Tabla 2-2. Estabilidad de fases del Ti puro en función de la temperatura (presión atmosférica) [36] y la presión (temperatura constante) [37].

Elemento	Fase	Temperatura	Estructura
Ti	$\alpha$	$882 \pm 2^\circ\text{C}$	Hexagonal compacta
	$\beta$	$882 \pm 2^\circ\text{C}$ hasta $1668 \pm 10^\circ\text{C}$	Cúbica centrada en el cuerpo
	Presión		
	$\alpha$	Hasta 2 GPa	Hexagonal compacta
	$\omega$	Mayor a 2 GPa	Hexagonal

En estado puro el Ti presenta una estructura hexagonal compacta (hcp) llamada fase  $\alpha$  que es estable a temperatura ambiente, la cual es formada bajo condiciones de equilibrio. Al aumentar la temperatura del Ti por encima de los  $882 \pm 2^\circ\text{C}$ , ocurre una transición de fase dando origen a una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) llamada fase  $\beta$ ; la cual es estable a temperaturas superiores a los  $882^\circ\text{C}$  y se mantiene hasta la temperatura de fusión. Una tercera fase de gran importancia presente en el Ti puro es la fase  $\omega$ , que presenta una estructura hexagonal. Ésta es derivada de la fase  $\alpha$  tras la aplicación de una presión, lo suficientemente grande que pueda provocar tal transición.

Las celdas unitarias de las estructuras hcp y bcc son representadas esquemáticamente en la Figura 2-2, donde se ilustran sus parámetros de red y planos con mayor densidad de empaquetamiento; ambas consideraciones de gran importancia para el entendimiento del porqué de las diferencias entre sus propiedades mecánicas.

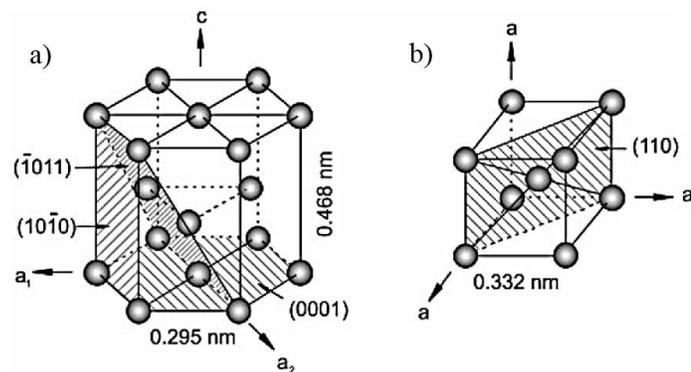


Figura 2-2. Estructuras cristalinas del Ti Cp a) hexagonal compacta (hcp), plano basal, piramidal y prismatico y b) cúbica centrada en el cuerpo (bcc) mostrando planos más densamente empaquetados y parámetros de red [38].

### 2.2.2 Clasificación de las aleaciones de Ti.

Diferentes factores como la presión, velocidad de enfriamiento y elementos aleantes modifica la estabilidad de las fases presentes en el Ti Cp y dan origen a otra tipo de fases; que pueden ser formadas bajo condiciones de equilibrio o fuera de equilibrio.

El Ti puede formar soluciones sólidas sustitucionales o intersticiales con un gran número de elementos aleantes. Cada elemento que sea combinado con el Ti de forma controlada o no resulta en algún grado de endurecimiento, en una modificación sobre la estructura cristalina y en la variación de la temperatura  $\beta$  transus<sup>2</sup> [39]. Además la adición de determinados elementos con el Ti, puede dar origen a compuestos intermetálicos bajo condiciones de saturación cuando el límite de solubilidad es excedido. Como ejemplo el Si presenta una baja solubilidad en el Ti con sólo 0.3%wt, dando origen a compuestos intermetálicos, mientras que el Fe alcanza una solubilidad de 22 %at en el Ti Cp [36, 40].

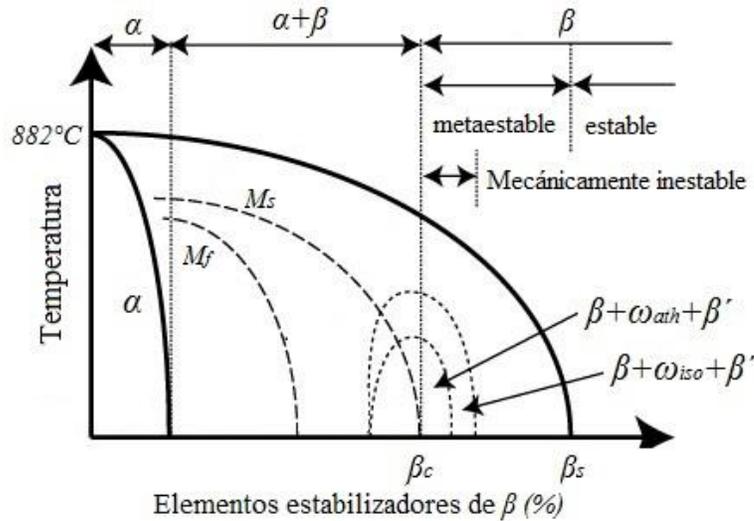


Figura 2-3. Representación esquemática del diagrama de fases isomorfo de aleación binaria  $\beta$  mostrando los campos de las fases  $\omega$  y  $\beta'$ .  $\beta_c$  y  $\beta_s$  representan el % crítico para formar  $\beta$  metaestable y  $\beta$  estable respectivamente. Modificado de [41].

Los elementos de aleación que disminuyen la temperatura  $\beta$  transus son conocidos como  $\beta$  estabilizadores, por el contrario los elementos que causan un aumento en la temperatura de transición son conocidos como  $\alpha$  estabilizadores. En el proceso de transición de una fase a

<sup>2</sup> La temperatura  $\beta$  transus es la más baja temperatura a la cual la estructura de equilibrio es completamente  $\beta$ .

otra, existe una zona intermedia formada por una combinación de fases  $\alpha+\beta$  que separa las regiones  $\alpha$  y  $\beta$ . Basándose en esas consideraciones, las aleaciones de Ti son clasificadas en su forma más simple en  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  y  $\beta$  [42].

Una clasificación más completa consiste en subdividir la fase  $\alpha+\beta$  en “casi  $\alpha$ ” (near  $\alpha$ ) atendiendo a que, contiene un bajo porcentaje de elementos estabilizadores de la fase  $\beta$  y por lo tanto generando cercanía entre los límites de transición  $\alpha/\alpha+\beta$ . Al mismo tiempo la fase  $\beta$  es dividida en metaestable y estable [38]. A su vez Duerig & Williams (1984) hacen una clasificación más específica de la fase  $\beta$ , donde esta fase es dividida en aleaciones  $\beta$  magras (lean) y aleaciones  $\beta$  ricas (rich) [39].

### **3.1.2.1 Aleaciones tipo $\alpha$ .**

El Ti Cp y las aleaciones de Ti con elementos estabilizadores de la fase  $\alpha$  presentan una estructura tipo hcp a temperaturas ordinarias, por lo tanto son clasificadas como aleaciones tipo  $\alpha$ . Contienen elementos estabilizadores de tal fase y otros considerados como neutros. Estas aleaciones muestran alta resistencia mecánica, buena tenacidad, elevada dureza, termofluencia, soldabilidad y adecuada resistencia a la corrosión [43]. Su característica principal es que presentan una muy baja respuesta a los tratamientos térmicos, por lo tanto las únicas maneras de endurecerlas es por solución sólida o trabajo en frío. Sus principales aplicaciones están en la industria aeronáutica.

### **3.1.2.2 Aleaciones tipo $\alpha+\beta$ .**

Este tipo de aleaciones se caracterizan por la capacidad de transformar martensíticamente tras rápidos enfriamientos desde la zona de estabilidad de la fase  $\beta$  hasta temperatura ambiente. Presentan contenidos de elementos estabilizadores de la fase  $\beta$  en porcentajes de 4-6%wt, llegando a una fracción en volumen de fase  $\beta$  que pueden oscilar desde un 5% hasta un 40% a temperatura ambiente; por lo tanto exhiben una combinación de estructura  $\alpha$  y  $\beta$  [44]. Muestran buena respuesta a los tratamientos térmicos, cualidad que es aprovechada para ajustar la microestructura mediante el control de la precipitación de fases; por tal motivo presenta una gran variedad de microestructuras con diferentes propiedades mecánicas. Tienen como característica buena formabilidad, alta resistencia mecánica a

temperatura ambiente y moderada resistencia mecánica a elevadas temperaturas. Las buenas propiedades de estas aleaciones se deben al efecto combinado de la alta resistencia de la fase  $\alpha$  con la buena ductilidad de la fase  $\beta$  [45]. La aleación más representativa de este tipo de aleaciones corresponde a la Ti-6Al-4V.

### **3.1.2.3 Aleaciones $\beta$ metaestables.**

Estas aleaciones son consideradas metaestables porque se encuentra localizadas en la región de equilibrio  $\alpha+\beta$ . Se caracterizan por no presentar transformación martensítica cuando son sometidas a altas velocidades de enfriamiento, por tal motivo la fase  $\beta$  puede ser completamente retenida a temperatura ambiente; que es lo que les da el nombre de aleaciones  $\beta$  metaestables. Presentan un contenido de elementos estabilizantes de la fase  $\beta$  entre 10-15% wt, lo que les permite alcanzar volúmenes de fase  $\beta$  superiores a 50% [44]. Al igual que las aleaciones tipo  $\alpha+\beta$  es susceptible a la aplicación de tratamientos térmicos, por lo tanto suelen ser tratadas térmicamente posterior a simples tratamientos de solubilización; ya que generalmente presentan baja resistencia.

### **3.1.2.4 Aleaciones tipo $\beta$ .**

Las aleaciones de Ti tipo  $\beta$  generalmente contienen altos contenidos de elementos conocidos como metales de transición, en una composición cercana al 30% wt [46]. Con el aumento de los elementos estabilizantes de la fase  $\beta$ , la temperatura  $M_s$  es reducida, llegando a un punto en el que la cantidad de elementos  $\beta$  es tan alta que la temperatura  $M_s$  queda por debajo de la temperatura ambiente. Estas aleaciones presentan como característica gran formabilidad, baja resistencia a elevadas temperaturas y presentan una transición de fractura tipo dúctil frágil. Una desventaja es que no muestran respuesta a los tratamientos térmicos. Básicamente la diferencia entre las aleaciones  $\beta$  y  $\beta$  metaestables radica en que en las primeras la temperatura  $\beta$  transus está por debajo de la temperatura ambiente, sin tener respuesta ante tratamientos térmicos, mientras que en las aleaciones metaestables la fase  $\beta$  se forma sólo después de solidificación bajo condiciones fuera de equilibrio; sin embargo esta última si tiene la capacidad de descomponer en otras fases después de un tratamiento térmico o trabajado mecánico [47].

### 3.1.2.5 Fases metaestables en aleaciones de Ti.

Además del efecto sinérgico de la influencia de los elementos de aleación, la presión y la temperatura existen otros factores que pueden dar origen a la formación no sólo de fases estables, sino también a fases metaestables.

El Ti Cp existe en dos formas alotrópicas formadas bajo condiciones de estabilidad, pero después de haber sido aleado y bajo tratamientos térmicos como: recocido, solubilización, templado o envejecido artificial la fase  $\beta$  puede transformarse en  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  u  $\omega$  [48].

Las fases  $\alpha'$  y  $\alpha''$  son llamadas fases martensíticas;  $\alpha'$  presenta una estructura hcp, mientras que la fase  $\alpha''$  presenta una estructura ortorrómbica [49]. Ambas son formadas durante procesos que involucran altas velocidades de extracción de calor, partiendo desde temperaturas superiores a las de formación de  $\beta$ . Para el caso de la fase  $\alpha''$  ésta también puede ser formada por la aplicación de esfuerzos, por tal motivo se dice que la transformación puede ser inducida por esfuerzo o deformación.

En específico la fase  $\alpha''$  es deseable porque es la que permite que los materiales presenten el efecto de memoria de forma. La formación de esta fase se da en aleaciones con altas concentraciones de elementos aleantes estabilizadores de la fase  $\beta$ . Algunos autores suelen considerar que su estructura corresponde a una hexagonal distorsionada, con la misma composición que la estructura hexagonal  $\alpha'$ , pero un parámetro de red diferente que se encuentra en transición entre la estructura  $\beta$  y la  $\alpha'$  [50, 39].

### 3.1.2.6 Fase $\omega$ .

Otra fase metaestable que es común encontrar en las aleaciones de Ti es la denominada fase  $\omega$ , formada durante la transición de fase  $\beta \rightarrow \alpha$ . De las tres posibles fases metaestables formadas en las aleaciones de Ti, la fase  $\omega$  es indeseable por el hecho de que aunque produce un aumento en las propiedades mecánicas de la aleación, también vuelve el material muy frágil, impidiendo que éste tenga una aplicación práctica.

Detectar la aparición de la fase  $\omega$  es relativamente difícil, ya que dado la cantidad y tamaño de sus precipitados es difícil identificarla mediante procedimientos de DRX, MO e incluso MEB.

### **1.2.2.9 Separación de la fase $\beta$**

La separación de fases ocurre en aleaciones ricas en elementos  $\beta$ , dando origen a  $\beta \rightarrow \beta_r + \beta'$ , donde  $\beta_r$  es una solución rica en elementos  $\beta$  ( $\beta$  rich) y  $\beta'$  es designada como una solución magra (lean) [39, 51]. Ambas regiones tiene la misma estructura cristalina, pero diferentes parámetros de red debido a sus diferencias en la composición [45].

Las aleaciones soluto magras tienen la capacidad de endurecerse rápidamente por efecto de tratamientos térmicos. Por tal motivo no son adecuadas para tratamientos de solubilización, templado o envejecido artificial. El envejecimiento de cualquier aleación  $\beta$  magra (lean) lleva a la precipitación de la fase  $\omega$  isotérmica. Durante procesos de templado la fase  $\beta$  magra (lean) descomponen en dos fases,  $\omega$  y  $\alpha''$ .

Las aleaciones tipo  $\beta$  ricas son diferentes a las aleaciones tipo  $\beta$  lean. La primera diferencia es que estas no forman la fase  $\omega$  atérmica durante el enfriamiento. Una segunda diferencia es que para formar la fase  $\alpha$  durante procesos de envejecido se requieren mayores tiempos de tratamiento.

### **2.2.3 Elementos de aleación.**

Las propiedades mecánicas de la aleación están estrechamente relacionadas a la composición química, microestructura, proceso de fabricación y tratamiento térmico [52]. Sin embargo la adición de elementos aleantes no sólo tiene efecto sobre las propiedades mecánicas del material, ya que la mayoría de ellos también produce alguna variación sobre la temperatura de transición entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$  [48]. Atendiendo al resultado que los elementos pueden tener sobre la temperatura  $\beta$  transus, éstos pueden ser clasificados como:

1. Elementos estabilizadores de la fase  $\alpha$  (alfágenos).
2. Elementos estabilizadores de la fase  $\beta$  (betágenos).
3. Elementos neutros.

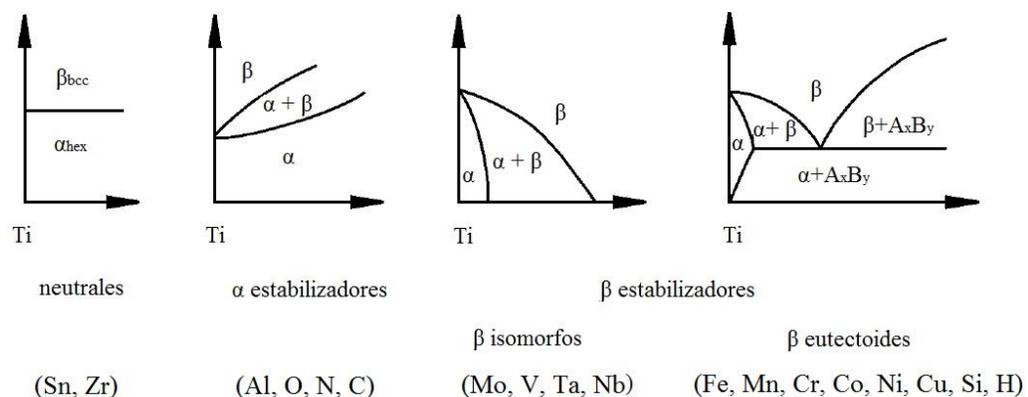
Los elementos  $\alpha$  extienden el campo de la fase  $\alpha$  hacia temperaturas más elevadas, mientras que los elementos estabilizadores de la fase  $\beta$  desplazan la temperatura de transición hacia rangos más bajas. Los elementos de mayor influencia sobre la estabilidad de la fase  $\alpha$  pueden ser sustitucionales como el aluminio o intersticiales como O, N y C, sin embargo el

Al es el elemento más ampliamente usado debido a su fuerte efecto aumentando la temperatura  $\beta$  transus y al efecto de endurecimiento por solución sólida que puede presentar gracias a su gran solubilidad ya sea en la fase  $\alpha$  o  $\beta$ .

Los elementos estabilizadores de la fase  $\beta$  son divididos en  $\beta$  isomorfos y  $\beta$  eutectoides debido al tipo de diagrama de fase que forman. Los  $\beta$  eutectoides tienen un comportamiento eutectoide con el Ti, e incluso en bajas fracciones de volumen tienden a formar compuestos intermetálicos. Algunos de estos elementos son: Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si e H. El efecto estabilizante de los elementos sobre la fase  $\beta$  aumenta en el orden: Ta, Nb, W, V, Mo, Cr, Ni, Mn, Co y Fe, siendo éste último el más fuerte estabilizador de  $\beta$  [50]. Además los elementos del tipo eutectoide como el Fe y el Cr son los más efectivos en producir efecto de endurecimiento por solución sólida en las aleaciones tipo  $\beta$  más que cualquier otro elemento isomorfo [39].

Por su parte los elementos considerados como neutros tienen mínima influencia sobre la temperatura de transición  $\beta$ -transus, donde se encuentran el Zr y el Sn debido a la baja o nula influencia sobre la temperatura  $\beta$  transus; por lo tanto no promueven estabilidad de alguna fase en específico. Debido a que presentan gran solubilidad tanto en la fase  $\alpha$  como en la  $\beta$ , son usados como elementos que retardan las velocidades de transformación y como agentes endurecedores por efecto de solución sólida [53].

El hecho de que un elemento tenga cierta preferencia a estabilizar una determinada fase, implica que su adición provocará un aumento o disminución de la temperatura de transición y tal comportamiento es claramente observado en los diagramas de fases (*Figura 2-4*).



*Figura 2-4. Influencia de los elementos de aleación sobre la temperatura  $\beta$  transus en los diagramas de fase binarios de las aleaciones de Ti. Modificado de [38].*

#### 2.2.4 Dependencia de estabilidad de fase con parámetros electrónicos.

La estabilidad de fases está basada en la competencia entre los valores de la energía libre de Gibbs, para las diferentes fases y sus variaciones con respecto a: la temperatura, la presión, la composición química de la aleación o parámetros como campos eléctricos, magnéticos o de esfuerzos. A su vez la energía libre de Gibbs puede ser calculada en función de los parámetros de entalpía (H) y entropía (S), donde un gran número de factores contribuyen a las variaciones de éstos.

La forma en que los átomos están acomodados dentro de la estructura, contribuye con los factores antes mencionados y estas contribuciones están relacionadas con las energías de interacción entre átomos vecinos cercanos o lejanos dentro de la estructura dada. Estas energías de interacción pueden tener varios orígenes, como: efectos de vibraciones de átomos, distribución de momentos magnéticos, configuraciones electrónicas o energías elásticas [50].

El entendimiento y la predicción de la estabilidad de fases con respecto al orden o desorden de átomos, haciendo uso de parámetros electrónicos constituyen un área de gran importancia para el desarrollo de aleaciones base Ti.

#### 2.2.5 Diagrama $B_o$ - $M_d$ .

Según la patente reportada por Yukawa & Morinaga [54], es posible predecir la estabilidad de las fases en aleaciones de Ti haciendo uso de los valores  $B_o$  y  $M_d$ . El valor  $B_o$  representa el orden de enlace, el cual es una medida de la fuerza del enlace entre el Ti y el elemento aleante. El valor  $M_d$  representa el nivel de energía del orbital d, el cual es una correlación de la electronegatividad y el radio metálico de los elementos.

Una vez obtenidos los valores  $B_o$  y  $M_d$ , éstos son utilizados para determinar el efecto de la adición de los diferentes elementos sobre la estabilidad de fases. Con base a ello se pueden localizar en un eje coordinado denominado diagrama  $\overline{B_o}-\overline{M_d}$  (Figura 2-5b) el tipo de fase que presentará el material con respecto a los elementos de aleación. Valores  $B_o$  y  $M_d$  (Tabla 2-3) para algunos elementos aleantes han sido reportados por Abdel-Hady et al. (2006) [55].

Tabla 2-3. Lista de valores  $Bo$  y  $Md$  para varios elementos de aleación de Ti [55].

3d	$Bo$	$Md$ (eV)	4d	$Bo$	$Md$ (eV)	5d	$Bo$	$Md$ (eV)	Otros	$Bo$	$Md$ (eV)
Ti	2.790	2.447	Zr	3.086	2.934	Hf	3.110	2.975	Al	2.426	2.200
V	2.805	1.872	Nb	3.099	2.424	Ta	3.144	2.531	Si	2.561	2.200
Cr	2.779	1.478	Mo	3.063	1.961	W	3.125	2.072	Sn	2.283	2.100
Mn	2.723	1.194	Te	3.026	1.294	Re	3.061	1.490			
Fe	2.651	0.969	Ru	2.704	0.859	Os	2.98	1.018			
Co	2.529	0.807	Rh	2.736	0.561	Ir	3.168	0.677			
Ni	2.412	0.724	Pd	2.208	0.347	Pt	2.252	0.146			
Cu	2.114	0.567	Ag	2.094	0.196	Au	1.953	0.258			

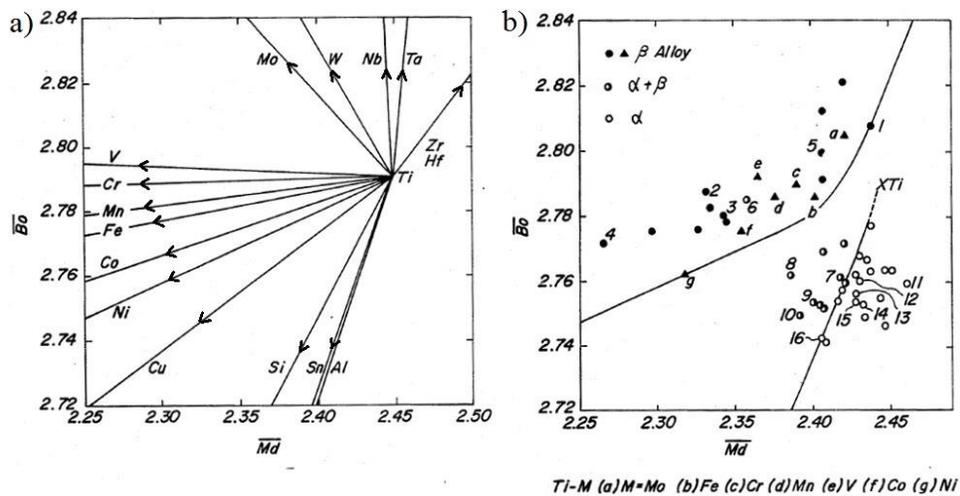


Figura 2-5. a) Efecto de los elementos de aleación sobre la estabilidad de fase. b) diagrama  $Bo$ - $Md$  (parte derecha) mostrando tres zonas referentes a las fase  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\alpha+\beta$  [54].

El valor promedio de los valores  $Bo$  y  $Md$  de cualquier aleación puede ser calculado, por la ecuación desarrollada por Yukawa & Morinaga (1989):

$$\overline{Md} = \sum X_i (Md)_i \quad \text{Ec. (1)}$$

$$\overline{Bo} = \sum X_i (Bo)_i \quad \text{Ec. (2)}$$

Donde  $\overline{Md}$  y  $\overline{Bo}$  representan los valores promedio del nivel de energía del nivel d y el orden de enlace entre el metal base y el elemento aleante respectivamente, X representa la fracción atómica del elemento aleante  $i$ ,  $(Md)_i$  y  $(Bo)_i$  son los valores  $Md$  y  $Bo$  para cada

elemento. Posterior a calcular estos parámetros, se localizan los valores en el diagrama  $\overline{Bo} - \overline{Md}$  donde representan la ordenada al origen y la abscisa respectivamente.

Abdel-Hady et al. (2006) han realizado estudios que permitieron ampliar el primer diagrama  $\overline{Bo} - \overline{Md}$  proponiendo que:

- El diagrama  $\overline{Bo} - \overline{Md}$  permite predecir las fases, que estarán presentes en función del tipo y la cantidad de elementos aleantes.
- Genera una idea aproximada del valor del módulo de elasticidad.
- Permite identificar el modo de deformación que presentará la aleación.

### **2.2.6 Cantidad de molibdeno equivalente ( $Mo_{eq}$ ).**

La cantidad de molibdeno equivalente ( $Mo_{eq}$ ) es otro parámetro que permite, tener una idea de la estabilidad de fase con base al tipo de elementos de aleación utilizados y su composición en %wt; para ello se utiliza la ecuación descrita por Banerjee et al. (2007) [50].

$$Mo_{eq} = Mo + 0.2Ta + 0.28Nb + 0.4W + 0.67V + 1.25Cr + 1.25Ni + 1.7Mn + 1.7Co + 2.5Fe \text{ \%wt} \quad \text{Ec. (3)}$$

La predicción de las posibles fases, se hace comparando el valor de  $Mo_{eq}$  con las estructuras presentadas por aleaciones binarias Ti-Mo.

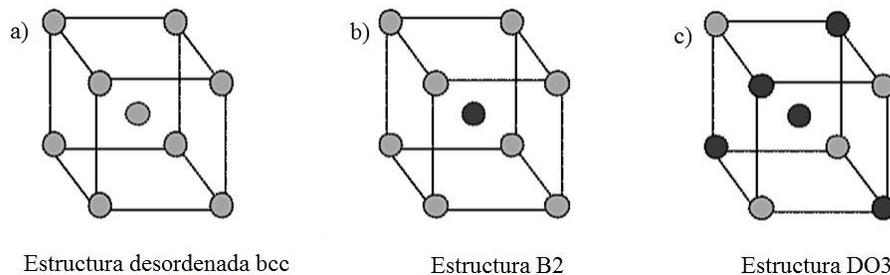
## 2.3 Aleaciones con memoria de forma (AMF).

Se llama AMF a aquellas que presentan una transformación martensítica termoelástica. Éste comportamiento puede estar presente en dos modalidades distintas, identificadas como efecto de memoria de forma (EMF) y superelasticidad (SE).

En las AMF se llama martensita a las fases  $\alpha'$  y  $\alpha''$ , derivadas de una transición incompleta hacia  $\alpha$ . La fase  $\alpha'$  corresponde a una estructura hexagonal, mientras que  $\alpha''$  puede presentar una estructura tetragonal, ortorrómbica o monoclinica [56]. En específico la fase  $\alpha''$  es deseable porque es la que permite que los materiales presenten EMF [57, 58].

La transformación de  $\alpha''$  puede ser inducida térmicamente o por un esfuerzo, y generalmente su aparición se da en forma de maclas dentro de la fase austenítica, donde cada macla formada puede tener una diferente orientación, llamada variante. El crecimiento de las variantes de martensita se detiene cuando alcanzan obstáculos tales como: defectos internos de la estructura, fronteras de granos u otra variante de crecimiento de martensita, pero continúa por el crecimiento de otras variantes. La transformación es completamente reversible, lo que permite que la fase matriz y la fase martensita siempre guarden la correspondencia entre átomos. Fenómeno característico de las transformaciones adifuncionales.

Las AMF presentan como característica una estructura ordenada (*Figura 2-6b*), es decir los átomos siempre ocupan lugares específicos dentro de la red cristalina. Generalmente el tipo de estructura que presentan, está basada en una tipo bcc con un ordenamiento tipo B2 o en algunos casos una más compleja conocida como DO<sub>3</sub> [59].

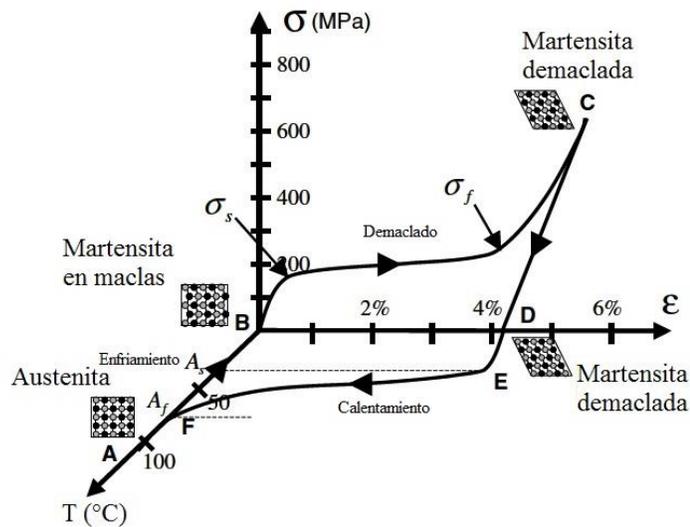


*Figura 2-6. La figura a) muestra una estructura bcc desordenada. La figura b) corresponde a una estructura ordenada bcc B2 encontrada generalmente en las AMF. La figura c) muestra una estructura de mayor orden llamada DO<sub>3</sub> [59].*

### 2.3.1 Efecto de memoria de forma (EMF).

El efecto de que un material puede recuperar su forma original por la acción de un aumento de temperatura, después de haber sido deformado por la aplicación de un esfuerzo externo es conocido como EMF.

Este comportamiento es presentado cuando el material se encuentra en fase martensítica  $\alpha''$ . En el momento en que el material es calentado hasta una temperatura por encima de la de inicio de formación de austenita ( $A_s$ ), éste recuperará su forma original al sufrir una retransformación hacia la fase matriz. La *Figura 2-7* permite comprender mejor como se da el proceso antes mencionado. Iniciando en la fase matriz en el punto A, el material en austenita y un estado libre de esfuerzos es sometido a un proceso de enfriamiento que permita alcanzar las temperaturas de inicio de formación de martensita en maclas (punto B).



*Figura 2-7. Representación esquemática en el diagrama esfuerzo-deformación-temperatura del efecto de memoria de forma típico de una aleación NiTi. Modificado de [56].*

Cuando la martensita en maclas es sometida a un esfuerzo que excede el valor  $\sigma_s$  (esfuerzo de inicio del proceso de demaclado), es iniciado un proceso de reorientación, que provoca el crecimiento de una determinada orientación de variantes de martensita a expensas de la disminución de otras variantes. El valor del esfuerzo necesario para causar la reorientación de las variantes de martensita, es mucho más bajo que el necesario para producir deformación por deslizamiento [56]. El proceso anterior de demaclado es completado

cuando se llega al esfuerzo  $\sigma_f$  (esfuerzo en el cual el proceso de demaclado ha terminado), donde comienza una etapa de deformación elástica de la martensita hasta llegar al punto C.

Cuando el material es descargado comienza un proceso de recuperación elástica de la martensita demaclado hasta el punto D, el cual no involucra retransformación a martensita en maclas, ya que la martensita demaclado es retenida. Posterior a esto el material es sometido a un proceso de calentamiento, donde al alcanzar la temperatura  $A_s$  (punto E) comienza un proceso de retransformación de fase que culmina en  $A_f$  (punto A). Lo anterior implica que en ausencia del esfuerzo externo el material recupera la forma original que tenía al inicio del proceso.

### 2.3.2 Superelasticidad (SE).

El comportamiento de SE es observado en AMF que presentan estabilidad de la fase austenítica a temperatura ambiente y que son mecánicamente deformados. Este mecanismo está asociado con la formación de martensita inducida por tensión (MIT), caracteriza por tener la capacidad de presentar una gran deformación. Si el material se encuentra en fase austenítica y es sometido a un esfuerzo externo, éste originará una transición hacia martensita  $\alpha''$ . Este comportamiento es esquematizado en la *Figura 2-7*, donde los valores del esfuerzo a los cuales inicia y termina la transformación martensítica son identificados como  $\sigma^{Ms}$  y  $\sigma^{Mf}$  respectivamente.

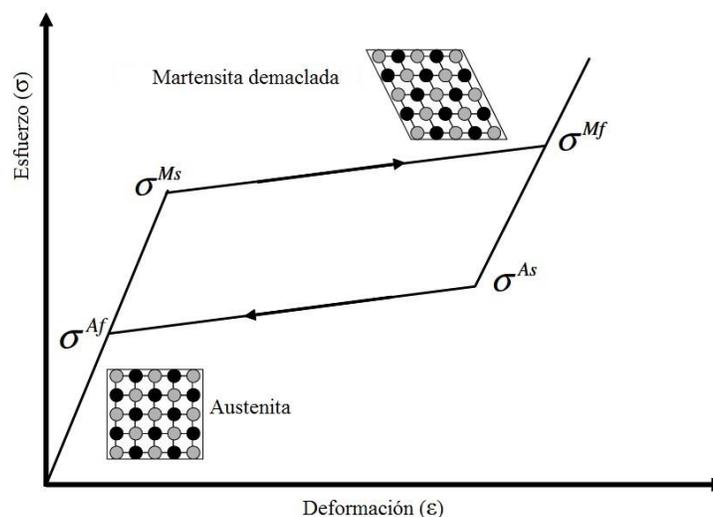


Figura 2-8. Representación esquemática del comportamiento SE. Modificado de [56].

Durante el proceso de descarga los valores  $\sigma^{As}$  y  $\sigma^{Af}$  denotan el esfuerzo al cual se da inicio y termina la retransformación de fase hacia austenita. El hecho de aplicar un esfuerzo es que éste actúa como un sustituto de la fuerza termodinámica que impulsa la transformación durante el enfriamiento, sólo que en este caso la temperatura se mantiene constante. La clave para que se presente este efecto es que a temperatura ambiente el material de trabajo presente como fase estable la austenita, por lo que una vez que el esfuerzo que provocó la transición hacia la fase martensítica es retirado, la martensita no será estable a esa temperatura, retransformando hacia la fase matriz.

## 2.4 Corrosión de materiales metálicos.

El término corrosión es definido como el desgaste que sufre un material a consecuencia de una reacción electroquímica con su medio ambiente, proceso generalmente aplicado sólo a materiales metálicos. El efecto de la corrosión trae consigo la pérdida de masa y degradación de las propiedades del material.

La corrosión electroquímica involucra un flujo de electrones entre un metal y el electrolito en el cual se encuentra inmerso. Formándose de esta manera una pila electroquímica, caracterizada porque en ella se llevan dos tipos de reacciones:

**Reacción anódica:** corresponde a un proceso de oxidación donde la superficie del metal es corroída. Lo anterior significa que el metal (M) pierde sus electrones de valencia y por lo tanto se convierte en un ion metálico que pasa a formar parte del electrolito.



**Reacción catódica:** durante esta reacción la superficie del metal no sufre ningún proceso de corrosión, y los electrones liberados en el ánodo son suministrados por algún otro material presente en el electrolito.

La cinética de corrosión de un material puede ser estudiada aplicando técnicas electroquímicas. En específico las pruebas potenciodinámicas son ampliamente utilizadas para medir la velocidad a la que un material es disuelto en un electrolito.

El procedimiento consiste en formar una pila galvánica con un electrodo de trabajo (pieza a estudiar), y un electrodo de referencia (generalmente Ag/AgCl). La intensidad de corriente que circula, se mide a través de un contra electrodo (metal noble o inerte) inmerso en un electrolito al cual se le aplica un potencial; (E) que se manipulará desde valores negativos (región catódica del material) hasta valores positivos, (región anódica del material) al mismo tiempo que los valores de corriente son registrados. Dado que esa corriente fluye en una determinada área de las muestras, se considera como densidad de corriente ( $i$ ).

Los valores de potencial y corriente son graficados dando como resultado una curva de polarización (Figura 2-9). Una curva de polarización es la representación gráfica de la relación que existe entre los valores de potencial y densidad corriente. De la curva de polarización es posible obtener los valores  $E_{corr}$ ,  $i_{corr}$  e  $i_{pas}$ .

$E_{corr}$  e  $i_{corr}$  corresponden a los valores de potencial y densidad de corriente a los cuales se presenta la transición de la zona catódica a la zona anódica, es decir donde inicia el proceso de corrosión. Por su parte  $i_{pas}$  corresponde a la densidad de corriente de pasivación.

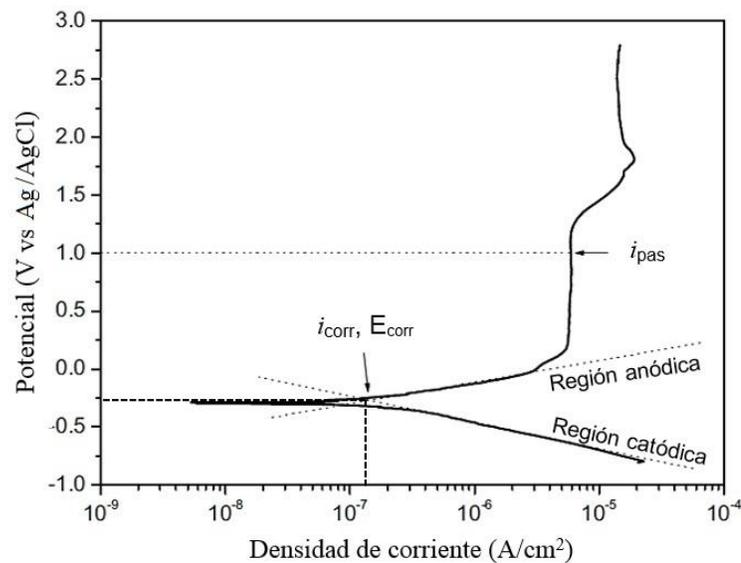


Figura 2-9. Curva de polarización donde se identifican los potenciales de corrosión ( $E_{corr}$ ), densidad de corrosión ( $i_{corr}$ ), densidad de pasivación ( $i_{pas}$ ) y la zona de transición de la región catódica a la anódica. Modificado de [60].

El término pasivación hace referencia a la formación de una capa de óxido de bajo espesor y de muy baja porosidad formada sobre la superficie del material, que prácticamente aísla

al metal del medio. Tal capa de óxido se mantiene estable en un rango de potenciales para los cuales la densidad de corriente sufre muy ligero cambio. Ese intervalo de potenciales define la zona de pasivación, donde la corrosión del metal es considerada como despreciable.

La velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ ) se puede medir de forma indirecta a partir del potencial y la densidad de corriente que circula por la pila, ya que existe una relación directa entre ambos. Una vez identificado el parámetro  $i_{corr}$  es posible determinar la velocidad de corrosión (mm/año) del material mediante la expresión:

$$V_{corr} = K \frac{i_{corr}}{\rho} PE \quad \text{Ec. ( 4)}$$

$K$  = constante de velocidad de corrosión ( $3.27 \times 10^{-3}$  mm g/ $\mu$ A cm año)

$i_{corr}$  = densidad de corriente de corrosión ( $\mu$ A/cm<sup>2</sup>)

$\rho$  = densidad del material (g/cm<sup>3</sup>)

PE = Peso equivalente del material

A su vez el peso equivalente de una aleación es:

$$PE = \frac{1}{\sum \frac{ni fi}{PAi}} \quad \text{Ec. ( 5)}$$

$ni$  = electrones de valencia del elemento  $i$

$fi$  = fracción en masa del elemento  $i$

PA = peso atómico del elemento  $i$

## 2.5 Estado del arte.

Diversos procedimientos han sido empleados para la elaboración de dispositivos ortopédicos de implantología usando aleaciones base Ti, siendo los más comunes metalurgia de polvos [7, 61] y procesos de fundición [62, 63]. Recientemente el uso de Ti esponja ha ganado gran interés debido a la buena fijación que presenta la unión implante-hueso dada la alta porosidad que presenta el material, no obstante aunque éstos presentan bajos módulos de elasticidad que permite que más carga sea transferida al hueso por parte del implante limitando el apantallamiento de tensiones, estos materiales presentan como desventaja que los implantes fabricados por estos procedimientos soportan menores esfuerzos que los implantes de Ti sólido [64].

Adicionalmente el uso de recubrimientos porosos con materiales cerámicos tales como cemento óseo a base de polimetilmetacrilato o hidroxiapatita (constituyente natural del hueso) sobre superficies metálicas es otra modalidad que ha sido ampliamente estudiada y que ha mostrado buenos resultados en referencia a la capacidad de oseointegración [65, 66, 67]. Sin embargo existen inconvenientes relacionados con el empleo de altas temperaturas durante el proceso de recubrimiento, como son: problemas al trabajar con materiales poliméricos o de superficies irregulares, afectaciones en la estabilidad de la estructura cristalina y formación de fases biodegradables, además de limitada adherencia de las capas con los sustratos metálicos en algunos casos.

De igual manera, la aplicación de técnicas electroquímicas para generar superficies porosas de óxido también han sido implementadas para mejorar las propiedades de adherencia de los implantes; aunque éstas últimas no han sido muy utilizadas [68, 69, 70].

A pesar de lo descrito anteriormente, diversos estudios han demostrado que biomateriales metálicos fabricados por procesos de fundición presentan buena capacidad de oseointegración; que los hace adecuados para la fabricación de implantes biomédicos. En específico uno de los materiales que presentan esta característica es el Ti, permitiendo mejorar significativamente el comportamiento del implante en aplicaciones de larga duración y por consiguiente disminuyendo los peligros de falla por aflojamiento [71].

La adición de elementos aleantes reportados con alta compatibilidad como Nb, Zr, Ta o Mo [3, 72] puede mejorar significativamente las propiedades mecánicas que muestra el material de manera individual (Tabla 2-4). Por ejemplo, la adición de Zr aparte de producir un considerable efecto de endurecimiento por solución sólida a partir de sólo un 4 %at [73], mejora la resistencia a la corrosión [74] y es un elemento altamente efectivo en suprimir la formación de la fase  $\omega$  [75]; la cual trata de evitarse a toda costa por causar fragilidad en el material.

Al mismo tiempo elementos como Ti, Nb o Zr presentan como cualidad la formación de una capa de óxido sobre su superficie, compuesta por  $TiO_2$ ,  $Nb_2O_5$  y  $ZrO_2$  [70, 60, 76]. Tal capa de óxido reduce la velocidad de corrosión del material favoreciendo su aplicación en ambientes químicamente agresivos.

Tabla 2-4. Algunas propiedades de los elementos en estado puro utilizados en la presente investigación [77].

	Elemento			
	Ti (Cp 1)	Nb	Zr	Fe
Estructura cristalina	$\alpha$ (hcp), $\beta$ (bcc)	$\beta$ (bcc)	$\alpha$ (hcp), $\beta$ (bcc)	$\alpha$ (bcc), $\gamma$ (fcc), $\delta$ (bcc)
T transición de fase	$\alpha \rightarrow \beta$ 882.5 °C		$\alpha \rightarrow \beta$ 862 ± 5 °C	$\alpha$ a $\gamma$ , 912 °C; $\gamma$ a $\delta$ , 1394 °C
Esfuerzo último	240 MPa [33]	585 MPa	330MPa	280MPa
Peso atómico	47.9	92.91	91.22	55.85
Densidad	4.507 g/cm <sup>3</sup>	8.57 g/cm <sup>3</sup>	6.574 g/cm <sup>3</sup>	7.870 g/cm <sup>3</sup>
Punto de fusión	1668 ± 10 °C	2468 °C	1852 ± 2 °C	1538 °C
Punto de evaporación	3260 °C	4927 °C	4377 °C	2870 °C
Dureza	180HV	160 HV	150HV	65 HV
Relación de Poisson (25 °C)	0.24	0.38	0.35	0.291
Módulo elástico	116 GPa [78]	103 GPa	99.2 GPa	208.2 GPa
Radio atómico	1.47 Å	1.47 Å	1.60 Å	1.28 Å

Por otra parte, se ha reportado la influencia del Nb como elemento que favorece el efecto de memoria de forma en el rango de 22-25 %at, porcentajes que permiten estabilizar la fase martensítica a temperatura ambiente. Para contenidos de 25-27 %at la estructura formada

corresponde a  $\beta$  metaestable, donde la aplicación de esfuerzos permite se presente el fenómeno de superelasticidad. Para porcentaje mayores a 28 %at no se encontró efecto de memoria de forma o comportamiento de superelasticidad a causa de la alta estabilidad de la fase  $\beta$ , provocado por los elevados contenidos de Nb [79].

Yang (2015) estudio el mecanismo de deformación en la aleación Ti-26Nb %at, reportando que en ella el efecto de los esfuerzos era originar martensita inducida por tensión producto de un mecanismo de deformación que no involucraba deslizamiento de planos [43]. Por lo tanto la deformación era completamente recuperable.

No obstante, la adición de altos contenidos de Nb induce la formación de la fase atómica  $\omega$  y en pequeñas concentraciones es considerado que no produce endurecimiento por solución sólida debido a la gran cantidad que debe agregarse para lograr un ligero aumento de la dureza del material [80, 81].

Dado que las tendencias actuales están dirigidas en el desarrollo de aleaciones de Ti tipo  $\beta$  por el hecho de que presentan buena combinación de propiedades, diversas aleaciones han sido desarrolladas, como Ti-Zr [80], Ti-Nb [82], Ti-Nb-Ta [83], Ti-Nb-Zr, reportando que ésta última presenta excelente biocompatibilidad, bajos módulos de elasticidad, buena resistencia mecánica, a la corrosión y efecto de memoria de forma [84, 73, 85].

Sin embargo el trabajar con materiales como Nb, Zr Ta o Ti presenta que son elementos de alto costo, que presentan diferencia en densidades, poseen alto punto de fusión y por lo tanto son difíciles de fundir de manera homogénea [48]. Por tal motivo las tendencias actuales están enfocadas en disminuir el uso de los elementos antes mencionados y utilizar elementos como Fe, Mn, Sn, Si y Cr con bajos puntos de fusión, que son biocompatibles, de mayor disponibilidad, menor costo y que producen mejora en las propiedades mecánicas de la aleación [22].

De entre ellos, el Fe es un buen candidato por ser un fuerte estabilizador de la fase  $\beta$  [86]. Li et al. (2011) señalan que la adición de Fe en la aleación Ti-Zr producía efecto de endurecimiento por solución sólida y comparado con el endurecimiento de los otros elementos probados (Nb, V, Cr, Mo), el Fe en un concentración de 3 %at producía la mayor

dureza de todas las aleaciones (394.6 HV) [80]; siendo en general un elemento que mejora la resistencia al desgaste y la dureza en aleaciones base Ti [87].

Investigaciones de Cui et al. (2009) reportaron el primer trabajo sobre la adición de Fe en la aleación Ti-Nb-Zr. En él se evaluó el efecto de los tratamientos térmicos sobre las propiedades mecánicas y la estabilidad de la fase  $\beta$ . Los resultados concluyeron que las muestras sometidas a un tratamiento de solubilización y un posterior templado en agua, estaban formadas por una combinación de fase  $\alpha''+\beta$  a temperatura ambiente. Al someterlas a un proceso de envejecimiento artificial, las muestras modificaban su microestructura de manera negativa; ya que esto daba origen a nucleación y crecimiento de precipitados de fase  $\alpha$  y en algunos casos precipitados de  $\omega$  se formaban en los bordes e interior del grano. Al someter las muestras a pruebas de tracción se encontró del análisis de fractura que los precipitados eran propensos a inducir fractura intergranular, teniendo efectos adversos en las propiedades de tensión del material; concluyendo que las mejores propiedades correspondían a la muestra que sólo habían sido sometida al tratamiento de solubilización; con un módulo de elasticidad de 58GPa, un esfuerzo a la fluencia de 780MPa y una elongación de fractura de 13%. Mientras que las muestras sometidas al proceso de envejecido artificial aumentaban su resistencia a la tracción y módulo de elasticidad al mismo tiempo que disminuían su ductilidad [88].

Posteriormente Jin et al. (2015) aplicaron un proceso para aumentar la dureza sobre la superficie de la aleación 75Ti-19Nb-5Zr-0.8Fe %at, creando deformación plástica por medio de impactos con bolas de acero. Los resultados concluyeron que el endurecimiento de la superficie, era causado por formación de nano cristales [89].

Sin embargo, en este momento aún no existe una investigación clara sobre el efecto de la adición de Fe sobre las propiedades mecánicas, la resistencia a la corrosión y el comportamiento biológico en la aleación Ti-Nb-Zr. Por tal razón, el objetivo de la presente investigación es esclarecer el efecto de la adición como elemento dopante del Fe sobre: la estructura cristalina, las propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y compatibilidad biológica de la aleación Ti-Nb-Zr.

### 3. CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

En esta sección se detallan las secuencias utilizadas para cumplir los objetivos de la presente investigación. En la primera etapa se propuso la composición química de las aleaciones, de acuerdo a investigaciones anteriores con la finalidad de optimizar la estequiometría en cuanto a propiedades mecánicas. Posterior al diseño y fundición de las aleaciones, éstas fueron sometidas a diferentes procesos de caracterización con el fin de evaluar el comportamiento mecánico, químico y biológico de las aleaciones Ti-Nb-Zr-Fe. Finalmente los resultados se compararon con referencias bibliográficas, referentes a aleaciones de Ti. El diagrama 1 resume los métodos seguidos durante el proceso experimental.

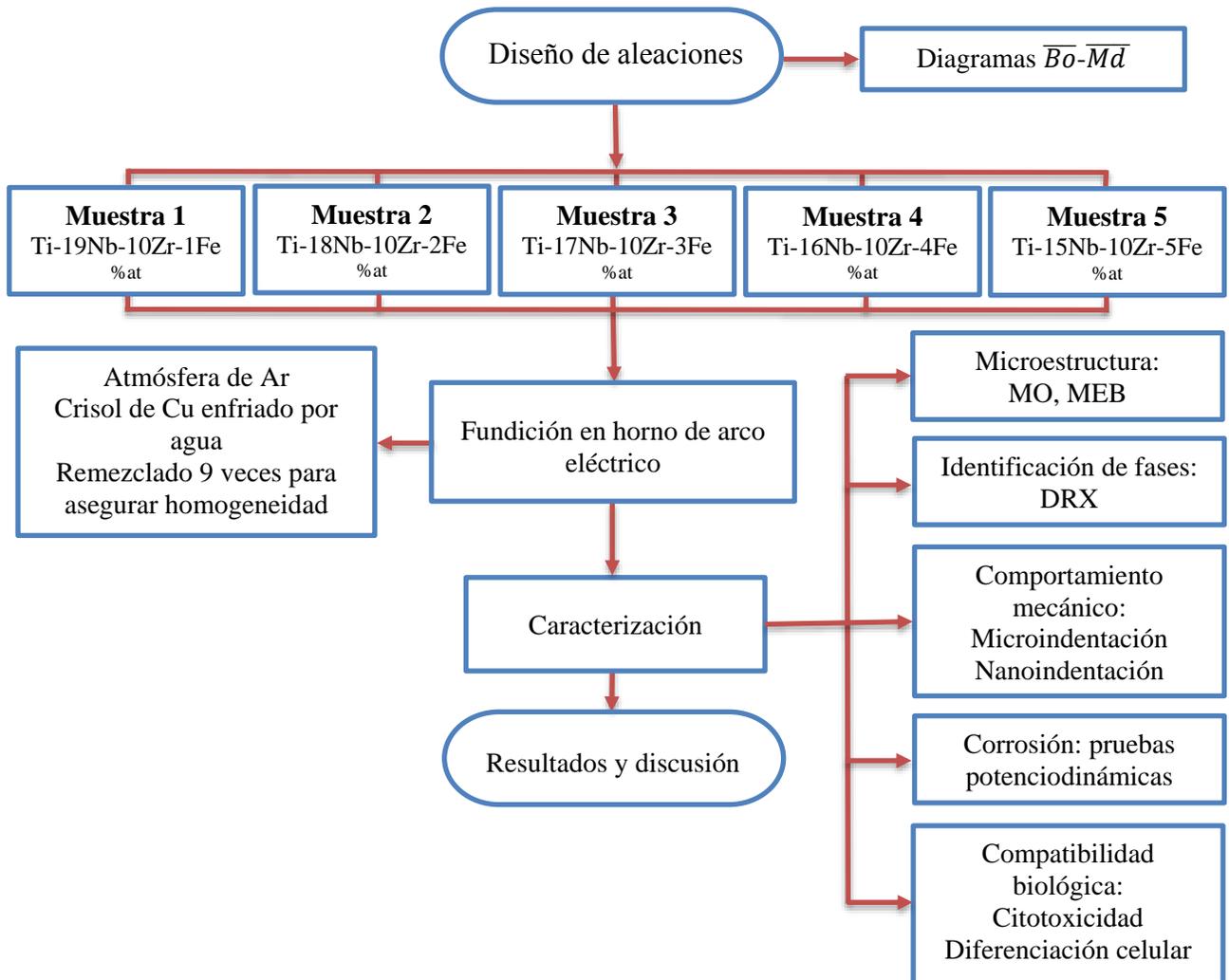


Diagrama 1. Procedimiento experimental.

### 3.1 Diseño de aleaciones.

La composición química de las aleaciones se determinó con base a porcentajes utilizados en otras investigaciones con el objetivo de minimizar la posibilidad de dar origen a precipitados de segundas fases indeseables y de obtener la mejor combinación de propiedades mecánicas [84, 73, 88].

Se propuso trabajar con la aleación Ti-Nb-Zr, en la cual se reemplazó el contenido de Nb al añadir Fe en la proporción de 1 %at, con el objetivo de obtener una aleación que presentara alta biocompatibilidad pero con una mejora en las propiedades mecánicas. Las aleaciones Ti-19Nb-10Zr-1Fe, Ti-18Nb-10Zr-2Fe, Ti-17Nb-10Zr-3Fe, Ti-16Nb-10Zr-4Fe, Ti-15Nb-10Zr-5Fe %at, de ahora en adelante identificadas como 1Fe, 2Fe, 3Fe, 4Fe y 5Fe respectivamente fueron fabricadas por medio de un proceso de fundición por arco eléctrico

Tabla 3-1. Lista de valores  $Bo$  y  $Md$  para los elementos Ti, Nb, Zr y Fe [55].

Elemento	$Bo$	$Md$ (eV)
Ti	2.790	2.447
Nb	3.099	2.424
Zr	3.086	2.934
Fe	2.651	0.969

Para predecir las posibles fases se usó como referencia la composición química de las aleaciones y el diagrama  $\overline{Bo} - \overline{Md}$ . Los valores  $\overline{Bo} - \overline{Md}$  para cada aleación fueron calculados haciendo uso de las ecuaciones 6 y 7 reportadas por Yukawa et al. [54]. Los valores  $Bo$  y  $Md$  (Tabla 3-1) de cada elemento aleante empleado fueron reportados por Abdel-Hady et al. [55].

$$\overline{Md} = \sum Xi(Md)i \quad \text{Ec. (6)}$$

$$\overline{Bo} = \sum Xi(Bo)i \quad \text{Ec. (7)}$$

En la *Figura 3-1* se identificaron teóricamente con puntos rojos las fases estables para cada aleación. Las aleaciones 1Fe, 2Fe y 3Fe se encuentran localizadas en la región  $\alpha+\beta$ , mientras que las aleaciones 4Fe y 5Fe se encuentran en la región  $\beta$ .

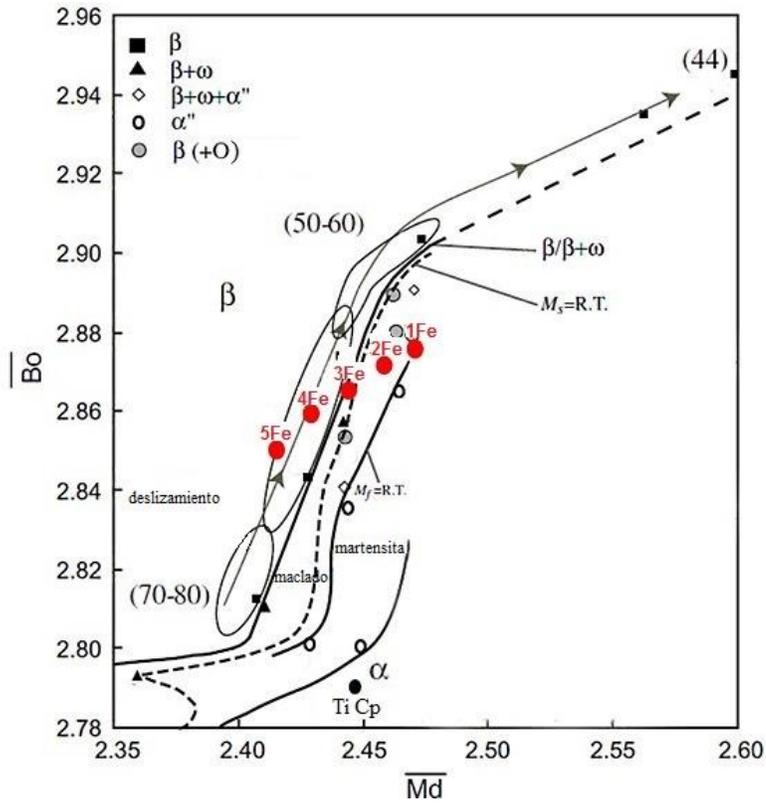


Figura 3-1. Diagrama  $\overline{Bo} - \overline{Md}$  en el que se identificaron las posibles fases que presentará cada aleación con base a la composición química de cada aleación. Modificado de [55].

## 3.2 Preparación de muestras.

### 3.2.1 Materias primas.

Las materias primas utilizadas fueron Ti y Zr en la modalidad de barra con una pureza superior al 99%. Nb y Fe de la marca ALDRICH Chemistry en polvo con tamaño de partícula menor a 45  $\mu\text{m}$  y pureza superior al 99.8% y 99% respectivamente fueron utilizados para preparar muestras con una masa de 20 g.

Con referencia a la composición atómica de cada aleación se calculó la cantidad de masa que se debía de añadir de cada elemento con base a la ecuación de relación de masa:

$$\%pesox = \frac{(\%at x)(PA x)}{(\%at x)(PA x) + (\%at y)(PA y) + \dots + (\%at n)(PA n)} \quad \text{Ec. (8)}$$

Donde:

$x, y, \dots, n$  representan los diferentes elementos aleantes.

PA es el peso atómico de cada elemento.

Posterior a determinar el % en peso de cada elemento y considerando que se deseaba obtener la cantidad de 20g de cada aleación se utilizó la ecuación Ec. (9) para calcular la cantidad necesaria en g de cada elemento de aleación (*Tabla 3-2*). Los elementos fueron pesados en una balanza OHAUS Pioneer PA214 la cual tiene una precisión de  $1 \times 10^{-4}$ g.

$$masa(x, y, \dots, n) = \frac{20(\text{gr}) \times \% \text{Peso}(x, y, \dots, n)}{100\%} \quad \text{Ec. (9)}$$

Dado que el arco eléctrico tiende a dispersar el material en polvo, los elementos que se encontraban en esta modalidad se compactaron con un dado de compactación de polvos y un tornillo de banco con el objetivo de obtener una pastilla en verde.

*Tabla 3-2. Composición química (%at) de las muestras que se prepararán y la cantidad de masa (g) de cada elemento.*

Aleación	Elemento (g)				Total (g)
	Ti	Nb	Zr	Fe	
Ti-19Nb-10Zr-1Fe	11.0147	5.8028	2.9988	0.1835	20
Ti-18Nb-10Zr-2Fe	11.0822	5.5311	3.0171	0.3694	20
Ti-17Nb-10Zr-3Fe	11.1506	5.2560	3.0358	0.5575	20
Ti-16Nb-10Zr-4Fe	11.2198	4.9775	3.0546	0.7479	20
Ti-15Nb-10Zr-5Fe	11.2898	4.6956	3.0737	0.9408	20

### 3.2.2 Proceso de fundición.

Las muestras se elaboraron por un proceso de fundición con horno de arco eléctrico (Arc Melt Furnace-Tri Arc MODEL TA-200) con un electrodo no consumible de W-Th al 2% y crisol de Cu enfriado por agua bajo una atmósfera de alta pureza de Ar.

La fuente de poder corresponde a una máquina Gold Star 452 con un rango de amperaje de 20-590 A, con potencia nominal de 450 A a 38 VCD y un ciclo de trabajo del 60%. El electrodo de la marca INFRA tiene como características  $\varnothing 2.4\text{mm}$  ( $\varnothing 3/32\text{in}$ ) y está conectado a la fuente de poder en la modalidad de polaridad directa (CDEN). Se probaron 2

configuraciones en el proceso de fundición, en las que se varió la corriente y el tiempo (Tabla 3-3) con el objetivo de determinar qué condiciones eran adecuadas para asegurar una correcta homogeneización de los elementos aleantes.

Tabla 3-3. Parámetros modificados para el proceso de fundición con el objetivo de asegurar una buena homogeneización de todos los elementos de aleación.

Corrida	Electrodo	Amperaje (A)	Tiempo (s)
1	W-Th (2%) Ø 2.4mm	450	30
2	W-Th (2%) Ø 2.4mm	250	90

El procedimiento de fundición consistió en obtener un botón de cada elemento de aleación para posteriormente juntarlos todos y obtener la aleación final (Figura 3-2). Cada aleación en estado final se giró y refundió 9 veces con el objetivo de asegurar completa homogeneización de los elementos aleantes.



Figura 3-2. Proceso de fundición a) materias primas para obtener un botón de cada elemento de aleación b), c) y d) proceso de solidificación en crisol de Cu enfriado por agua e) botón final de cada elemento de aleación y f) unión de los diferentes botones de cada el elemento para obtener la aleación final.

### 3.2.3 Seccionado de muestras.

Dada la dureza que presentan las aleaciones de Ti, los métodos convencionales de corte pueden ser algo inadecuados. En este caso se utilizó una máquina electroerosionadora de hilo de molibdeno (TITANIUM DK-7725e) para seccionar las muestras. Ya que la superficie expuesta al proceso de electroerosión es fundida y enfriada rápidamente, involucra una zona afectada térmicamente, con una profundidad aproximada de 50  $\mu\text{m}$  [90, 91], por lo tanto ésta es eliminada durante el proceso de desbaste.



Figura 3-3. Montaje de las muestras en máquina electroerosionadora para seccionarlas, obteniendo dos partes con un diámetro aproximado de 25mm y espesor de 4mm.

Los parámetros para máquina electroerosionadora fueron: velocidad de hilo alta,  $I_{\text{max}}=2$ ,  $P_{\text{ul\_on}}=10$ ,  $P_{\text{ratio}}=5$  y velocidad de avance 5. Lo anterior con referencia en el espesor del material a cortar y los parámetros especificados en el manual del equipo.

El tiempo de corte para cada pieza fue de 40min y el promedio de material perdido fue de 1.11g. El corte se realizó en el plano transversal de la muestra con respecto a la cara en contacto con el crisol. Se obtuvieron 2 partes con un peso aproximado de 9.5g cada una y un espesor de 4mm aproximadamente (Figura 3-3).

### 3.2.4 Preparación metalográfica.

Las muestras se encapsularon en resina epóxica para facilitar el proceso de desbaste. La preparación metalográfica de las muestras se realizó con base a la norma ASTM E 3-95 (Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens) con lijas de SiC hasta un

numero de grano 4000 para posteriormente emplear alúmina de 0.05 micras como pulido final. Durante todo el proceso se utilizó agua para refrigerar la zona desbastada. Finalmente las muestras se limpiaron con acetona en un baño ultrasónico, durante un tiempo de 480s para eliminar cualquier residuo del material de pulido.

Para revelar la microestructura y otro tipo de aspectos estructurales como inclusiones no metálicas, grietas o poros, las muestras son sometidas a un ataque químico. El ataque químico utilizado fue reactivo Kroll en una composición 2ml de ácido fluorhídrico (HF), 4ml ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) y 94ml H<sub>2</sub>O destilada. Un segundo ataque con una composición 50ml ácido clorhídrico (HCl) y 50ml H<sub>2</sub>O destilada fue utilizado para las muestras 4Fe y 5Fe.

Para el reactivo Kroll las superficie de la muestra fue frotada con un trozo de algodón empapado del reactivo en intervalos de tiempo de 5s con la finalidad de evitar un sobre ataque que impida una correcta visualización. Con la mezcla de ácido clorhídrico las muestras fueron inmersas en la solución en periodos de 3min. Posteriormente éstas era enjuagadas con agua, alcohol etílico y finalmente secadas con aire.

### **3.3 Análisis microestructural e identificación de fases.**

#### **3.3.1 Microscopía óptica (MO).**

Para observar la microestructura se utilizó MO (Union Versamet 3). Se obtuvieron imágenes a diferentes aumentos, con el objetivo de observar tanto el tamaño y forma de granos así como la morfología y distribución de segundas fases.

#### **3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).**

Para completar el análisis microestructural se realizó MEB (MIRA3 Tescan). Se trabajó en la modalidad de electrones secundarios, con el objetivo de obtener una imagen en la que pudieran ser visualizados a mayores aumentos los posibles precipitados de segundas fases, su morfología y composición química.

### **3.3.3 Análisis de composición por espectroscopía de energía dispersiva (EED).**

El equipo de MEB estaba equipado con una sonda de EED (BRUKER XFlash 6|30). Se utilizó en la modalidad de análisis elemental y mapeo, con el objetivo de determinar cualitativamente la composición química de las muestras y la distribución de los elementos de aleación.

### **3.3.4 Difracción de rayos X (DRX).**

Para identificar las fases presentes en el material se utilizó DRX empleado un difractómetro (BRUKER D8 ADVANCE) con longitud de onda de  $\text{Cu } \alpha_1$  (1.5406 Å), voltaje de 36 KV y una intensidad de 36mA. Se realizó un barrido continuo en el intervalo  $2\theta$  desde  $20^\circ$  hasta  $90^\circ$ , con un paso del goniómetro de  $0.02^\circ/\text{s}$ .

### **3.3.5 Simulación de estructura cristalina y patrones de difracción de rayos X.**

Dado que las AMF se caracterizan por presentar un acomodo atómico ya sea ordenado o semiordenado donde los átomos ocupan posiciones específicas de la estructura cristalina, es importante conocer qué posición ocupan los átomos de cada elemento dentro de la celda unitaria.

Para determinar las posibles posiciones atómicas ocupadas por los diferentes elementos de aleación se utilizó el programa CaRIne Crystallography v3.1. Empleando el mismo programa y con base a los reportes sobre las posibles estructuras cristalinas que pueden presentar las aleaciones de Ti, se simularon los patrones de difracción de rayos X con el objetivo de compararlos con los experimentales.

## **3.4 Caracterización de propiedades mecánicas.**

Dado que el tamaño de las muestras era demasiado pequeño, era imposible realizar ensayos mecánicos de tensión que permitieran evaluar el comportamiento mecánico. Por tal motivo se implementaron pruebas de microdureza Vickers para determinar la resistencia a la penetración y pruebas de nanoindentación instrumentada con el objetivo de medir de

manera indirecta el módulo de elasticidad del material, parámetro que es indispensable determinar en un biomaterial para aplicación ortopédica.

### 3.4.1 Microdureza.

Se utilizó un equipo SHIMADZU HMV-2T aplicando una carga de 300gr durante 15s con base a la norma ASTM E 384-99 (Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials). Con el objetivo de determinar la homogeneidad de las propiedades en toda la muestra, se realizaron 10 mediciones de las cuales se obtuvo un valor promedio.

### 3.4.2 Nanoindentación.

Pruebas de nanoindentación fueron realizadas con base a la norma ASTM E 2546 – 15. Para determinar las curvas carga-penetración se utilizó un equipo NANOVEA con un indentador tipo Berkovich y un ciclo de carga (*Figura 3-4*) a velocidad constante de 100mN/min hasta una carga máxima de 300mN, para posteriormente descargar a la misma velocidad. La velocidad de aproximación del nanoindentador fue de 2 $\mu$ m/min para evitar que éste impactara con la muestra pudiendo dañarse.

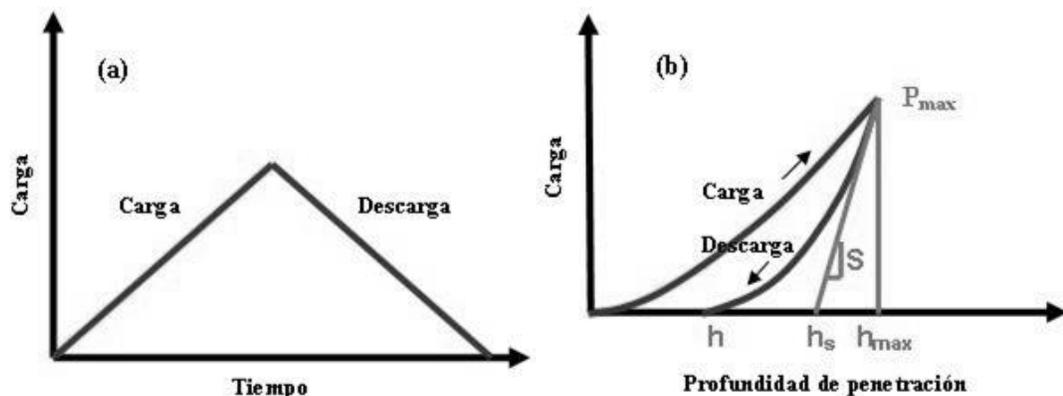


Figura 3-4. Representación esquemática de a) ciclo de carga y b) curvas carga-penetración.

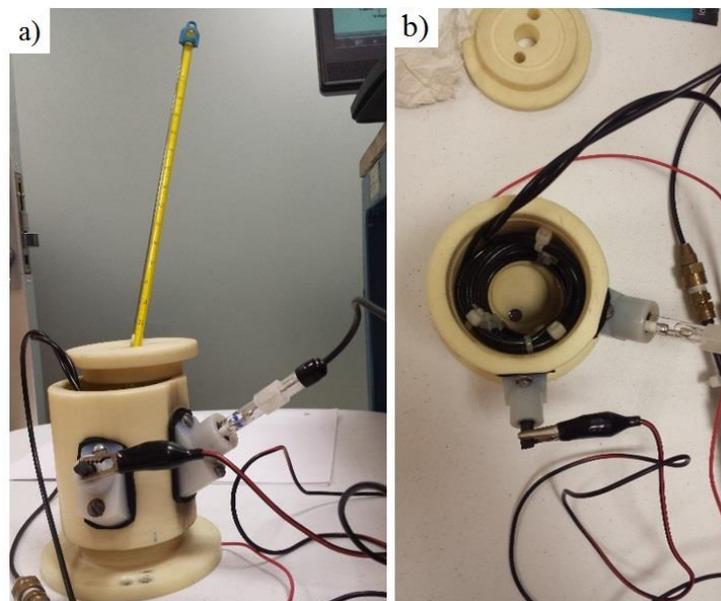
La obtención del módulo de elasticidad lo determina el equipo automáticamente utilizando el método Oliver y Pharr [92], el cual se basa en el tamaño de huella generado sobre la superficie del material.

Se prepararon muestras de cada aleación con un tamaño aproximado de 7x3x3mm las cuales tenían 2 superficies completamente paralelas. Éstas fueron pulidas con base al

procedimiento descrito en la sección de preparación metalográfica. Posteriormente fueron pegadas con resina sobre una superficie metálica rectificada, que permitiera mantenerlas fijas durante el proceso de aplicación de la carga.

### 3.5 Corrosión.

Pruebas electroquímicas de polarización potenciodinámica se desarrollaron con base a la norma ASTM G5-94 (Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and potentiodynamic Anodic Polarization Measurements) con un potenciostato/galvanostato (Gamry Instruments Reference 600). Se utilizó una celda electrolítica con tres electrodos (*Figura 3-5*); electrodo calomelanos (Ag/AgCl) como electrodo de referencia, contra electrodo de grafito y electrodo de trabajo (aleaciones Ti-Nb-Zr-Fe).



*Figura 3-5. Configuración de celda electrolítica a) Vista lateral donde se aprecia las conexiones de los electrodos de referencia y de grafito b) Vista superior donde se identifica el serpentín que mantiene una temperatura aproximada de 37°C y área de la muestra expuesta al fluido corporal simulado.*

Para ello muestras con un área de 0.38cm<sup>2</sup> fueron pulidas hasta acabado espejo, e inmersas en 25ml de fluido corporal simulado Kokubo con una composición iónica similar a la de fluidos humanos. Todas las pruebas se desarrollaron a una temperatura de 37±1°C con un pH de 7.4.

La velocidad de barrido fue de 1mV/s en el rango de -500mV hasta 2500mV, seleccionado por ser el intervalo donde se encuentra la transición de zona catódica-anódica del material y también por el hecho de que 300mV es el máximo potencial en aplicaciones prácticas (por ejemplo en el ambiente de la boca) [68].

### 3.6 Evaluación in vitro.

Con el objetivo de evaluar la compatibilidad de las muestras y evaluar los riesgos humanos que implica el uso de dispositivos de implantación, se realizarán pruebas con base a la norma ASTM F813-07 (Standard Practice for Direct Contact Cell Culture Evaluation of Materials for Medical Devices). Tal norma se enfoca en determinar de manera general los efectos de los dispositivos médicos sobre los tejidos humanos. La evaluación se realiza de manera cuantitativa midiendo la viabilidad celular cuando la muestra es inmersa en un cultivo celular.

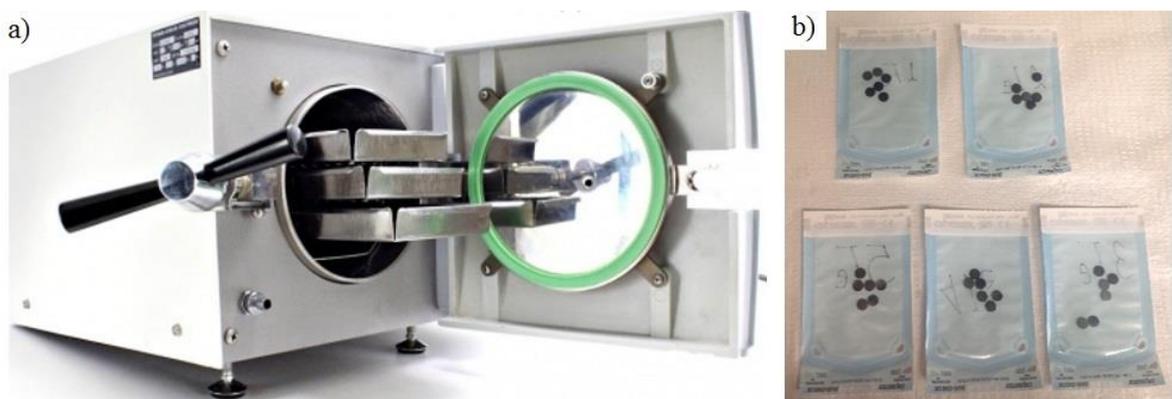


Figura 3-6. a) Equipo de esterilización b) discos de aleaciones Ti-Nb-Zr-Fe después de proceso de esterilización.

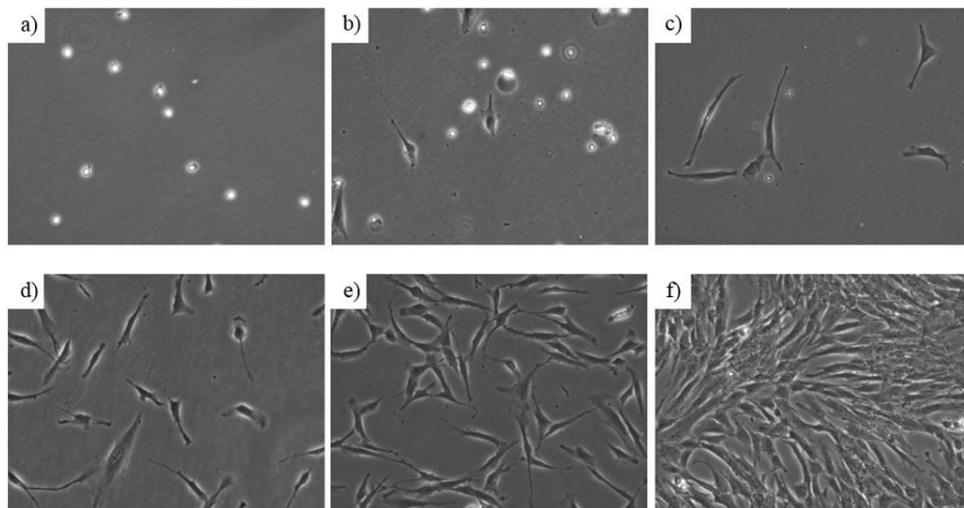
Discos de 1.1mm de espesor y 9mm en diámetro fueron cortados de cada aleación (n=6) con una máquina CNC de electroerosionado por hilo y pulidos hasta acabado espejo.

Para la evaluación in vitro los discos fueron limpiados en un baño ultrasónico con agua destilada por 15min para subsecuentemente ser limpiados por otros 15min en acetona grado industrial. Finalmente las muestras fueron esterilizadas en autoclave (Tuttnauer 1730 EK) con vapor a presión a una temperatura de 121°C por 20min (Figura 3-6). Antes de

esterilizar en autoclave las muestras se verificó que la temperatura a la cual se llega (121°C) no favoreciera la oxidación superficial del material.

### 3.6.1 Cultivos celulares.

Células madre de origen humano (HEPM Human Embryonic Palatal Mesenchymal), una línea precursora de células osteoblastos<sup>3</sup> fueron cultivadas en frascos de crecimiento (T150 Flasks Thermo Scientific™) con 15ml de medio de cultivo DMEM (Dulbecco's modified Eagle medium)<sup>4</sup>, 1% PSA (Penicilina-Estreptomicina-Anfotericina)<sup>5</sup> y 10% de FBS (Suero Fetal Bovino)<sup>6</sup> y mantenidas en una incubadora a 37°C en atmósfera húmeda con 5% CO<sub>2</sub>.



*Figura 3-7. Reproducción de células HEPM en medio de cultivo de crecimiento por a) 0 días, b) 1 día y c) 3 días d) 4 días e) 5 días y f) 6 días hasta alcanzar la cantidad de células necesarias para sembrar en cada muestra.*

Después de alcanzar una confluencia de aproximadamente 80% las células fueron levantadas del frasco de cultivo con Trypsin 0.25% (HyClone™) y sembradas individualmente en una placa de cultivo celular de 48 pocillos (*Figura 3-8*) tratada para no adherencia de células a una densidad de  $1 \times 10^4$  células/pocillo (aproximadamente un 25% del área expuesta de la muestra para permitir la reproducción celular). Las células fueron

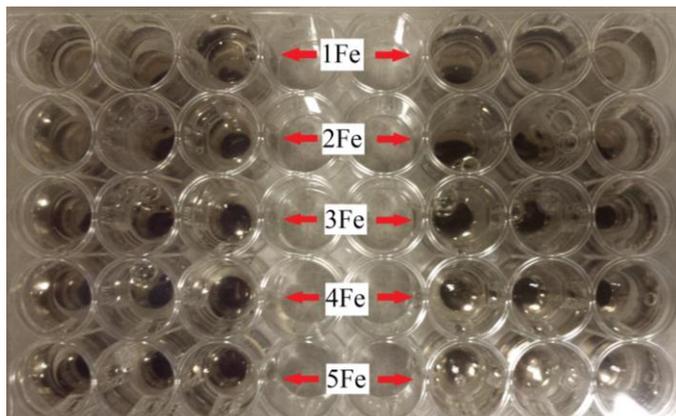
<sup>3</sup> Células encargadas de la formación de tejido óseo.

<sup>4</sup> Medio de cultivo estándar utilizado para crecimiento de cultivos celulares.

<sup>5</sup> Antibiótico y antimicótico utilizado en cultivos celulares para controlar contaminación bacterial y crecimiento de hongos.

<sup>6</sup> Solución utilizada para complementar los requerimientos en el crecimiento de cultivos celulares

mantenidas en una incubadora a 37°C en atmosfera húmeda con 5% CO<sub>2</sub> en medio de crecimiento suplementado con ácido ascórbico L (L-Ascorbic Acid), β-Glicerofosfato (Beta-Glicerofosfato) y Dexametasona (Dexamethasone)<sup>7</sup> para promover diferenciación osteogénica.



*Figura 3-8. Muestras inmersas en el plato de cultivo celular por un periodo de 7 días de incubación.*

El medio fue cambiado cada tercer día durante 7 días. Para todos los casos, células fueron sembradas en pocillos de poliestireno como controles positivos<sup>8</sup>. Todos los experimentos fueron llevados a cabo con n=6. Los valores de fluorescencia están expresados en unidades de fluorescencia relativa RFU (relative fluorescence units).

### **3.6.2 Viabilidad y proliferación celular.**

La viabilidad y proliferación celular fue monitoreada empleando el reactivo comercial alamarBlue® (Cell Viability Assay Thermo Fisher Scientific). Para los días 3, 5 y 7 la emisión de fluorescencia fue medida en un lector de micro platos (BioTek Synergy™ H4 Hybrid Multi-Mode Microplate Reader) a una longitud de onda de 590±35 nm después de 4 horas de incubación con el reactivo usando longitud de onda de excitación 530±25 nm.

---

<sup>7</sup> Compuestos adicionados al medio de crecimiento para inducir la diferenciación de células madre en osteoblastos.

<sup>8</sup> Componente de un experimento que contiene un elemento de efecto conocido utilizado en lugar del elemento que se desea ensayar, con el objetivo de asegurar que los resultados obtenidos son correctos.

### 3.6.3 Diferenciación celular.

#### *Actividad Fosfatasa Alcalina (ALP).*

Para los días 1, 3, 5 y 7 fue evaluada la diferenciación osteogénica con el medio extraído de los pocillos. Para ello se midió la actividad de la proteína Fosfatasa Alcalina<sup>9</sup> (Alkaline Phosphatase Detection Kit, Fluorescence, Sigma-Aldrich) por medio de fluorescencia a una longitud de onda de 440±40 nm usando longitud de onda de excitación 360±40 nm después de un periodo de incubación de 30 min.

#### *Expresión genética.*

La transcripción inversa de reacción en cadena de la polimerasa en tiempo real (real-time RT-PCR) fue usada para evaluar la diferenciación celular temprana y tardía después de 7 días de incubación. Para ello se identificó la expresión de genes relacionados a la formación de tejido óseo. Como marcadores osteogénicos<sup>10</sup> tempranos se utilizaron los genes Runx2, Osterix y Colágeno I. Como marcadores tardíos fueron usados los genes Osteopontin y Osteonectin. Como control positivo se utilizó el gen GAPDH presente en todas las células humanas, para de esta maneja asegurar que las condiciones de reacción eran las adecuadas.

Para la extracción del ARN se utilizó el reactivo TRIzol™ Reagent (Invitrogen) seguido por el kit para purificación RNeasy (Qiagen). La calidad y cuantificación del ARN fue determinada por espectrometría (BioTek Synergy™ H4 Multi-Mode Microplate Reader).

La transcripción de ARN hacia ADN complementario (cADN) fue realizada con el reactivo iScript™ Reverse Transcription Supermix for RT-qPCR (Bio-Rad) empleando ciclos térmicos (Bio-Rad T100™ Thermal Cycler) con las siguientes condiciones: 25°C/5min, 46°C/20min y 95°C/min para finalmente mantener el cADN a 4°C hasta su utilización.

Para el análisis cualitativo de reacción en cadena de la polimerasa en tiempo real se realizó una mezcla de 10 µl de colorante (SsoAdvanced™ Universal SYBR® Green Supermix), 3

---

<sup>9</sup> La producción de la proteína Fosfatasa Alcalina está asociada a la formación de tejido óseo y es considerada como un primer indicio hacia diferenciación osteogénica.

<sup>10</sup> Un marcador osteogénico o factor de transcripción corresponde a una secuencia genética característica de activar una función determinada en el cuerpo humano.

µl de la secuencia genética deseada de cada gen (Colágeno I, Runx2, Osterix, Osteopontin, Osteonectin y GAPDH), 3 µl de agua molecular (RNase-Free Water) y 1µl de cADN, dando un volumen total de reacción de 20 µl. Durante el proceso de amplificación y detección (Bio-Rad CFX96 Touch™ Deep Well Real-Time PCR Detection System) se utilizaron los siguientes ciclos térmicos: 95°C/30s para activación de polimerasa y denaturación<sup>11</sup> del ADN seguido de 39 cíclicos a 95°C/5s para continuar la denaturación y finalmente 60°C/15s para formación y crecimiento de doble hélice de ADN.

*Tabla 3-4. Secuencia genética utilizada en la transcripción inversa de reacción en cadena de la polimerasa en tiempo real [93, 94].*

<b>Gen</b>	<b>Primer</b>	<b>Secuencia</b>	<b>Referencia</b>	
Osteonectin	Forward	5'-GTACATCGCCCTGGATGAGT-3'	[94]	
	Reverse	3'-CGAAGGGGAGGGTTAAAGAG-5'		
Colágeno I	Forward	5'-CAAGAGTGGTGATCGTGGTG-3'		
	Reverse	3'-GCCTGTCTCACCCCTTGTC-5'		
GAPDH	Forward	5'-AGCCACATCGCTCAGACAC-3'		
	Reverse	3'-GCCCAATACGACCAAATCC-5'		
Runx2	Forward	5'-GTGCCTAGGCGCATTTC-3'		
	Reverse	3'-GCTCTTCTTACTGAGAGTGGAAGG-5'		
Osteopontin	Forward	5'-GAGGGCTTGGTTGTCAGC-3'		
	Reverse	3'-CAATTCTCATGGTAGTGAGTTTCC-5'		
Osterix	Forward	5'-CCCAGGCAACTCCTACTC-3'		[93]
	Reverse	3'-GGCTGGATTAAGGGGAGCAAA-5'		

El análisis estadístico fue desarrollado usando el software GraphPad Prism. Todos los datos están expresados como el promedio  $\pm$  desviación estándar y fueron evaluados utilizando análisis de varianza ANOVA. La significancia estadística fue determinada por el método múltiple de comparación Tukey para un nivel de significancia  $\alpha=0.05$ . El valor de  $P < 0.05$  es considerado estadísticamente significativo.

<sup>11</sup> Conversión de secuencias de ADN doble hebra a secuencias de hebra simple.

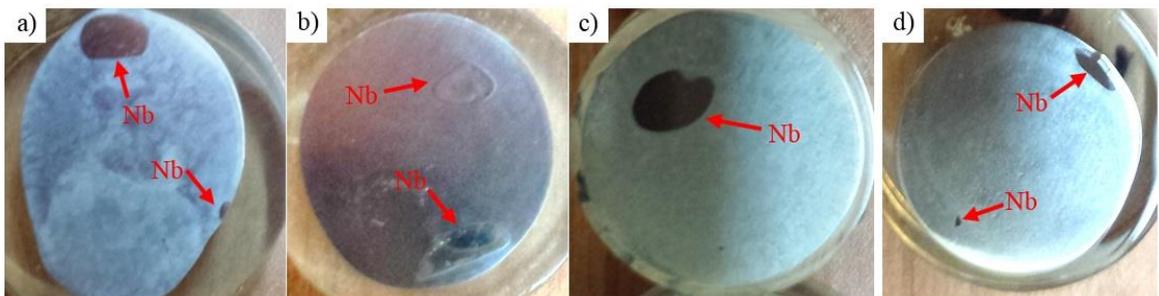
## 4. CAPÍTULO IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

### 4.1 Proceso de fundición.

El trabajar con elementos como Ti, Zr y Nb tiene como problemas que son elementos de alto punto de fusión. Adicionalmente, estos elementos se caracterizan porque al entrar en contacto con el O<sub>2</sub> reaccionan inmediatamente formando una capa de óxido superficial. Además, cuando se trabaja a altas temperaturas el O<sub>2</sub> no sólo se limita a formar una capa de óxido, sino que se introduce en la red cristalina y ocupa los espacios intersticiales; lo que provoca endurecimiento y fragilización del material.

La finalidad de usar un horno de arco eléctrico es que, éste permite alcanzar temperaturas de hasta 3800°C; por lo que es posible trabajar con elementos de aleación que tienen elevados puntos de fusión, como W (punto de fusión 3370°C) o Mo (punto de fusión 2600°C) [95]. Adicionalmente con este horno se puede trabajar en una atmósfera con un gas inerte, generalmente Ar; el cual no reacciona con el metal fundido y por lo tanto se evitan los problemas relacionados a fragilización del material por impurezas.

Con el objetivo de asegurar una buena homogeneización de los elementos de aleación se probaron dos parámetros en el proceso de fundición. Al trabajar con una corriente de 450A por un periodo de 30s se obtuvo una aleación homogénea en su exterior. Sin embargo al cortar la muestra se encontró que en su interior había un elemento sin disolver (*Figura 4-1*).



*Figura 4-1. Problemas de disolución del Nb utilizando como parámetros 450A y 30s para las muestras a) 1Fe, b) 2Fe, c) 3Fe y d) 4Fe.*

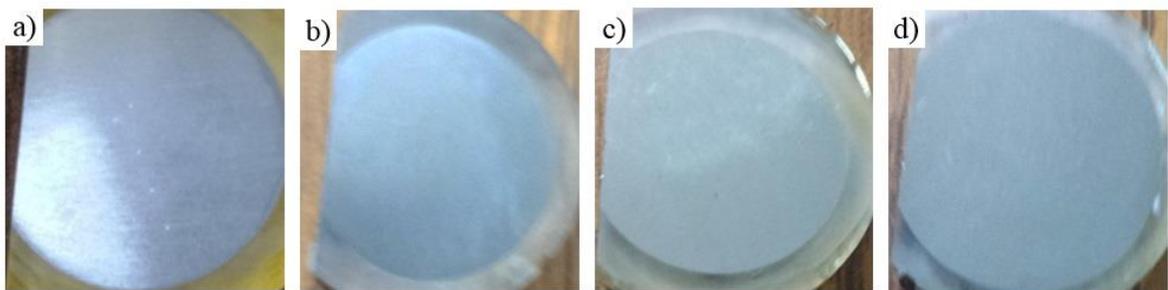
Ya que el Nb presenta el más alto punto de fusión con 2468°C es el elemento con mayor dificultad a disolverse, al poseer temperaturas de fusión superiores a las del Zr, Ti y Fe por 616 °C, 800 °C y 930 °C respectivamente.

Un factor limitante para incrementar la corriente es el electrodo empleado, en este caso W-Th 2%. Si se utilizan excesivas corrientes de trabajo por tiempos prolongados el electrodo puede sobrecalentarse, provocando que se erosione o incluso que alcance su punto de fusión, depositándose al material fundido y convirtiéndose en una impureza.

Generalmente en la configuración del equipo de potencia se trabaja con corriente directa con electrodo negativo (CDEN), donde los electrones fluyen del electrodo a la pieza de trabajo. El objetivo de utilizar la configuración de CDEN es porque aproximadamente el 70% del calor se genera en el ánodo (material de fundición) y el 30% en el cátodo (electrodo) [96].

La explicación a lo descrito anteriormente radica en que el electrodo en la modalidad CDEN aunque se calienta por el flujo de corriente, éste también se enfría por la evaporación de electrones sobre su superficie; mientras que la pieza de trabajo se calienta por el impacto de los electrones contra ella y por el flujo de la corriente.

La segunda combinación de parámetros utilizados fue una corriente de 250A por un periodo de 90s, dado que para el electrodo W-Th la corriente ideal de trabajo según el fabricante es de 250A. En la *Figura 4-2* no es posible identificar las partículas de Nb sin disolver. De esta manera se puede decir que para la aleación Ti-Nb-Zr-Fe aplicar una corriente de 250A por un periodo de 90s genera una buena distribución de los elementos aleantes.



*Figura 4-2. Parámetros de fundición de 250A por 90s encontrando que el Nb se disuelve de manera homogénea en la aleación. a) 1Fe b) 2Fe c) 3Fe y d) 4Fe.*

Para determinar que no existiera contaminación por parte del electrodo de trabajo o de cualquier otra fuente, se realizó análisis cualitativo de composición por EED dispersiva (Figura 4-3). Los resultados demuestran que no existe rastro de W, Th o cualquier otro tipo de elementos contaminantes. Lo que indica que el usar bajas corrientes eléctricas, en conjunto con tiempos de fusión entre 60 y 120s permite obtener buena homogenización sin causar sobrecalentamiento del electrodo o el crisol de Cu.

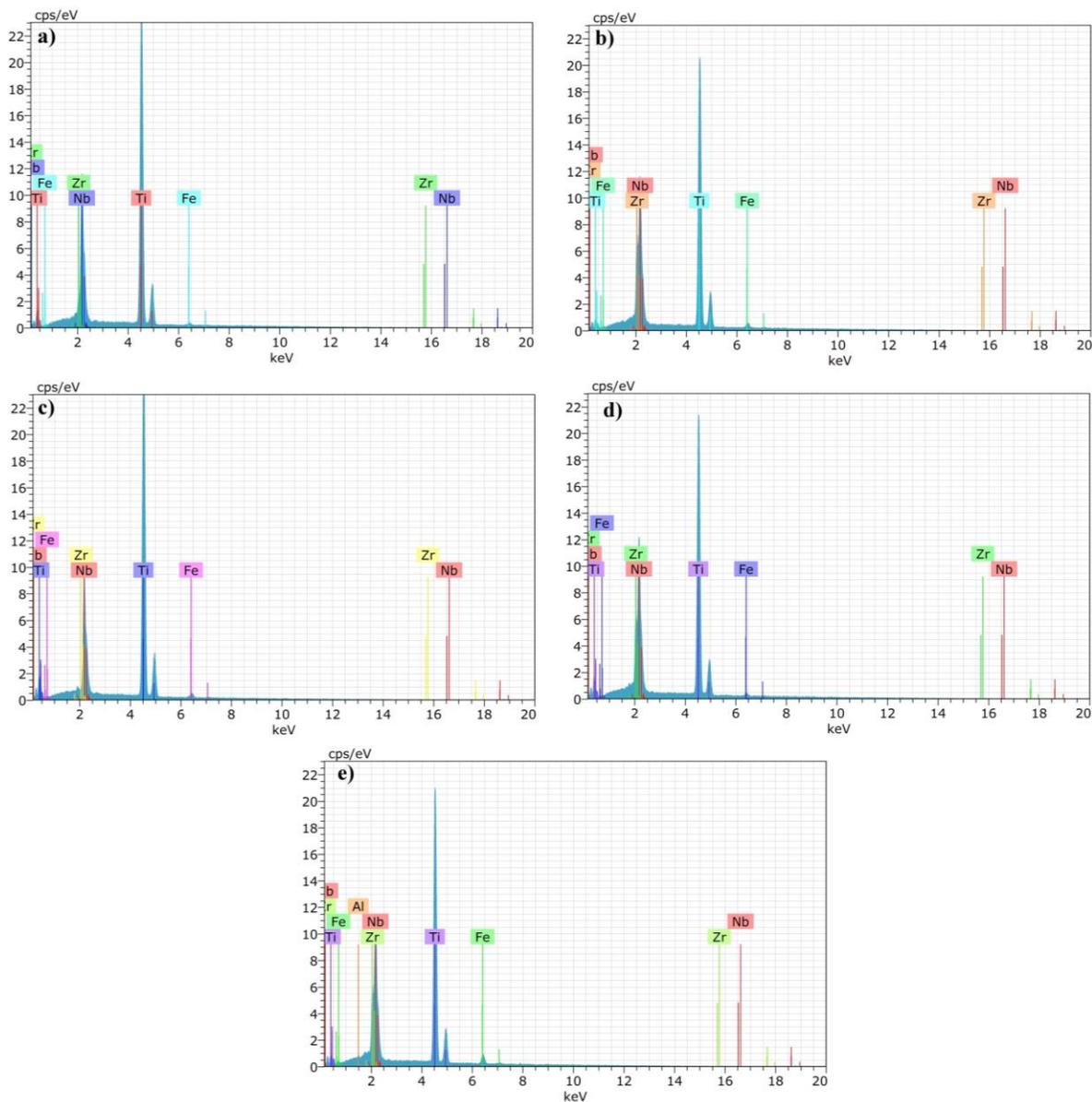


Figura 4-3. Análisis cualitativo de composición por espectroscopía de energía dispersiva. No es posible identificar la presencia de elementos de contaminación en ninguna de las muestras a) 1Fe b) 2Fe c) 3Fe d) 4Fe y e) 5Fe.

## 4.2 Análisis microestructural e identificación de fases.

El Ti y sus aleaciones pueden presentar diferentes estructuras cristalinas atendiendo a diversos factores como: la temperatura, presión, velocidad de enfriamiento o la adición de elementos de aleación. Sin embargo, en términos generales las diferentes fases formadas se pueden clasificar como fases de equilibrio y metaestables en función de si se ha permitido o no el tiempo suficiente durante la solidificación para obtener condiciones de estabilidad.

Bajo condiciones de equilibrio la cantidad de elementos estabilizantes de  $\beta$  determina el balance de fases presentes, para mayores contenidos de elementos  $\beta$  el volumen de  $\alpha$  decrece. Sin embargo para condiciones de solidificación fuera de equilibrio la velocidad de enfriamiento determina el tipo de microestructura formada [97].

Las aleaciones de Ti con elementos tipo  $\beta$ , que solidifican bajo condiciones fuera de equilibrio pueden presentar transformación martensítica y si la cantidad de elementos  $\beta$  estabilizadores es suficiente, la fase  $\beta$  puede ser retenida a temperatura ambiente [51].

Por lo descrito anteriormente se debe tener en consideración que el proceso de solidificación se llevó a cabo en un crisol de Cu enfriado por agua, por tal motivo se espera que la microestructura final este compuesta por fases metaestables.

Los metales de transición como el Nb y Fe son elementos que favorecen la estabilidad de la fase  $\beta$  en aleaciones de Ti. Tal comportamiento está relaciona a que ambos materiales en estado puro y a temperatura ambiente muestran una estructura tipo bcc. Para el caso del Nb éste es un material que no presenta la propiedad de alotropía, es decir su estructura cristalina se mantiene constante sin importar variaciones de presión y temperatura. Sin embargo para el Fe éste si es un material alotrópico y sufre transiciones de fase a 912°C y 1394°C, pero cabe recordar que la aleación diseñada se espera trabaje a temperaturas cercanas a las del cuerpo humano; por lo que estas transiciones no son relevantes. Respecto al Zr, éste es considerado un elemento neutro y se espera que no tenga efecto significativo en el tipo de fases presentes.

De esta manera se espera que en la presente investigación la estabilidad de la fase  $\beta$  incremente con el aumento en el contenido de Fe y a pesar de la disminución del porcentaje

de Nb, se logre que a un determinado porcentaje la aleación sólo presente fase  $\beta$ . Lo anterior significa que para mayores contenidos de Fe como estabilizantes de  $\beta$  lo que se hace es disminuir las temperaturas de transición  $\beta \rightarrow M_s$ . Cabe recordar que para el presente estudio el contenido de elementos estabilizantes de la fase  $\beta$  siempre se mantuvo constante, ya que el %at que se añadía de Fe era disminuido en igual proporción del porcentaje de Nb. De ésta manera la estabilidad de  $\beta$ , queda determinada por el efecto estabilizador que cada elemento presenta y no por la proporción en que se encuentran en la aleación.

La estabilidad de fases puede ser predicha según los valores  $\overline{Bo}$  y  $\overline{Md}$ , donde para altos valores de  $\overline{Bo}$  y bajos de  $\overline{Md}$  la estabilidad de la fase  $\beta$  incrementa [55]. Según los valores promedio obtenidos (Tabla 4-1) y su localización en el diagrama  $\overline{Bo}-\overline{Md}$  las muestras 1Fe, 2Fe y 3Fe se encuentran localizadas en la región  $\alpha+\beta$ , mientras que las muestras 4Fe y 5Fe se encuentran en la región  $\beta$ .

Tabla 4-1. Valores promedio  $Bo-Md$  y  $Mo_{eq}$  de las aleaciones Ti-Nb-Zr-Fe.

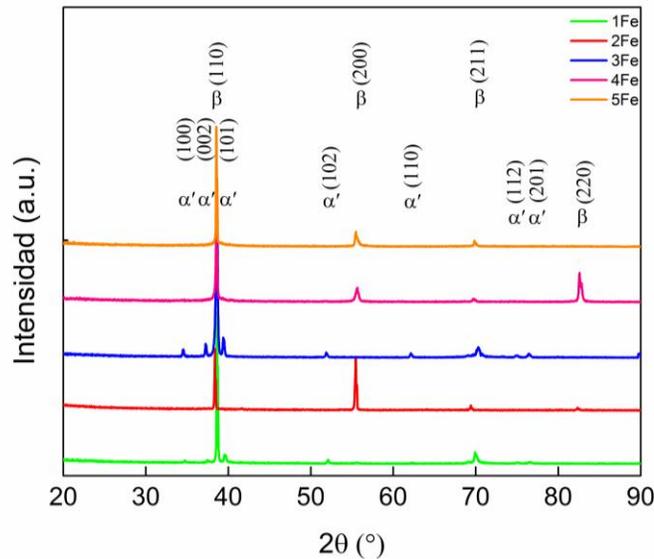
Aleación (%at)	$\overline{Bo}$	$\overline{Md}$	$Mo_{eq}$	Fase
Ti-19Nb-10Zr-1Fe	2.88	2.48	10.4	$\alpha+\beta$
Ti-18Nb-10Zr-2Fe	2.88	2.47	12.4	$\alpha+\beta$
Ti-17Nb-10Zr-3Fe	2.87	2.45	14.3	$\alpha+\beta$
Ti-16Nb-10Zr-4Fe	2.87	2.43	16.3	$\beta$
Ti-15Nb-10Zr-5Fe	2.86	2.42	18.3	$\beta$

El uso del diagrama  $\overline{Bo}-\overline{Md}$  se debe a que según Abdel-Hady et al. (2006) es una herramienta que permite determinar de manera teórica el tipo de fase que presentará la aleación, el mecanismo de deformación que sufrirá el material; dado que cambiará de maclado a deslizamiento conforme la estabilidad de la fase  $\beta$  aumenta y un valor aproximado del módulo de elasticidad.

De igual manera se hace uso de la ecuación de molibdeno equivalente ( $Mo_{eq}$ ) [50] para determinar el tipo de fases presentes. Eylon et al. (1994) proponen que para valores de  $Mo_{eq}$  inferiores a 8%wt, las aleaciones se consideran  $\alpha+\beta$  ricas en elementos  $\beta$ . Entre 8 y 30%wt la aleación puede ser considerada como  $\beta$  metaestable y para valores superiores al 30%wt son consideradas como  $\beta$  estables [98]. Por tal motivo la clasificación de las aleaciones de

esta investigación cae en el grupo de metaestables, con la posibilidad de presentar transformación martensítica.

La *Figura 4-4* muestra los patrones de difracción de las aleaciones Ti-Nb-Zr-Fe con diferentes contenidos de Fe. Los patrones de difracción de las muestras 1Fe y 3Fe corresponden a los de una estructura bimodal  $\alpha+\beta$ .



*Figura 4-4. Patrones de difracción en la cuales se ha detectado la presencia de una estructura bifásica  $\alpha+\beta$  para las muestras con bajos contenidos de Fe y una estructura  $\beta$  para altos contenidos.*

La fase  $\alpha$  corresponde a una estructura hexagonal de Ti, con la diferencia que los picos están desplazados ligeramente hacia ángulos más bajos. Hecho relacionado a la formación de la fase  $\alpha'$  [99], ya que aunque la estructura cristalina de  $\alpha$  y  $\alpha'$  corresponden a una tipo hexagonal, sus parámetros de red son diferentes, producto de la adición de los elementos Nb, Zr y Fe y de un proceso de solidificación fuera de equilibrio.

En los patrones de difracción de las muestras 2Fe, 4Fe y 5Fe sólo se encuentran los picos característicos de la fase  $\beta$  correspondiente a una estructura tipo bcc. Éstos se ven desplazadas ligeramente a la derecha con el aumento de Fe; por ejemplo 4Fe:  $38.5481^\circ$ ; 5Fe:  $38.5567^\circ$ . Como consecuencia de esos ligeros desplazamientos los parámetros de red calculados de los patrones de difracción, muestran una ligera disminución en las distancias interatómicas con el incremento del contenido de Fe derivado de su menor radio atómico en comparación con el de los otros elementos de aleación. A pesar de que el Fe tiene tendencia

a formar compuestos intermetálicos con el Ti, Nb y Zr, para ninguna de las aleaciones se identificó la presencia de éste tipo de compuestos, probablemente debido a las bajas concentraciones del elemento eutectoide Fe.

Para el caso de la muestra 2Fe, donde se encontró completa estabilidad de  $\beta$ , la fase presente no coincide con lo expresado en el diagrama  $\overline{Bo-Md}$ , ya que ésta debería mostrar una combinación de fases  $\alpha+\beta$ . Comportamiento similar fue reportado en la aleación Ti-Nb-Fe, donde la estructura cristalina no correspondía con lo marcado por el diagrama  $\overline{Bo-Md}$  [100]. Tal comportamiento puede estar relacionado al tipo de tratamiento térmico empleado después del proceso de fundición. De igual manera debe tenerse en consideración que el diagrama  $\overline{Bo-Md}$  ha sido diseñado con base a diferentes aleaciones y no a una en específico. Por lo tanto la delimitación de fronteras entre las diferentes fases puede no coincidir exactamente.

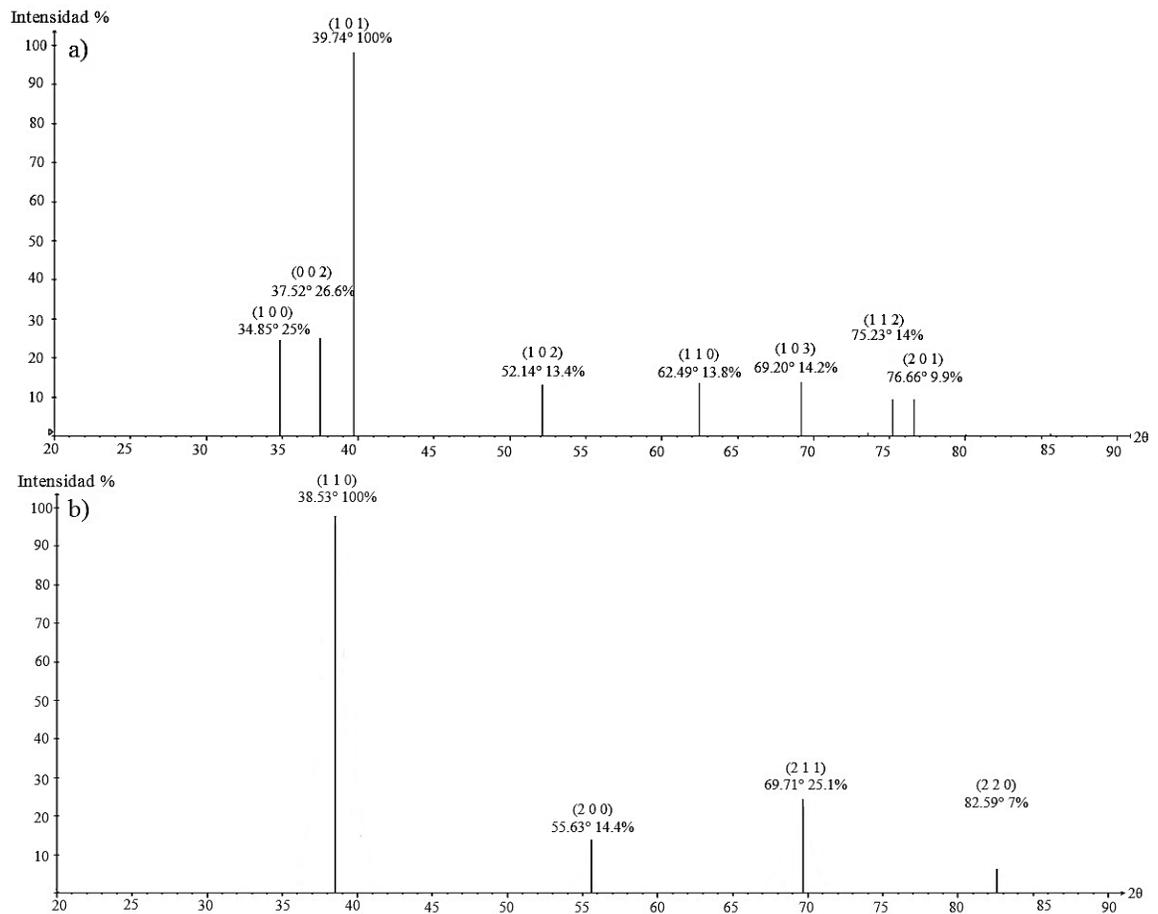
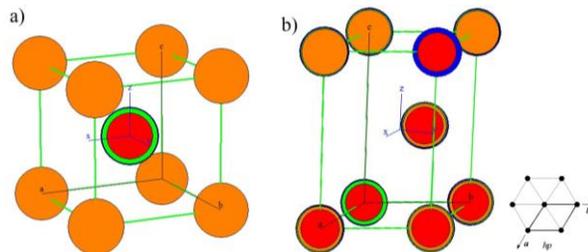


Figura 4-5. Simulación de patrones de difracción a) fase  $\alpha'$  y b) fase  $\beta$ .

Los resultados de la simulación tanto del patrón de difracción como de la estructura cristalina han permitido identificar para cada fase, el acomodo de los átomos en la celda unitaria. En la *Figura 4-5* se puede observar que los picos característicos tanto para la fase  $\alpha'$  así como para  $\beta$  corresponden completamente, con los obtenidos experimentalmente.

El acomodo atómico que presentan los elementos en la fase  $\beta$  corresponden a una estructura semiordenada tipo B2 (*Figura 4-6a*) perteneciente al grupo espacial Im3m (229), donde los átomos de Ti (color naranja) se encuentran ubicados en las posiciones (0, 0, 0) mientras que los átomos de Nb, Zr y Fe representados por los colores verde, azul y rojo respectivamente, se ubican en las posiciones ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ). Tal acomodo atómico de tipo semiordenado es característico de las aleaciones con memoria de forma [59]. En el caso de la fase  $\alpha'$  ésta corresponde a una estructura hexagonal (*Figura 4-6b*) perteneciente al grupo espacial P63/mmc (194). En ella los átomos ocupan cualquier posición en la red cristalina, siendo las posibles ubicaciones correspondientes a las posiciones (0, 0, 0) y ( $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{2}{3}$ ,  $\frac{1}{2}$ ).



*Figura 4-6. Estructura cristalina y acomodo atómico referente a la fase a)  $\beta$  y b)  $\alpha'$ .*

De las imágenes de MO (*Figura 4-7*) es posible apreciar que las aleaciones Ti-Nb-Zr-Fe en sus diferentes composiciones presentan una estructura equiaxial. Según Li et al. (2014) en aleaciones de Ti se prefieren las microestructuras formadas por granos equiaxiales, ya que éstas proveen alta resistencia a la tensión combinada con alta ductilidad y alta resistencia a la iniciación de fracturas por fatiga [48].

En las muestras 1Fe y 3Fe (*Figura 4-7a, b y c*) se observa un diámetro de grano aproximado a 200  $\mu\text{m}$ . Para el caso de las muestras 2Fe, 4Fe y 5Fe no fue posible revelar la microestructura con el reactivo Kroll, ya que antes de revelar un borde de grano la superficie de la muestra se veía atacada de manera no uniforme, generando desniveles, los cuales aparecen como zonas oscuras en las micrografías. No obstante, el ataque reveló una estructura de solidificación tipo dendrítica (*Figura 4-7b, d y e*).

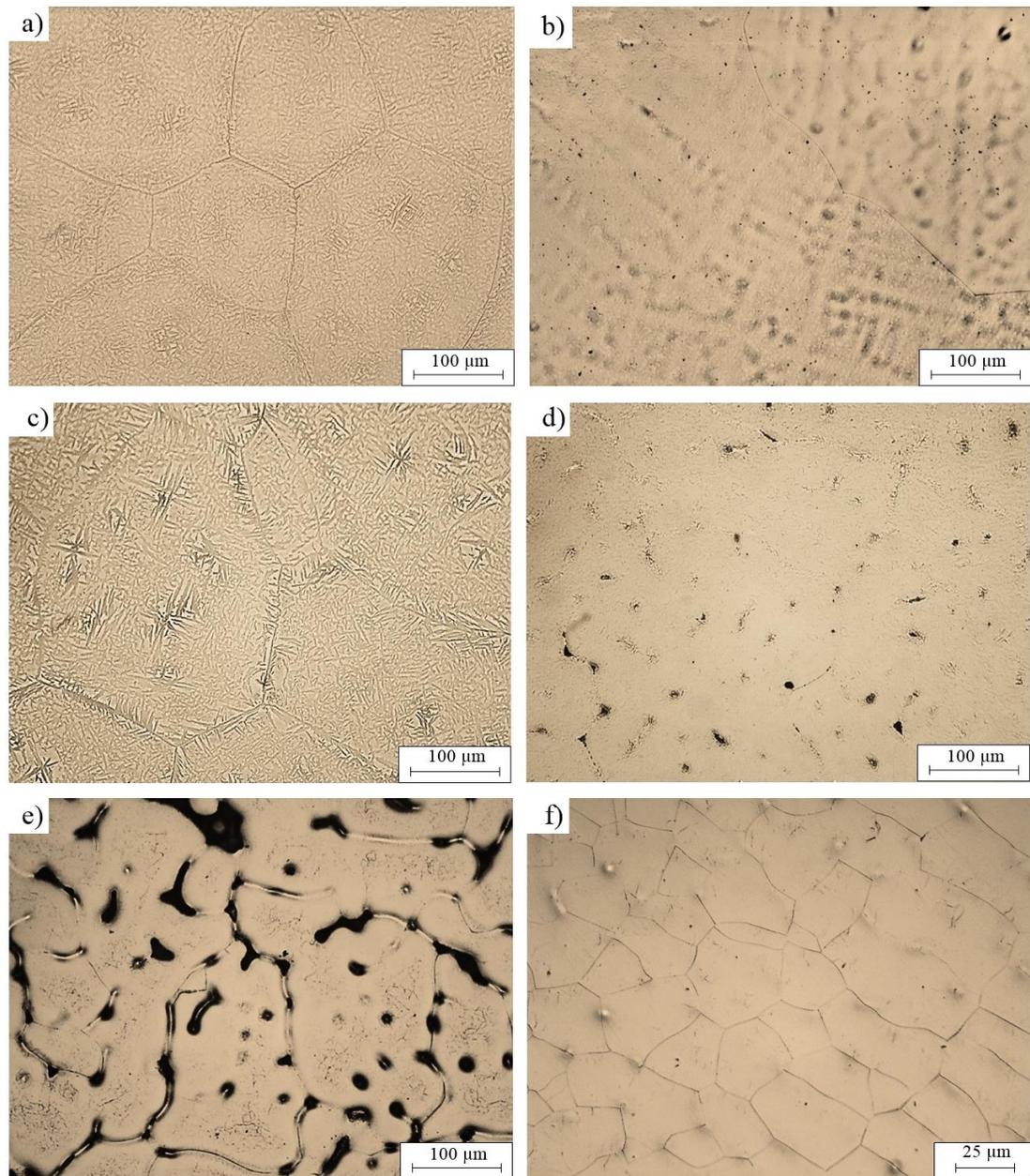


Figura 4-7. Imágenes de MO a) 1Fe b) 2Fe c) 3Fe d) 4Fe e) 5Fe mostrando precipitados de segunda fase para las muestras 1Fe y 3Fe, mientras que para 2Fe, 4Fe y 5Fe no se identifican precipitados de segunda fase. f) Imagen de 5Fe a mayor amplificación mostrando una disminución del tamaño de grano.

Tal comportamiento está relacionado a una distribución desigual de los elementos de aleación relacionada a segregación química durante el proceso de solidificación [101] y a la tendencia de los reactivos del ataque químico de actuar más sobre un elemento que en otro. Por tal motivo las muestras fueron pulidas nuevamente y atacadas con HCl y H<sub>2</sub>O destilada

en una concentración 50-50 % en volumen. El efecto de este reactivo es menos agresivo que el de Kroll, pero esto permitió que el ataque irregular sobre la superficie fuera menor y lograra revelarse el borde de grano. Para ambas aleaciones 4Fe y 5Fe se encontró un tamaño de grano con diámetro aproximado de 30  $\mu\text{m}$ , lo que significa que el Fe aparte de ser un estabilizador de la fase  $\beta$  y tener efecto de endurecimiento por solución sólida, también actúa como un elemento refinador de grano.

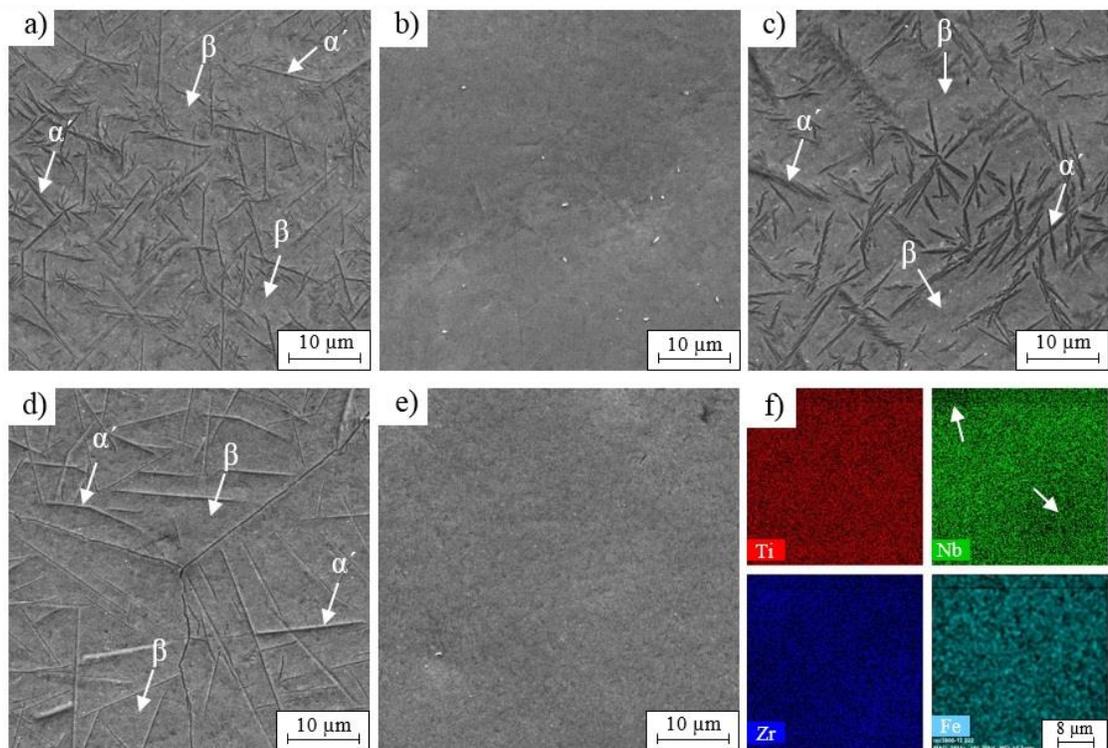
La aleación 1Fe (Figura 4-7a) muestra finos precipitados en forma acicular, característicos de la fase martensítica  $\alpha$  e identificadas en la literatura como “fine acicular  $\alpha$ ”, los cuales están distribuidos en una matriz  $\beta$ . Aunque la muestra 3Fe tiene presencia de tales agujas de martensita, éstas son de mayor grosor comparadas con las de la muestra 1Fe (coarse acicular  $\alpha$ ) lo que denota una mayor facilidad para la precipitación y crecimiento de estas segundas fases. Lo anterior es confirmado por el análisis de DRX, ya que una mayor cantidad de fase  $\alpha'$  está relacionado a mayor intensidad de los picos característicos de tal fase; identificados los principales a 34.8°, 37.5° y 39.7° de  $2\theta$ .

De la Figura 4-7a y 4-7c se observa que el crecimiento de las agujas de martensita  $\alpha'$  se da de manera homogénea, haciéndose notoria su aparición tanto en los bordes de grano como en el interior de éstos. En el interior del grano pueden identificarse algunas zonas donde el tamaño de los precipitados es mayor en comparación con el resto. Tal hecho puede estar relacionado a que esas regiones son zonas de alta energía, por efecto de una alta densidad de dislocaciones; las cuales favorecen la precipitación de la fase  $\alpha$  [99, 102]. Para las muestras 2Fe, 4Fe y 5Fe observadas bajo MO no fue posible identificar precipitados de segundas fases.

Es claro que el incremento de Fe como elemento eutectoide genera cambios microestructurales. De observaciones por MO a bajos aumentos fue posible identificar un crecimiento de tipo dendrítico en las muestras 2Fe, 4Fe y 5Fe (Figura 4-7b, d y e), originado de que el ataque químico no fue uniforme sobre toda la superficie del material; lo que implica una tendencia para atacar unas regiones más que otras. Tal fenómeno puede tener relación a la gran diferencia entre el Fe y Nb tanto en los puntos de fusión (930°C de diferencia) como en los coeficientes de partición menor y mayor a la unidad respectivamente [60, 103], que provocan una distribución no uniforme de los elementos, lo

que da origen al fenómeno de separación de fases [104]; en el cual a pesar de que ambas son tipo  $\beta$ , éstas presentan variación en su parámetro de red debido a un fenómeno de segregación química que origina regiones con una distribución no uniforme de los elementos aleantes.

De las imágenes de MEB (*Figura 4-8*) se identifica la geometría y tamaño de los precipitados. Para todos los casos éstos presentan un grosor menor a  $1\mu\text{m}$  y una longitud cercana a los  $10\mu\text{m}$ . Es claro que para el caso de la muestra 3Fe (*Figura 4-8c*) el grosor de estos precipitados es mayor en comparación con las otras aleaciones que presentan precipitados de segundas fases.

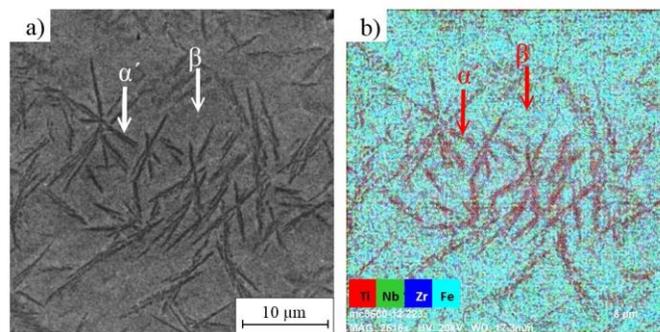


*Figura 4-8. Imágenes MEB a) 1Fe b) 2Fe c) 3Fe d) 4Fe e) 5Fe f) Mapeo químico de distribución de elementos 2Fe.*

Para el caso de la muestra 4Fe (*Figura 4-8d*) logran identificarse finos precipitados de fase  $\alpha$ , los cuales no habían sido detectados en el análisis de DRX, probablemente por el hecho de la baja cantidad de fase presente. Para las muestras 2Fe y 5Fe (*Figura 4-8b* y *4-8e*) no es posible detectar la presencia de algún tipo de precipitados, teniendo completa estabilidad de la fase  $\beta$ . Los pequeños puntos blancos en la muestra 2Fe (*Figura 4-8b*) corresponden a residuos de alúmina del proceso de pulido.

De los resultados de análisis por EED se observa una posible variación en la composición química. La *Figura 4-8f* corresponde a la muestra 2Fe, una de las cuales mostró solidificación de tipo dendrítica. En ella se identifican con flechas 2 regiones con bajos contenidos de Nb, lo que explica que posiblemente en esas zonas ocurriera una redistribución de los elementos durante el proceso de solidificación; donde en la región de la dendrita se segregaron altos contenidos de Nb, mientras el Ti, Zr y Fe, elementos de más bajo punto de fusión comparados con el Nb, se acumularon en la región interdendrítica.

Respecto a la distribución de elementos de la *Figura 4-9*, la explicación a tal fenómeno se debe a que la formación de la fase  $\alpha'$  se da en aleaciones con baja estabilidad de la fase  $\beta$ . Dado que elementos como Nb y Fe actúan como estabilizadores de  $\beta$ , la imagen obtenida por este proceso mostró que las agujas de martensita  $\alpha'$  presentaban bajos contenidos de éste tipo de elementos, mientras que el Ti y Zr (estabilizador de  $\alpha$  y neutro respectivamente) son los principales elementos en estas regiones.



*Figura 4-9. a) Imagen electrones secundarios MEB y b) mapeo de elementos en la muestra 3Fe mostrando una concentración de Ti y Zr sobre las agujas de martensita  $\alpha'$ .*

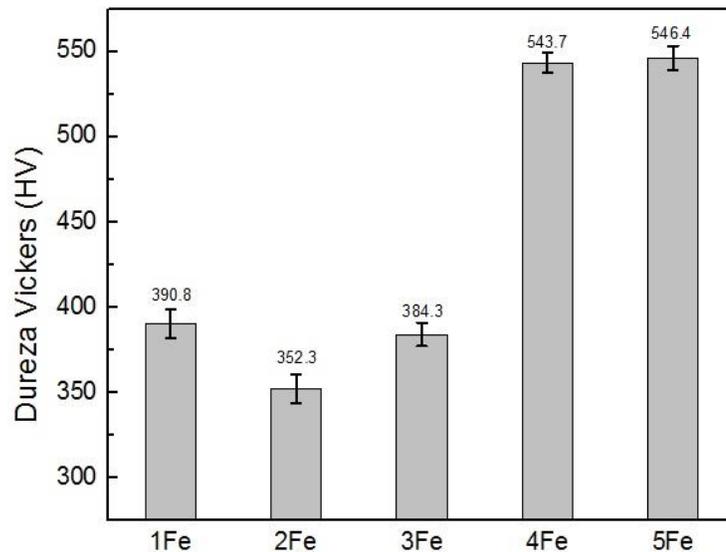
Cabe recordar que aunque el efecto del Zr ha sido reportado como elemento neutro, en presencia de otros elementos estabilizantes de  $\beta$ ; éste actúa también como estabilizador de dicha fase [75] y su efecto estabilizante incrementa con el aumento de los elementos aleantes estabilizadores de  $\beta$ . Lo anterior es provocado dado que aunque es un elemento neutro, su aumento en conjunto con la de otros elementos produce una disminución del contenido de Ti, por lo tanto la estabilidad de  $\alpha$  disminuye.

### 4.3 Caracterización de propiedades mecánicas.

#### 4.3.1 Microdureza y Nanoindentación.

Las propiedades mecánicas de los materiales metálicos tienen estrecha relación, con el tipo de estructura cristalina de las fases presentes y las características microestructurales. Y para el caso de la resistencia a la penetración no es la excepción.

En las aleaciones Ti-Nb-Zr-Fe los valores más bajos de dureza (*Figura 4-10* *Tabla 4-2*) corresponden a las muestras con bajos contenidos de Fe, mientras que los valores más altos se obtuvieron en las muestras 4Fe y 5Fe, ambas en fase  $\beta$ . Tal resultado tiene sentido por dos razones, la primera es que el Fe genera un fuerte efecto de endurecimiento por solución sólida y la segunda es que actúa como elemento refinador de grano (*Figura 4-7f*).



*Figura 4-10. Resultados de microdureza HV (carga 3N, n=10) mostrando un drástico aumento para 4%at y 5%at a causa de un efecto combinado de endurecimiento por solución sólida y disminución del tamaño de grano.*

*Tabla 4-2. Resultados estadísticos de valores de microdureza HV.*

	1Fe	2Fe	3Fe	4Fe	5Fe
Promedio (HV)	390.8	352.3	384.3	543.7	546.4
Desviación estándar	8.5	8.4	7.0	5.6	7.0
Variación %	2.17	2.38	1.82	1.02	1.28
Mínimo	375	342	373	535	536
Máximo	404	362	397	550	556
Rango	29	20	24	15	20

Un caso especial ocurre para los valores de dureza de la muestra 2Fe, siendo más bajos incluso que la muestra 1Fe. Tal fenómeno debe estar relacionado a diversos factores como: estabilidad sólo de la fase  $\beta$ , mientras que 1Fe y 3Fe presentan una estructura bifásica  $\alpha'+\beta$ , una microestructura con mayor tamaño de grano y un bajo contenido de Fe que no tiene el mismo efecto de endurecimiento por solución sólida comparado con 4Fe y 5Fe; son la respuesta más razonable para la caída en sus valores de dureza.

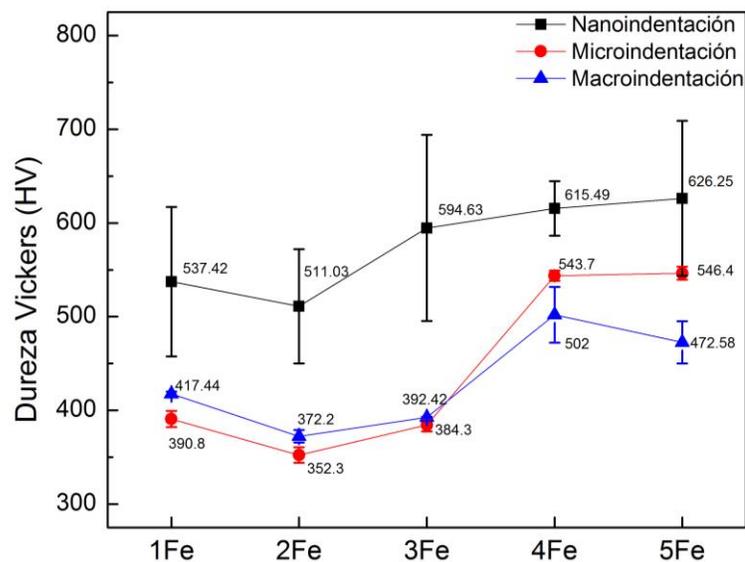
Al llegar a contenidos de Fe de 4 y 5%at ocurre un drástico aumento en la dureza de las aleaciones, lo que está relacionado a tamaños de grano más pequeños. Lo anterior implica una mayor cantidad de fronteras que dificultan el movimiento de dislocaciones y aumentan la resistencia mecánica de las aleaciones. Para el caso de la muestra 4Fe de las imágenes MEB se identificaron finas agujas de martensita  $\alpha'$  dispersas de manera homogénea en la matriz  $\beta$ , las cuales también actúan como impedimento al movimiento y generación de dislocaciones. Probablemente esa sea la causa de la similitud en los valores de dureza con respecto a la muestra 5Fe, en la cual no se detectó ningún tipo de precipitado que pueda tener efecto significativo.

A pesar de que se identifica un aumento de los valores de dureza con el incremento de Fe. Ésto no implica una disminución en la ductilidad del material, ya que al analizar las huellas generadas por el indentador en ninguno de los casos se identificó la presencia de fisuras o grietas. La explicación a lo planteado anteriormente, reside en el mecanismo de deformación plástica de los metales; el cual consiste en deslizamiento de planos cristalinos unos sobre otros [105]. En este caso las densidades atómicas lineales y planares tienen gran importancia para explicar el mecanismo de deslizamientos, el cual es el fundamento de la teoría de plasticidad de los metales.

Para cada estructura cristalina existen ciertos planos y direcciones preferenciales, sobre los cuales ocurrirá el deslizamiento, y son conocidos como sistemas de deslizamiento. Para el caso de la estructura hcp está presenta 3 sistemas de deslizamiento, mientras que la bcc presenta 12 sistemas. De ésta manera se demuestra que la facilidad con que un metal es deformado plásticamente incrementa de una estructura hcp a una bcc. Por lo tanto una estructura bcc siempre mostrará mayor ductilidad comparada con una hcp, lo que denota la

limitada capacidad de deformación plástica que puede sufrir una estructura hcp (fase  $\alpha'$ ) comparada con una bcc (fase  $\beta$ ).

Del análisis de los valores de macro, micro y nano dureza se identifica que éstos no son del todo iguales (*Figura 4-11*), aunque si muestran la misma tendencia (los valores de macro dureza fueron obtenidos en la escala HRC para posteriormente aplicar un factor de conversión a HV). Tal fenómeno puede deberse a un proceso característica de las AMF, en el que presentan un comportamiento de gran recuperación elástica a consecuencia de una transformación martensítica.



*Figura 4-11. Comparación de resultados macro, micro y nanodureza, los cuales muestran diferencia en los valores aunque manteniendo la misma tendencia en los resultados.*

Las aleaciones desarrolladas en la presente investigación están clasificadas como aleaciones metaestables, esto quiere decir que factores externos pueden afectar la estabilidad de fase. En este caso, la aplicación de una carga la cual no es lo suficientemente grande para deformar plásticamente el material, probablemente puede inducir la formación de martensita  $\alpha''$ ; fenómeno perteneciente al efecto de memoria de forma conocido como superelasticidad. Una vez que el estímulo externo es retirado y dado que bajo esas condiciones la martensita  $\alpha''$  no es estable, ésta tiende a regresar a la fase que si es estable, la fase  $\beta$ .

El hecho de que durante las pruebas de macro, micro y nanoindentación se aplique una carga de 1471.5N (150kg), 3N (300g) y 300mN (0.3g) respectivamente, afecta en la cantidad de deformación que puede generar sobre el material. Dado que los procesos antes mencionados se basan en la profundidad o tamaño de la huella generada para dar el valor de dureza, es posible que la carga de 300mN no sea lo suficientemente grande como para deformar completamente de manera plástica al material, y la recuperación elástica disminuya el tamaño de huella dando como resultado valores más altos de dureza.

Comportamiento similar ha sido reportado en las aleaciones Ti-Nb y Ti-Nb-Si donde se encontró que el esfuerzo inducía un cambio de fase  $\beta$  a  $\alpha''$  dando un comportamiento de gran recuperación elástica [82, 106]. Este hecho está relacionado a una transformación martensítica termoelástica, e indica que en las aleaciones Ti-Nb-Zr-Fe el esfuerzo crítico para producir deslizamiento de planos es mayor que el esfuerzo necesario para inducir la transformación hacia la fase  $\alpha$ .

Para el caso de los resultados de nanodureza (*Tabla 4-3*) se debe de estar consciente que la escala a la cual se realizan las mediciones, es en el rango de nm; por lo tanto las variaciones en composición química del material así como los precipitados de segunda fase, pueden ser la causa de la gran dispersión existente en los valores.

*Tabla 4-3. Resultados estadísticos de valores de nanodureza Vickers (carga de 300mN, n=5).*

	<b>1Fe</b>	<b>2Fe</b>	<b>3Fe</b>	<b>3Fe</b>	<b>5Fe</b>
Promedio (HV)	537.42	511.03	594.63	615.49	626.25
Desviación estándar	79.7	74.7	74.7	28.9	82.8
Variación %	14.84	14.31	12.40	4.69	13.22
Mínimo	486.32	407.21	504.64	579.05	583.31
Máximo	678.34	650.45	760.71	648.87	773.91
Rango	192.02	243.24	256.06	69.81	190.6

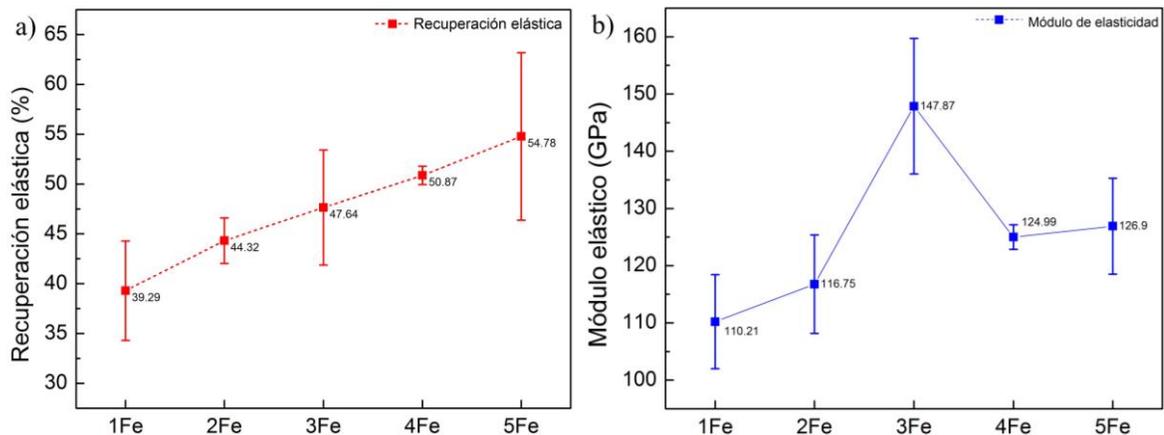
De las gráficas carga-penetración obtenidas de las pruebas de nanoindentación fue posible calcular la recuperación elástica (*Figura 4-12a*), donde es claro observar que conforme se aumenta la estabilidad de la fase  $\beta$  con el incremento del contenido de Fe, la cantidad de recuperación elástica también lo hace. Encontrando que en la muestra 5Fe, la cual tiene

presencia solo de fase  $\beta$  es posible alcanzar deformaciones recuperables de hasta un 54.78% con respecto a la profundidad total alcanzada por el indentador (*Tabla 4-4*).

*Tabla 4-4. Resultados estadísticos de valores de recuperación elástica % (n=5).*

	<b>1Fe</b>	<b>2Fe</b>	<b>3Fe</b>	<b>4Fe</b>	<b>5Fe</b>
Promedio (%)	39.29	44.32	47.64	50.87	54.78
Desviación estándar	4.9	2.2	5.7	0.9	8.3
Variación %	12.47	5.14	12.13	1.81	15.33
Mínimo	35.64	41.17	43.07	49.84	47.87
Máximo	47.96	47.20	57.13	52.06	65.69
Rango	12.3	6.02	14.07	2.22	17.82

Lo anterior, en conjunto con los resultados de la simulación de la estructura cristalina (*Figura 4-6*), donde para la fase  $\beta$  se tiene estructura semiordenada tipo B2 característica de las AMF; posiblemente indique que el material presenta un comportamiento superelástico donde el esfuerzo aplicado da origen a la formación de martensita  $\alpha'$  inducida por tensión.



*Figura 4-12. a) Comportamiento de la recuperación elástica y b) Valores de módulo de elasticidad*

Respecto al módulo de elasticidad (*Figura 4-12b*) se observa una tendencia de crecimiento lineal de tales valores a excepción de la muestra 3Fe, donde ocurre un brusco aumento. Tal fenómeno puede estar relacionado a que las mediciones pudieron haberse realizado sobre los precipitados de la fase  $\alpha'$ , la cual es caracterizada por tener módulos de elasticidad más altos que la fase  $\beta$ .

En referencia al crecimiento lineal para las otras muestras, estudios de Dai et al. (2013) y You et al. (2012) reportaron que el valor del módulo de elasticidad tiende a disminuir con

el aumento del valor  $B_0$  [107, 108]. Dado que el valor  $B_0$  del Fe es bajo, altos contenidos de este elemento tienden a bajar el valor  $\overline{B_0}$ ; lo que origina un aumento en el módulo de elasticidad. Aunado a esto pueden existir otro tipo de factores que interfieren con el valor del módulo de elasticidad, como la interacción de fuerzas interatómicas. Estudios de Moraes et al. (2014) encontraron que la adición de pequeñas cantidades de Sn en la aleación binaria Ti-Nb provoca un incremento en las distancias interatómicas, lo cual resulta en una caída del módulo elástico [60].

*Tabla 4-5. Resultados estadísticos de valores de módulo de elasticidad (n=5).*

	<b>1Fe</b>	<b>2Fe</b>	<b>3Fe</b>	<b>4Fe</b>	<b>5Fe</b>
Promedio (GPa)	110.21	116.75	147.87	124.99	126.90
Desviación estándar	8.22	9.74	11.85	2.14	8.38
Variación %	7.45	8.70	8.034	1.716	6.60
Mínimo	99.43	96.77	135.09	122.02	122.21
Máximo	122.33	126.88	167.52	126.99	141.85
Rango	22.90	30.11	32.42	4.97	19.63

Para la presente investigación se detectó en la fase  $\beta$  una disminución del parámetro de red, identificada por ligeros desplazamientos de los ángulos de difracción hacia valores más grandes. Ya que el módulo de elasticidad representa una medida de la resistencia a la separación entre átomos adyacentes, una disminución en las distancias interplanares puede resultar en un aumento del módulo elástico.

En la *Figura 4-13* se hace una comparación entre los valores de dureza y módulo de elasticidad con respecto a los materiales metálicos para aplicación biomédica de uso convencional. Es claro que las aleaciones de la presente investigación muestran propiedades mecánicas superiores a los a estos materiales y aunque los módulos de elasticidad para las muestras 4Fe y 5Fe son aproximadamente un 10% mayores a los del Ti Cp y la aleación Ti-6Al-4V, aún son menores a los del acero inoxidable SS 316L.

Cabe destacar que bajos módulos de elasticidad implican que el material pueda sufrir gran deformación elástica, lo que es traducido en la capacidad de adaptarse a las condiciones de carga; hecho que permite disminuir el efecto de apantallamiento de tensiones, uno de los

principales problemas con los materiales usados para la fabricación de implantes ortopédicos.

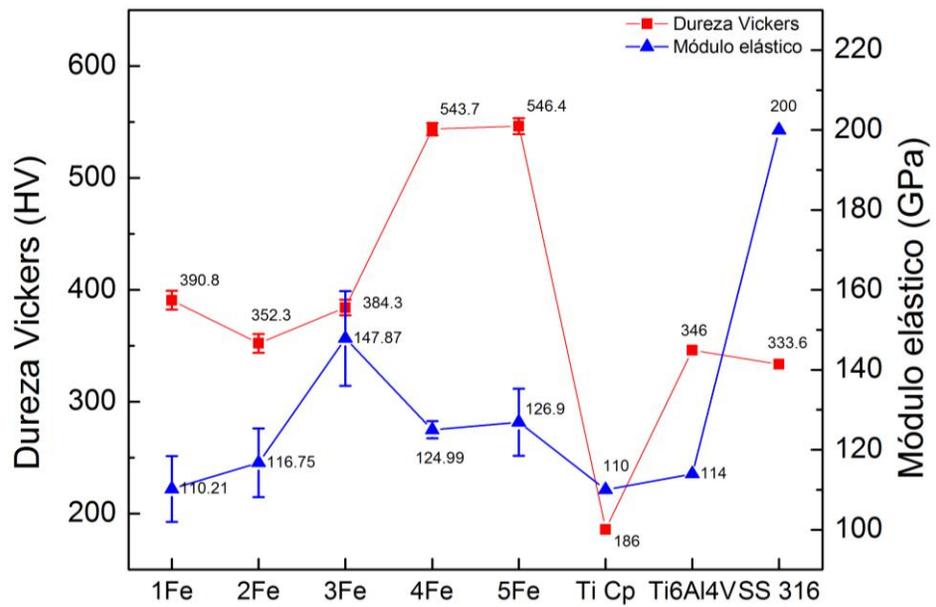


Figura 4-13. Comparación entre el módulo de elasticidad y la microdureza de las aleaciones de la presente investigación con referencia a las de uso comercial utilizadas en la fabricación de implantes ortopédicos. Las muestras que poseen la mejor combinación de propiedades corresponden a la 4Fe y 5Fe con la mayor dureza al mismo tiempo que presentan un bajo módulo de elasticidad [109, 22, 87].

#### 4.4 Corrosión.

La principal causa de efecto tóxico en las células por la aplicación de un implante metálico hace referencia a la degradación de éste en el ambiente biológico y la consecuente liberación de iones que eso involucra [110]. Por lo tanto, tal proceso está relacionado con la resistencia a la corrosión que presenta el implante.

Las curvas de polarización experimentales obtenidas para las aleaciones Ti-Nb-10Zr-Fe se graficaron con el sistema automático de adquisición de datos del potencióstato. El potencial de corrosión y la densidad de corriente fueron estimados de las pendientes de Tafel. Los valores de corrosión fueron calculados con referencia a los valores de la *Tabla 4-6*.

*Tabla 4-6. Parámetros utilizados en el cálculo de velocidades de corrosión.*

Muestra	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	PE	Estado de oxidación más común			
			Ti	Nb	Zr	Fe
1Fe	5.55	14.59				
2Fe	5.53	14.61				
3Fe	5.52	14.62	+4	+5	+4	+2
4Fe	5.50	14.64				
5Fe	5.49	14.66				

PE: Peso equivalente

La *Figura 4-14* muestra las curvas de polarización para las aleaciones Ti-Nb-Zr-Fe. En ella se identifica que todas poseen una forma similar, lo que señala que las reacciones que ocurren sobre la superficie del material son semejantes. No obstante densidades de corriente, potenciales y velocidades de corrosión son asociadas a cada aleación. De manera general es posible apreciar que la resistencia a la corrosión de la aleación aumenta en la dirección como sigue:

Ti-18Nb-10Zr-2Fe < Ti-17Nb-10Zr-3Fe < Ti-16Nb-10Zr-4Fe < Ti-19Nb-10Zr-1Fe < Ti-18Nb-10Zr-5Fe

Del análisis de las curvas de polarización, se identifica que para potenciales por debajo de -0.4 V vs Ag/AgCl el material se encuentra en la región catódica, conocida como zona de inmunidad donde la aleación no presenta degradación de sus propiedades.

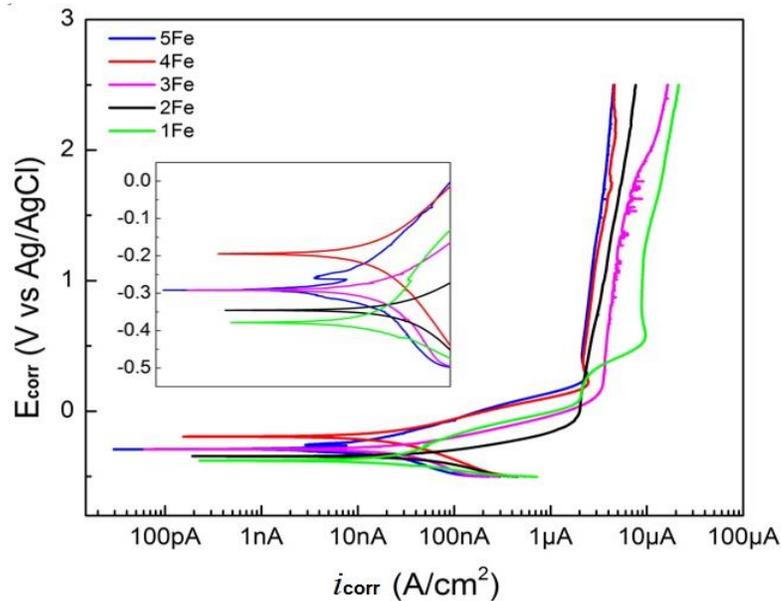


Figura 4-14. Curvas de polarización de aleaciones Ti-Nb-x-10Zr-xFe desarrolladas en fluidos corporales simulados (solución de Kokubo) con amplificación en la zona de transición catódica-anódica.

Al continuar en dirección hacia valores más positivos, se llega a la zona de transición catódica-anódica donde se inicia el proceso de corrosión; localizada entre los rangos de potencial de -0.4 hasta -0.1 V vs Ag/AgCl. Los valores de  $i_{corr}$  se encuentran entre 9 y 90 nA/cm<sup>2</sup>, los cuales son valores de densidades de corriente bajas, que demuestran la alta resistencia a la corrosión que poseen las aleaciones en fluido corporal simulado.

De la amplificación a la zona de transición catódica-anódica de la curva se aprecia que la muestra 5Fe sufre un proceso de pasivación para muy bajas densidades de corriente ( $i_{pas} \approx 10$  nA), caso que no es presentado en ninguna de las otras aleaciones. Sin embargo esa tendencia a la pasivación rápidamente retoma el comportamiento de las otras curvas, mostrándose casi invariante durante todo el intervalo restante.

Al continuar hacia potenciales más positivos se llega a una zona donde hay un incremento gradual de la densidad de corriente, lo que significa que para esos potenciales las muestras sufren un proceso de corrosión acelerado hasta llegar a la región de pasivación de las aleaciones; donde una parcial estabilización de la densidad de corriente es observada entre 2 y 5 μA/cm<sup>2</sup>, dando inicio en potenciales cercanos a 0.1V vs Ag/AgCl y manteniéndose casi invariable hasta los 2.5 V vs Ag/AgCl. Como es bien sabido las aleaciones de Ti bajo

condiciones fisiológicas forman una capa pasivadora, por lo tanto tal disminución en la densidad de corriente debe indicar la formación de una capa de óxido sobre la superficie del material que disminuye la velocidad de corrosión.

Favoreciendo el comportamiento de pasivación, la adición de elementos como Zr y Nb en el Ti resultan en la formación de una capa de óxido muy estable que disminuye la liberación de iones metálicos, manteniendo la integridad del material [111]. Los compuestos encontrados en la superficie de las aleaciones Ti-Nb-Zr-Fe por EED antes de las pruebas de corrosión fueron FeO, TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>, lo que concuerda con lo reportado por otros autores [60, 76, 112]. Aunque no se detectó la presencia de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> es bien sabido que este compuesto se forma en las aleaciones Ti-Nb. La formación de los óxidos antes mencionados sobre la superficie del material, son los responsables de la alta resistencia a la corrosión que presentan las aleaciones Ti-Nb-Zr-Fe.

Para el caso del Ti la capa protectora se encuentra entre los 10 nm de espesor y está fuertemente adherida a la superficie [78]. Aunque el Fe también presenta la formación de una capa de óxido ésta no presente la misma adherencia a la superficie y fácilmente se desprende, fenómeno que origina una acelerada degradación del material; sin embargo tal comportamiento puede verse mermado dadas las bajas concentraciones de Fe.

Respecto a esta capa protectora un caso especial ocurre para la aleación 1Fe la cual al igual que la muestra 5Fe presenta 2 zonas de pasivación, la primera con  $i_{pas} \approx 2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  a un potencial aproximado a 0.1 V vs Ag/AgCl. Sin embargo tal comportamiento termina en 0.25 V vs Ag/AgCl. Posterior a eso vuelve un rápido aumento en la densidad de corrosión hasta  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  y 0.5 V vs Ag/AgCl donde se mantiene casi constante. Lo anterior demuestra una segunda región de pasivación del material, lo cual puede indicar la formación de otras especies que son termodinámicamente más estables; por ejemplo oxidación de TiO o Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para formar TiO<sub>2</sub> [60]. No obstante, dado que el Fe es el elemento más propenso a la corrosión y a que antes de realizar las pruebas potenciodinámicas se identificó por los resultados de EED el compuesto FeO, la presencia de una segunda zona de pasivación puede estar relacionada a la formación de la especie Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la cual es una especie común de óxido de Fe.

Dentro del rango de potencial de 0.75-1.75 V vs Ag/AgCl es apreciable un brusco rompimiento de la capa protectora para la muestra 3Fe, sin embargo es seguido por la regeneración de la capa de óxido. Tal fenómeno es la posible explicación a la alta velocidad de corrosión de la muestra, lo cual puede estar relacionado con el rompimiento de la capa pasiva en un mecanismo similar a nucleación de picaduras; seguido de una rápida repasivación de la capa de óxido del material [113].

De la *Tabla 4-7* es posible identificar que los valores de mayor resistencia a la corrosión corresponden a los de las muestras 1Fe y 5Fe. Es sabido que el Fe es un elemento altamente reductor, esto quiere decir que tiene tendencia a ceder sus electrones y formar los iones  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ , estados de oxidación más comunes. Sin embargo en este caso podemos ver que para la más baja y más alta cantidad de Fe añadido a la aleación, se obtienen los mejores parámetros de resistencia a la corrosión. Lo anterior tendría sentido para bajos contenidos de Fe, pero no para altos contenidos donde teóricamente se aceleraría la corrosión del material. Por tal motivo se contradice la idea planteada en un inicio de que a mayores contenidos de Fe aumenta la velocidad de corrosión, demostrando que no existe una relación clara entre el contenido de Fe y el comportamiento a la corrosión.

*Tabla 4-7. Valores de velocidad de corrosión para las aleaciones Ti-Nb<sub>x</sub>-10Zr-xFe.*

<b>Muestra</b>	<b>E<sub>corr</sub></b> <b>(mV<sub>Ag/AgCl</sub>)</b>	<b>i<sub>corr</sub></b> <b>(nA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>β<sub>a</sub></b> <b>(mV/década)</b>	<b>β<sub>c</sub></b> <b>(mV/década)</b>	<b>Velocidad de</b> <b>corrosión (mm/año)</b>
1Fe	-379	20.30	265	95.80	0.459x10 <sup>-3</sup>
2Fe	-346	90.50	184	306.1	2.055x10 <sup>-3</sup>
3Fe	-292	40.10	184.3	393.1	0.914x10 <sup>-3</sup>
4Fe	-193	22.30	185.9	267.4	0.510x10 <sup>-3</sup>
5Fe	-282	9.44	217.7	184.2	0.216x10 <sup>-3</sup>

E<sub>corr</sub>: Potencial de corrosión, i<sub>corr</sub>: Densidad de corriente de corrosión

De manera general se identifica un comportamiento en el que los potenciales de corrosión se desplazan hacia valores más positivos con el incremento de Fe (*Figura 4-15*). Ese aumento indica que tales valores tienden a potenciales más nobles, lo que significa que la región catódica de las aleaciones Ti-Nb-Zr-Fe se expande en el rango de potenciales considerado. Por tal motivo puede decirse que las aleaciones con bajos contenidos de Fe son más propensas a sufrir de corrosión. Respecto a la velocidad se aprecia que para

contenidos mayores de 2%at de Fe se tiende a disminuir las tasas en las que se da el proceso de degradación de las aleaciones.

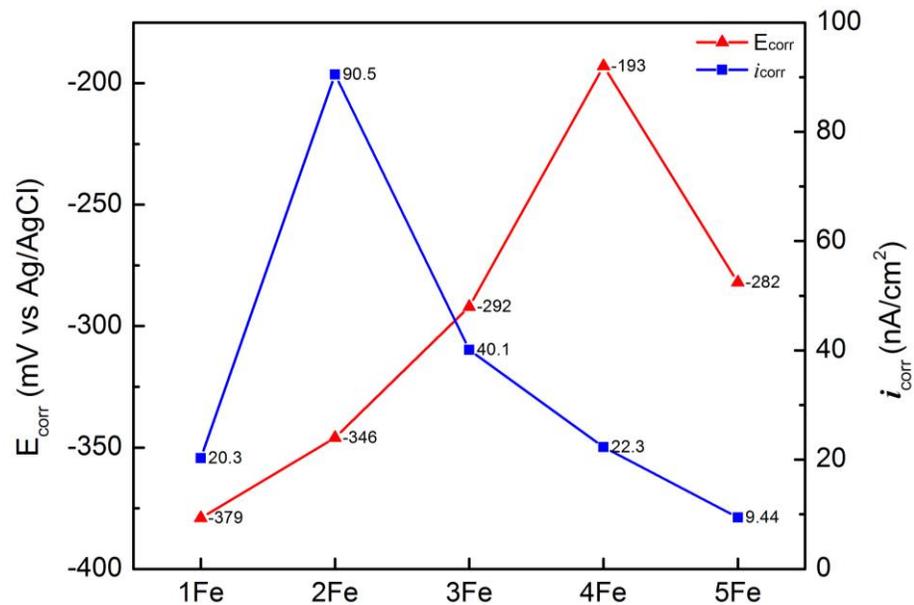


Figura 4-15. Relación entre tendencia a la corrosión ( $E_{corr}$ ) y velocidad de corrosión ( $i_{corr}$ ) respecto al contenido de Fe.

Estudios de Syarif et al. (2013) han reportado comportamiento similar en la aleación Ti-Cr, donde pequeñas adiciones de Fe mejoraron la resistencia a la corrosión de la aleación, pero sin reportar el porqué de tal hecho [114]. Una posible explicación a la mejora en la resistencia a la corrosión con el incremento de Fe, podría estar relacionada a la distribución de los elementos sobre el material.

Para la presente investigación se identificó que la fase  $\alpha'$  presenta mayor cantidad de Ti y Zr a diferencia de la matriz  $\beta$ , donde se observa una distribución más homogénea de los elementos (Figura 4-9). Por lo tanto es posible que la formación de la capa pasivadora de óxido este influenciado por la distribución de los elementos. Por ende una distribución no homogénea en todas las fases puede llevar a la formación de capas de óxido menos estables, en las cuales se iniciará el proceso de corrosión [60, 85].

Como complemento a lo dicho anteriormente el Fe, Nb, Zr y Ti muestran potenciales estándar de electrodo con respecto al de H de -0.44 V, -1.099 V, -1.45 V y -1.63V respectivamente. Según las teorías de electroquímica, las cuales rigen los procesos de corrosión, cuando dos elementos están inmersos en un electrolito; el que muestra los

potenciales estándar de corrosión más bajos es el que actuará como ánodo, es decir cederá sus electrones de valencia para alcanzar un estado electrónico más estable. Ya que el Ti es el que posee el potencial de electrodo más negativo, es el elemento que iniciará con el proceso.

Qiu et al. (2015) reportaron que en aleaciones base Ti donde los elementos aleantes muestran potenciales de corrosión más altos que los del Ti, favorecen que este elemento pueda disolverse preferencialmente durante las etapas iniciales de la corrosión; lo que provoca una acumulación superficial de los otros elementos producto de la pérdida del Ti [115]. Lo anterior trae como resultado, que el potencial de la aleación tienda hacia potenciales más nobles que el potencial crítico de pasivación del Ti puro. El proceso descrito anteriormente ocurre en una aleación Ti-Bi, donde el Bi es un elemento más noble que el Ti, es decir muestra mayor resistencia al proceso de corrosión. Sin embargo para el caso de la aleación Ti-Nb-Zr-Fe, aunque el Fe es el elemento más noble, la resistencia de su capa de óxido es mucho menor; por lo tanto será el material que se disolverá preferencialmente hasta dejar una acumulación superficial de los otros elementos.

Por otra parte, Petrásová & Losertová (2015) proponen que en el comportamiento de corrosión puede estar relacionado al tipo de fases presentes, asegurando que la presencia de precipitados de fase  $\alpha$  acicular dispersos en una matriz de fase  $\beta$ ; pueden actuar como pares galvánicos que llevan a aceleradas velocidades de corrosión [116].

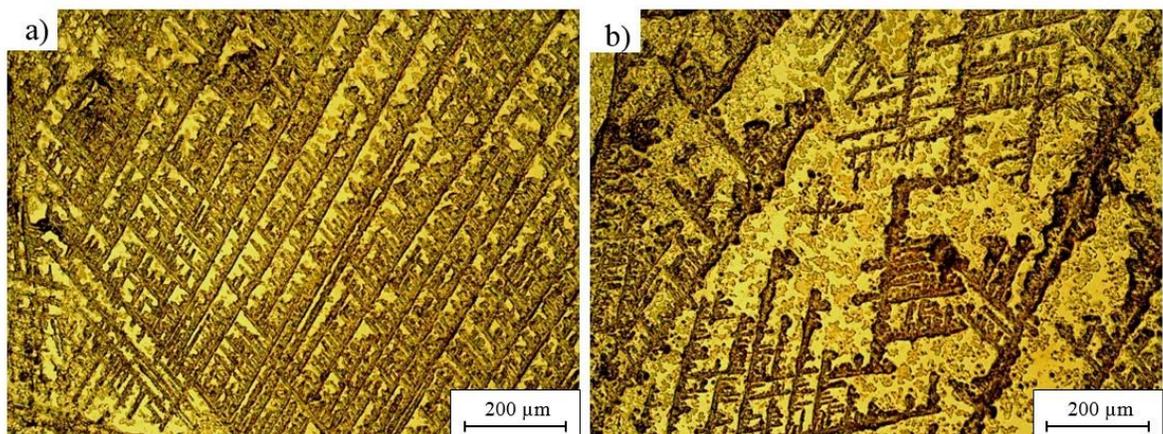


Figura 4-16. Degradación superficial no homogénea para a) 3Fe y b) 4Fe las cuales sufrieron tasas de corrosión de  $0.914 \times 10^{-3}$  y  $0.510 \times 10^{-3}$  mm/año respectivamente.

Ambos mecanismos implican que la resistencia a la corrosión de las aleaciones está influenciada por las diferencias en la composición química. De la *Figura 4-16* se observa que el mecanismo de corrosión no es uniforme sobre toda la superficie del material, comprobando de esta manera que la resistencia de la capa pasivadora se ve afectada de manera irregular. Sin embargo es necesario desarrollar más investigación, para identificar la composición de la capa superficial; que permita explicar exactamente el mecanismo de corrosión que presentan las aleaciones.

La Tabla 4-8 hace una comparación de diversas aleaciones desarrolladas para aplicación biomédica. Los valores de  $i_{corr}$  se encuentran en rangos similares para todas las aleaciones, no obstante la muestra 5Fe presenta los más bajos valores de las aleaciones reportadas.

*Tabla 4-8. Densidades de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) para algunas aleaciones base Ti de aplicación biomédica.*

<b>Aleación (%at)</b>	<b><math>i_{corr}</math> (nA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Referencia</b>
Ti-19Nb-10Zr-1Fe	20.30	
Ti-18Nb-10Zr-2Fe	90.50	
Ti-17Nb-10Zr-3Fe	40.10	Esta investigación
Ti-16Nb-10Zr-4Fe	22.30	
Ti-15Nb-10Zr-5Fe	9.44	
Ti-6Al-4V	26	[76]
Ti-24Nb-4Zr-8Sn	32	
Ti Cp	76.1	[112]
Ti-30Nb-6Sn	75	[60]
Ti-25Nb-17Ta	47	[111]
Ti-13Nb-13Zr	28	[113]

## 4.5 Evaluación in vitro.

Las células tienen la capacidad de vivir, reproducirse e incluso de diferenciarse cuando son cultivadas en placas de plástico con las condiciones de cultivo adecuadas. De esta manera las células pueden ser observadas y analizadas bioquímicamente, con la finalidad de estudiar el efecto de compuestos agregados al cultivo.

Para evaluar el comportamiento biológico de implantes metálicos de aplicación biomédica, es necesario realizar pruebas in vitro; donde una parte del material a estudiar es inmerso en un cultivo celular. Con las pruebas in vitro es posible determinar diversos efectos del material a estudiar sobre las células, como son la viabilidad y proliferación o diferenciación. Para ello se consideran diversos parámetros que pueden afectar esto, como lo es la composición química, la morfología, rugosidad o hidrofobicidad del material. Siendo este último un factor determinante, ya que la mayoría de las células no pueden vivir en suspensión y requieren de una superficie sólida sobre la cual se adhieran, crezcan y se reproduzcan.

La *Tabla 4-9* contiene los resultados de rugosidad (Ra) y ángulo de contacto para las diferentes muestras. Al aplicar el método de significancia estadística de Tukey para comparaciones múltiples a los valores de rugosidad y ángulo de contacto, se considera que no existe diferencia significativa entre los diferentes grupos ( $p > 0.05$ ). Por lo tanto la rugosidad del material y su ángulo de contacto no son consideradas como una variable que pueda tener efecto en las pruebas in vitro.

*Tabla 4-9. Rugosidad superficial y ángulo de contacto para las diferentes muestras (n=6). No existe diferencia significativa en los resultados ( $p > 0.05$ ).*

	<b>1Fe</b>	<b>2Fe</b>	<b>3Fe</b>	<b>4Fe</b>	<b>5Fe</b>
Ra (nm)	40.1 ± 4.6	30.1 ± 6.7	38.3 ± 10.4	37.4 ± 10.0	27.5 ± 5.8
Angulo de contacto (°)	51.44 ± 6.5	45.41 ± 1.99	44.94 ± 7.01	47.47 ± 7.45	44.50 ± 7.66

Promedio ± Desviación estándar.

En general cuando una superficie muestra ángulos de contacto con agua mayores a 90° se considera que es hidrofóbica. En el caso de las aleaciones Ti-Nb-Zr-Fe todas las muestras

tienen ángulos de contactos bajos, lo que implica que presentan alta hidrofiliidad. Tales resultados son muy favorecedores ya que las células tendrán la posibilidad de adherirse, crecer y reproducirse sobre las aleaciones Ti-Nb-Zr-Fe. Según Liu et al. (2009) la adhesión celular está relacionada con las propiedades del material sobre el cual están siendo sembradas, en particular con la rugosidad e hidrofiliidad. Sin embargo consideran que el factor determinante es la hidrofiliidad [117].

La hidrofiliidad del material determina la facilidad con que el agua se adhiere a la superficie del material. Sin embargo en términos de viabilidad celular, superficies con mayor hidrofiliidad (bajos ángulos de contacto) inducen la absorción de proteínas favoreciendo la adhesión celular [118]. Nune et al. (2017) establece que alta hidrofilia superficial favorece la adherencia, la expansión celular y la expresión proteínica relacionada a procesos de diferenciación celular [119]. Por lo tanto se espera que las aleaciones de ésta investigación, presenten en primera instancia viabilidad y posteriormente favorezcan la diferenciación celular.

El segundo aspecto a estudiar fue la rugosidad superficial, ya que valores de rugosidad altos implican una gran cantidad de área superficial sobre la cual las células puedan adherirse. En la presente investigación se buscó obtener bajos valores de rugosidad, puliendo la superficie expuesta de la aleación hasta acabado espejo con alúmina de 1µm. El objetivo de disminuir los valores de rugosidad, era originar condiciones no tan favorables para la adhesión celular.

#### **4.5.1 Viabilidad celular.**

La *Figura 4-17* muestra el cambio en intensidad de fluorescencia, en función con el número inicial de células HEPM sembradas en las muestras por un periodo de 7 días. El cambio en intensidad está relacionado con la actividad metabólica de las células. Al observar un incremento en intensidad con respecto a los tres periodos de tiempo considerados, se puede decir que todas las muestras son viables para interactuar en ambientes biológicos; es decir no tienen efecto citotóxico. Los resultados del ANOVA de dos factores indican que las variables consideradas (tiempo de incubación y %at de Fe) influyen en la viabilidad y proliferación. Estadísticamente los valores de las muestras 1Fe, 2Fe y 5Fe son mayores y

significativamente diferentes ( $p < 0.05$ ) con respecto al control. Lo anterior implica que para esos casos las propiedades que presentan las aleaciones, favorecen incluso mayor que en el plato de cultivo la proliferación.

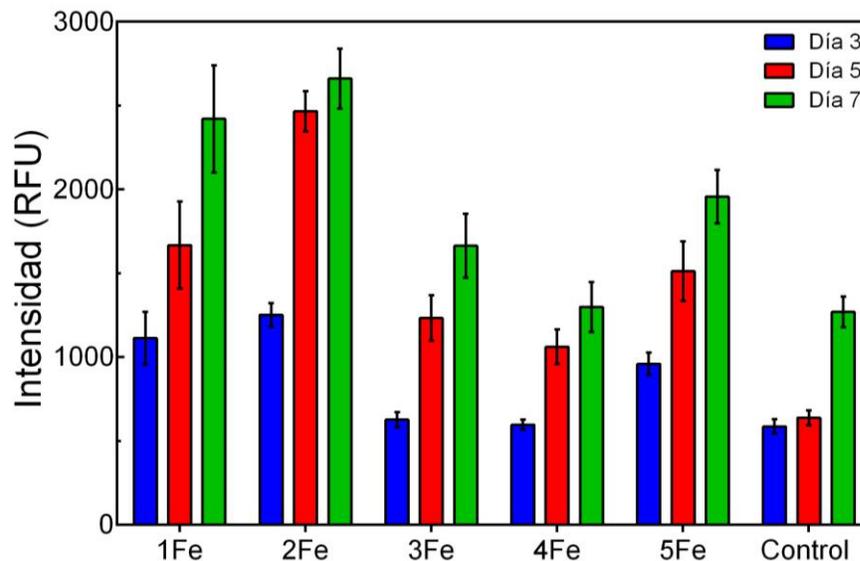


Figura 4-17. Cambio en intensidad de fluorescencia relacionado a viabilidad celular para los periodos de tiempo 3, 5 y 7 días.

En cuanto a la cantidad de células vivas es posible observar que para mayores contenidos de Fe disminuye la proliferación, encontrándose los valores más bajos para las muestras 3Fe y 4Fe. Sin embargo se tiene como excepción la muestra 5Fe, donde se identifica que los valores de fluorescencia son mayores a los de 3Fe y 4Fe, lo que indica un incremento en la proliferación celular.

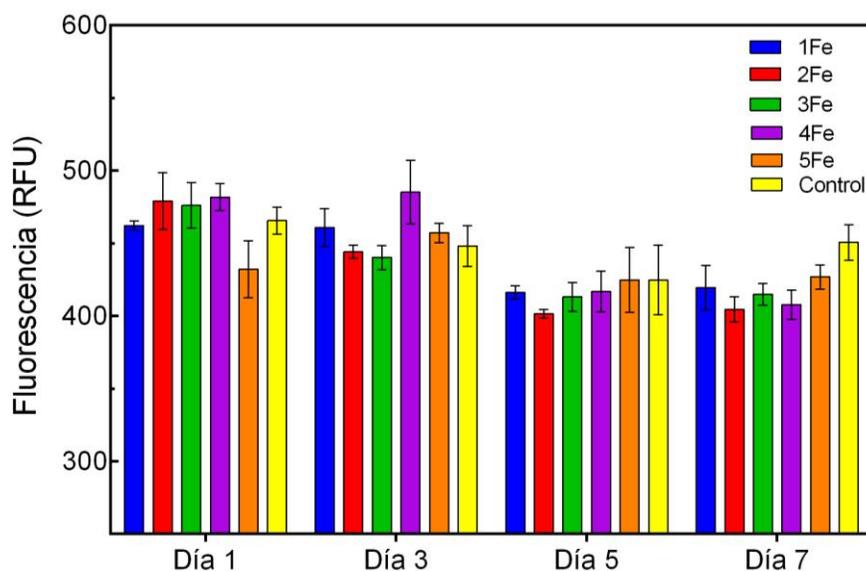
Se sabe que el fenómeno de corrosión y por lo tanto de liberaciones de iones metálicos afecta la viabilidad. Para bajos contenidos de Fe la proliferación es alta. Esto quiere decir que a pesar de que existe liberación de iones, éstos no afectan a las células. Sin embargo conforme se aumenta el % de Fe la viabilidad comienza a decrecer. Tal fenómeno puede estar relacionado a que si iones de elementos como Nb, Zr o Ti son liberados a los tejidos circundantes, éstos no presentan efecto alergénico, mutagénico, genotóxico o carcinógeno; teniendo únicamente un ligero efecto citotóxico [24]. Caso contrario ocurre con el incremento en contenidos de Fe, ya que a excepción de la muestra 5Fe, su aumento se traducen en una mayor velocidad de corrosión y de liberación de iones y dado que el Fe es

un elemento con efecto genotóxico y ligeramente citotóxico; [24, 120] esta puede ser la causa de la disminución en la viabilidad.

El incremento en viabilidad mostrado por la muestra 5 Fe puede estar relacionado a que esta aleación sólo presenta fase  $\beta$ , caracterizada por presentar mayor resistencia a la corrosión y por lo tanto una menor cantidad de liberación de iones metálicos; los cuales son los causantes de disminución de la compatibilidad. Cabe destacar que la proliferación fue mayor para todos los discos de aleación que en el plato de poliestireno utilizado como control positivo. Lo que indica que la composición química de la aleación no afecta de manera negativa la viabilidad celular.

#### 4.5.2 Actividad Fosfatasa Alcalina (ALP).

La actividad fosfatasa alcalina es un marcador temprano del proceso de diferenciación hacia células tipo osteoblasto y es considerado un importante factor en la formación de tejido óseo [121]. Para la prueba de actividad fosfatasa alcalina (*Figura 4-18*) se realizó un análisis ANOVA de 2 factores en el que se evaluó el efecto combinado del tiempo (1, 3, 5 y 7 días) y %at de Fe (1, 2, 3, 4, 5). Se encontró que el % de Fe no tiene efecto sobre la capacidad de diferenciación de las células ( $p>0.05$ ), contrario al parámetro tiempo donde si existe diferencia significativa ( $p<0.05$ ).



*Figura 4-18. Disminución de la actividad fosfatasa alcalina después un periodo de incubación de 7 días.*

La actividad ALP exhibe valores superiores para los días 1 y 3 de incubación. Para periodos mayores de tiempo existe una disminución de la actividad fosfatasa alcalina. Lo que tiene sentido ya que este tipo de actividad está identificada como un marcador temprano, con mayor expresión en los primeros días de haber inmerso los discos de aleación en el cultivo [122].

Investigaciones de Qiu et al. (2015) en la aleación Ti-Bi han mostrado un comportamiento similar donde se intensifica la expresión los primeros 3 días de incubación, mientras que para los siguientes días se presenta una disminución [115]. De igual manera las aleaciones Ti-Bi no favorecen la expresión de ALP más que en la muestra utilizada como control.

Aunque estadísticamente no existe diferencia significativa en la actividad ALP comparada con la muestra control, en las aleaciones Ti-Nb-Zr-Fe está expresada tal proteína; lo que indica que la superficie de las aleaciones favorece la interacción célula-material, característico de los procesos de diferenciación hacia células de tipo osteoblasto.

#### **4.5.3 Expresión genética.**

La prueba de transcripción inversa de reacción en cadena de la polimerasa es una técnica usada para determinar cómo la expresión genética de un gen particular cambia con el tiempo al ser sometido a un estímulo. El término expresión genética hace referencia al proceso, por medio del cual las células son orientadas para desarrollar una función en específico.

En el presente trabajo se investigó el efecto de las aleaciones Ti-Nb-Zr-Fe sobre la capacidad de diferenciación de las células madre de origen humano (HEPM) hacia células especializadas tipo osteoblastos.

Los osteoblastos son células encargadas del mantenimiento, crecimiento y regeneración del tejido óseo y son conocidos por diferenciarse de células madre. Su diferenciación incluye todo un proceso, donde para diferentes periodos de tiempo se presentan determinadas características únicas de la célula. Una vez que las células son sembradas en las muestras, éstas pasan por diversas etapas. La primera corresponde a la adhesión sobre la superficie de

la muestra, la segunda corresponde a la proliferación y finalmente llega la etapa de diferenciación.

El proceso de diferenciación hacia células de tipo osteoblasto, está relacionado con la aparición de diversos factores de transcripción. El factor de transcripción Runx2 es considerado el factor predominante. Por lo tanto su expresión es esencial para la diferenciación de células hacia los osteoblastos y posteriormente para la formación de tejido óseo [123]. Existen otros factores que aunque no son predominantes también son un buen indicio, sobre el proceso de diferenciación de las células. Adicional al factor Runx2 como marcador temprano se buscó la expresión de los factores Osterix y Colágeno I. Como marcadores tardíos, caracterizados por expresarse en las últimas etapas de diferenciación celular se buscaron los marcadores Osteonectin y Osteopontin.

De los resultados de la transcripción inversa de reacción en cadena de la polimerasa en tiempo real (*Figura 4-19*) es posible identificar la expresión de los genes Runx2, Colágeno I, Osterix y Osteonectin a su respectiva temperatura y longitud de onda de aparición. Aunque los resultados son sólo cualitativos y no muestran en qué proporción aparecen estos marcadores, lo anterior implica que el material induce el proceso de diferenciación. Esto significa que todas las aleaciones Ti-Nb-Zr-Fe promueven la colonización de su superficie con células de tipo osteoblasto, hecho que es indispensable si se desea obtener una buena capacidad de oseointegración entre el material metálico del implante y el hueso [122].

Es claro ver que después de 7 días de haber sembrado las células sobre los disco de aleación no existe expresión del marcador Osteopontin, el cual es considerado al igual que Osteonectin un marcador tardío que será expresado en las últimas etapas de diferenciación [124]. Tal hecho debe estar relacionado a que 7 días no fue el suficiente tiempo para permitir su expresión. Sin embargo su ausencia no es alarmante ya que existe expresión de otros factores de transcripción.

Existen diversos componentes que pueden afectar la expresión genética. Estudios de Kato et al. (2000) sugieren que la expresión genética se ve disminuida para bajas velocidades de proliferación celular [125]. Por lo tanto bajos ángulos de contacto (buena hidrofiliidad) favorecen la proliferación y altas tasas de proliferación favorecen la diferenciación celular,

lo cual ha sido demostrado en otras investigaciones [126]. Dado que las aleaciones Ti-Nb-Zr-Fe mostraron mayor viabilidad que los mismos platos de cultivo, los resultados de expresión genética son muy favorecedores, mostrando que aunque existe liberación de iones, su efecto no fue lo suficientemente considerable para inhibir su expresión.

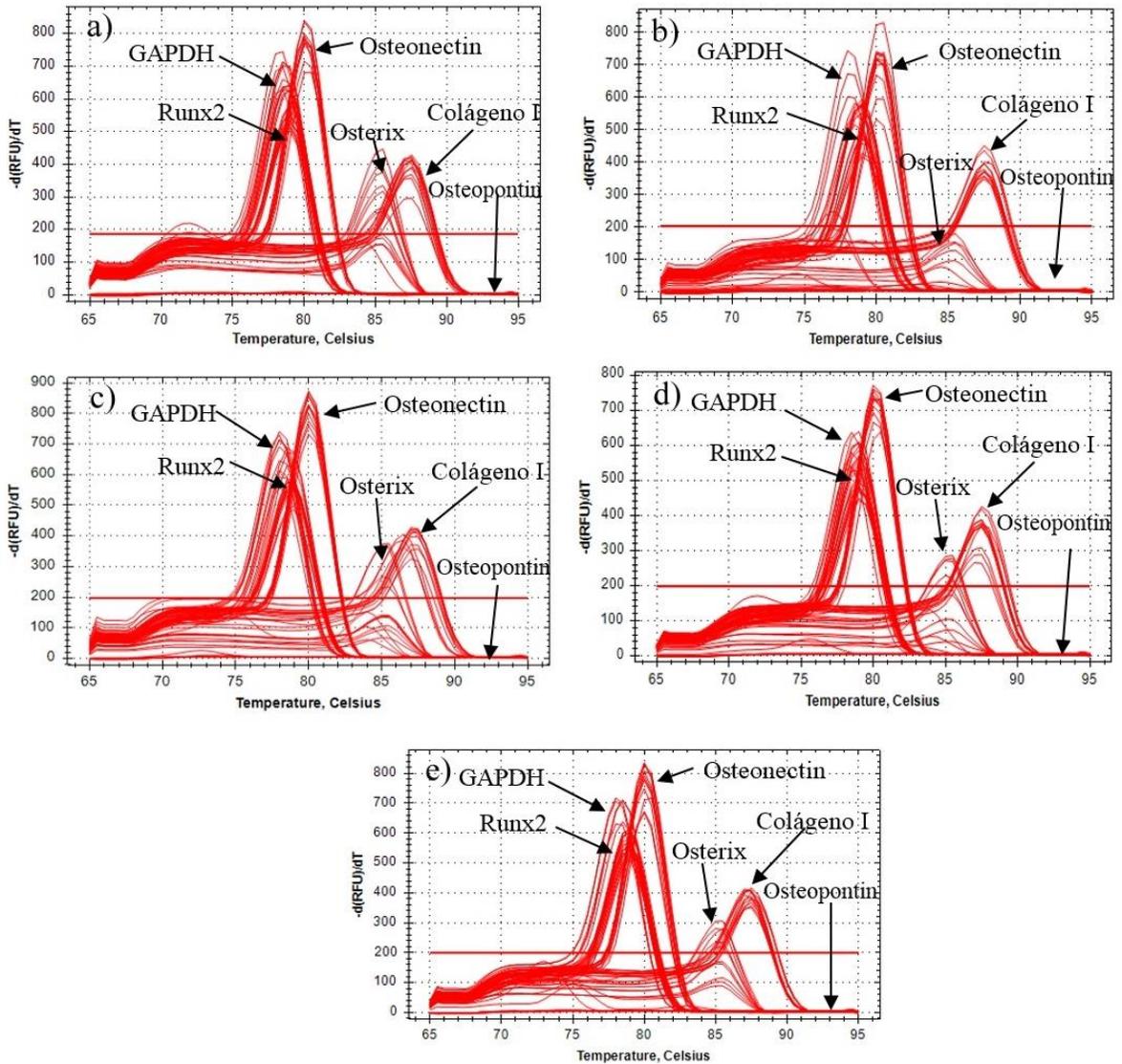


Figura 4-19. Identificación de factores de transcripción expresados en un periodo de 7 días.

## 4.6 Conclusiones.

En el presente trabajo se investigó el efecto del Fe como elemento dopante sobre: la estabilidad de la fase  $\beta$ , la microestructura, las propiedades mecánicas y el comportamiento biológico de la aleación Ti-Nb-Zr. Los resultados indican que pequeñas adiciones de Fe, tienen un efecto significativo tanto en el tipo de estructura cristalina como en la microestructura; lo que se traduce en una considerable mejora de las propiedades mecánicas y biológicas de la aleación Ti-Nb-Zr.

Otro factor que tuvo impacto sobre el tipo de estructura cristalina y las características microestructurales, fue el someter las muestras a altas velocidades de enfriamiento por efecto de solidificación sobre un crisol de Cu enfriado por agua; hecho que en conjunto con la adición de elementos tipo  $\beta$ , resultó en la formación de fases metaestables y en el caso de las aleaciones con alta cantidad de fase  $\beta$  una solidificación de tipo dendrítica. Los resultados indican que las aleaciones 1Fe, 3Fe y 4Fe presentan una estructura bimodal  $\alpha'+\beta$ . Mientras que para las aleaciones 2Fe y 5Fe sólo se identificó la fase  $\beta$ .

El hecho de haber identificado una estructura bimodal no implicó un aumento de las propiedades mecánicas; siendo el factor determinante el contenido de Fe, ya que para las muestras 4Fe y 5Fe se identificó un comportamiento refinador de grano; factor que en conjunto con el efecto de endureciendo por solución sólida se tradujo en un aumento de la dureza del material sin afectar considerablemente el módulo de elasticidad.

La simulación de la estructura cristalina en conjunto con los resultados de nanoindentación, han permitido postular que las aleaciones presentan un posible comportamiento característico de las aleaciones con memoria; llamado supereleasticidad, el cual es caracterizado por permitir alcanzar grandes deformaciones recuperables. Alcanzando la muestra 5Fe una recuperación de 54.79% con respecto a la profundidad total alcanzada por el indentador.

Los resultados de resistencia a la corrosión demostraron que aunque un aumento en el contenido de Fe implicó un incremento en la tasa de corrosión, el tipo de fases presentes fue el factor determinante en el comportamiento de corrosión de las aleaciones. Por lo tanto

la existencia de una estructura bifásica  $\alpha'+\beta$  en conjunto con una distribución no homogénea de los elementos de aleación indica que puede haber zonas donde la resistencia a la corrosión es menor. De esta manera la muestra con un contenido de 5%at Fe y presencia sólo de fase  $\beta$  mostró la velocidad de corrosión más baja.

Los resultados de viabilidad y proliferación demuestran que todas las aleaciones tiene un bajo efecto citotóxico al presentar una mayor proliferación que en la muestra control y pese a que existe liberación de iones metálicos, la concentración de éstos no es lo suficientemente considerable para inhibir la proliferación o afectar la diferenciación hacia células tipo osteoblasto.

En referencia a las aleaciones biomédicas de uso comercial empleadas en la fabricación de implantes ortopédicos, la aleación Ti-15Nb-10Zr-5Fe %at tipo  $\beta$  mostró la mejor combinación de propiedades mecánicas, químicas y biológicas que la convierten en un potencial candidato para la fabricación de dispositivos biomédicos.

#### **4.7 Recomendaciones y trabajos futuros.**

La posibilidad de realizar ensayos de tensión con el objetivo de obtener una curva esfuerzo-deformación, permitiría confirmar el posible comportamiento de memoria de forma. Además se obtendría otro tipo de información importante como el esfuerzo de fluencia y esfuerzo de rotura del material.

Realizar más análisis con MEB en conjunto con pruebas de composición por espectroscopía de energía dispersiva, permitiría elucidar completamente la distribución de los elementos para las diferentes fases en conjunto con el posible fenómeno de separación de fases; estudios que complementarían la explicación para el mecanismo de corrosión que sufrieron las aleaciones.

Estudiar el efecto de un tratamiento de solubilización seguido de un temple en agua, permitiría determinar si es posible retener completamente la fase  $\beta$  a temperatura ambiente y el efecto que esto produciría sobre sus propiedades.

Dado que los elementos de la presente investigación mostraban gran diferencia en sus puntos de fusión, sería recomendable hacer un aleado mecánico anterior al proceso de fundición. Por otra parte sería factible el utilizar procesos de metalurgia de polvos cuando se trabaja con elementos que poseen altos puntos de fusión con el objetivo de facilitar una distribución homogénea de los elementos aleantes.

Es recomendable continuar con el estudio de aleaciones Ti-Nb-Zr tipo  $\beta$  y probar el efecto de la adición de otros elementos como el Mo, Cr o Sn; los cuales también son considerados como elementos que puede mejorar considerablemente las propiedades de las aleaciones y que muestra un bajo efecto tóxico cuando son utilizados en bajas proporciones.

## Bibliografía.

- [1] RTI International Metals, Inc. Company, «Titanium Alloy Guide,» [En línea]. Available: <http://www.rtiintl.com/Titanium/RTI-Titanium-Alloy-Guide.pdf>. [Último acceso: 3 12 2015].
- [2] J. Pino Mínguez, «Tesis Doctoral. Estudio Nanométrico de Biocompatibilidad y Adhesividad Celular a Biomateriales Utilizados en Cirugía Ortopédica,» España, 2008.
- [3] Y. Li, C. Wong , J. Xiong , P. Hodgson y C. Wen, «Cytotoxicity of titanium and titanium alloying elements,» *Journal of Dental Research*, vol. 89, n° 5, pp. 493-497, 2010.
- [4] G. Duffo, «Materiales y materias primas. Biomateriales,» *Guia Didáctica*, pp. 1-43, 2011.
- [5] B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen y J. E. Lemons, *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*, China: Elsevier, 2004.
- [6] J. B. Park y J. D. Bronzino, *Biomaterials: principles and applications*, USA: CRC Press LLC, 2002.
- [7] L. Bolzoni, E. Ruiz-Navas y E. Gordo, «Feasibility study of the production of biomedical Ti–6Al–4V alloy by powder metallurgy,» *Materials Science and Engineering C*, vol. 49, pp. 400-407, 2015.
- [8] M. T. Mohammed, Z. A. Khan y A. N. Siddiquee, «Beta Titanium Alloys: The Lowest Elastic Modulus for Biomedical Applications: A Review,» *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, vol. 8, n° 8, pp. 820-825, 2014.
- [9] S. Li, Y. Hao, R. Yang, Y. Cui y M. Niinomi, «Effect of Nb on Microstructural Characteristics of Ti–Nb–Ta–Zr Alloy for Biomedical Applications,» *Materials Transactions*, vol. 43, n° 12, pp. 2964-2969, 2002.
- [10] M. Niinomi, T. Hattori, K. Morikawa, T. Kasuga, A. Suzuki, H. Fukui y S. Niwa, «Development of Low Rigidity  $\beta$ -type Titanium Alloy for Biomedical Applications,» *Materials Transactions*, vol. 43, n° 12, pp. 2970-2977, 2002.
- [11] Joseph R. Davis Davis & Associates, *Handbook of Materials For Medical Devices*, United States of America: ASM International, 2003.
- [12] M. Niinomi, «Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods,» *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 4, n° 5, p. 445–454, 2003.
- [13] Y. Okazaki, S. Rao, S. Asao, T. Tateishi, S. Katsu y Y. Furuki , «Effects of Ti, Al and V concentrations on cell viability,» *Materials Transactions*, vol. 39, n° 10, pp. 1053-1062, 1998.
- [14] S. A. Katz y H. Salem, «The toxicology of chromium with respect to its chemical speciation: A review,» *Journal of Applied Toxicology*, vol. 13, n° 3, p. 217–224, 1993.

- [15] H. T. Holden, R. K. Oldham y J. R. Ortald, «Standardization of the Chromium-51 Release, Cell-Mediated Cytotoxicity Assay: Cryopreservation of Mouse Effector and Target Cells2,» *Journal of the national cancer institute*, vol. 58, n° 3, pp. 611-622, 1977.
- [16] P. R. Walker, J. LeBlanc y M. Sikorska, «Effects of aluminum and other cations on the structure of brain and liver chromatin,» *Biochemistry*, vol. 28, n° 9, p. 3911–3915, 1989.
- [17] V. Kumar y K. D. Gill, «Aluminium neurotoxicity: neurobehavioural and oxidative aspects,» *Journal of Toxicology*, vol. 83, n° 11, pp. 965-978, 2009.
- [18] The bone and joint decade, «The bone and joint decade. Global Alliance for Musculoskeletal Health,» 2015. [En línea]. Available: <http://bjdonline.org/>. [Último acceso: 16 12 2015].
- [19] INEGI, «INEGI,» 2013. [En línea]. Available: [http://www.inegi.org.mx/prod\\_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/censos/poblacion/2010/discapacidad/702825051785.pdf](http://www.inegi.org.mx/prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/censos/poblacion/2010/discapacidad/702825051785.pdf). [Último acceso: 17 02 2016].
- [20] ONU, «ONU México,» 25 09 2015. [En línea]. Available: <http://www.onu.org.mx/agenda-2030/objetivos-del-desarrollo-sostenible/>. [Último acceso: 06 06 2017].
- [21] J. Park y R. Lakes, *Biomaterials: An Introduction*, Third Edition ed., New York: Springer, 2007.
- [22] M. Abdel-Hady Gepreel y M. Niinomi, «Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation,» *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, vol. 20, p. 407–415, 2013.
- [23] L. Gaviria, J. P. Salcido, T. Guda y J. L. Ong, «Current trends in dental implants,» *Journal of the Korean Association of Oral and Maxillofacial Surgeons*, vol. 40, n° 2, pp. 50-60, 2014.
- [24] A. Biesiekierski, J. Wang, M. Abdel-Hady Gepreel y C. Wen, «A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys,» *Acta Biomaterialia*, vol. 8, n° 5, p. 1661–1669, 2012.
- [25] K.-K. Chew, S. H. S. Zein y A. L. Ahmad, «The corrosion scenario in human body: Stainless steel 316L orthopaedic implants,» *Natural Science*, vol. 4, n° 3, pp. 184-188, 2012.
- [26] J. E. González Ruiz y A. Paz Ramos, «Composición de las disoluciones y parámetros de los procesos empleados en la aplicación de recubrimientos biomiméticos sobre titanio,» *Revista CENIC Ciencias Químicas*, vol. 40, n° 2, pp. 73-79, 2009.
- [27] Y. Song, D. S. Xu, R. Yang, D. Li, W. T. Wu y Z. X. Guo, «Theoretical study of the effects of alloying elements on the strength and modulus of  $\beta$ -type bio-titanium alloys,» *Materials Science and Engineering A*, vol. 260, n° 1-2, pp. 269-274, 1999.
- [28] Y. Okazaki, «Comparison of Fatigue Properties and Fatigue Crack Growth Rates of Various Implantable Metals,» *Materials*, vol. 5, n° 12, pp. 2981-3005, 2012.
- [29] D. R. Sumner, T. M. Turner, R. Igloria, R. M. Urban y J. O. Galante, «Functional adaptation and ingrowth of bone vary as a function of hip implant stiffness,» *Journal of Biomechanics*, vol. 31, n° 10, p. 909–917, 1998.
- [30] R. Huiskes, H. Weinans y B. Van Rietbergen, «The Relationship Between Stress Shielding and Bone Resorption Around Total Hip Stems and the Effects of Flexible Materials,»

*Clinical orthopaedics and related research*, vol. 274, pp. 124-134, 1992.

- [31] V. Karageorgiou y D. Kaplan, «Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis,» *Biomaterials*, vol. 26, n° 27, p. 5474–5491, 2005.
- [32] S. Singh y A. Harsha, «Analysis of Femoral Components of Cemented Total Hip-Arthroplasty,» *Journal of The Institution of Engineers*, vol. 97, n° 2, pp. 119-120, 2015.
- [33] ASTM F 67 – 06, Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications, ASTM International, 2008.
- [34] US Army Materials and Mechanics Research Center, Military Handbook Titanium and Titanium Alloys, Washington, D. C.: Department of Defense, 1974.
- [35] ASM International, Handbook of Corrosion Data, B. D. Craig y D. B. Anderson, Edits., Denver, Colorado: ASM International, 1995.
- [36] ASM International, ASM Handbook, Volume 3, Alloy Phase Diagrams, United States of America: ASM International, 1992.
- [37] W. Steurer, «Crystal structure of the metallic elements,» de *Physical Metallurgy*, IV ed., R. Cahn y P. Haasen, Edits., Amsterdam, 1996, p. 1.
- [38] C. Leyens y M. Peters, Titanium and Titanium Alloys, Federal Republic of Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- [39] W. Duerig y J. C. Williams, «Overview: Microstructure and Properties of Beta-Titanium Alloys,» 1984, p. 19-69.
- [40] J. Matyka, F. Faudot y J. Bigot, «Study of iron solubility in  $\alpha$  titanium,» *Scripta Metallurgica*, vol. 13, n° 7, p. 645–648, 1979.
- [41] G. Lütjering y J. C. Williams, Titanium, New York: Springer-Verlag, 2007.
- [42] J. D. Destefani, «Introduction to Titanium and Titanium Alloys,» de *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, vol. Volume 2, ASM International, 1992, pp. 1770-1771.
- [43] Y. Yang, Investigation of the martensitic transformation and the deformation mechanisms occurring in the superelastic Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy, INSA de Rennes, 2015.
- [44] P. Barriobero Vila, Tesis Doctoral. Phase transformation kinetics during continuous heating of  $\alpha+\beta$  and metastable  $\beta$  titanium alloys, Viena: Universidad Tecnológica de Viena, 2015.
- [45] A. Kishan Behera, Tesis Maestria. A Study Of Mechanisms To Engineer Fine Scale Alpha Phase Precipitation In Beta Titanium Alloy Beta 21s, University Of North Texas, 2013.
- [46] J. Vydehi Arun, Titanium alloys: an atlas of structures and fracture features, CRC Press, 2006.
- [47] J. D. Cotton, R. D. Briggs, R. R. Boyer, S. Tamirisakandala, P. Russo, N. Shchetnikov y J. C. Fanning, «State of the Art in Beta Titanium Alloys for Airframe Applications,» *The Minerals, Metals & Materials Society*, vol. 67, n° 6, pp. 1281-1303, 2015.

- [48] Y. Li, C. Yang, H. Zhao, S. Qu, X. Li y Y. Li, «New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications,» *Materials*, vol. 7, n° 3, pp. 1709-1800, 2014.
- [49] D. L. Moffat y D. C. Larbalestier, «The competition between martensite and omega in quenched Ti-Nb alloys,» *Metallurgical Transactions A*, vol. 19, n° 7, pp. 1677-1686, 1988.
- [50] S. Banerjee y P. Mukhopadhyay, *Phase Transformations: Titanium and Zirconium Alloys*, Mumbai, India: ELSEVIER, 2007.
- [51] G. Welsch, R. Boyer y E. W. Collings, *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*, USA: ASM International , 2007.
- [52] Y. Zhentao y Z. Lian, «Influence of martensitic transformation on mechanical compatibility of biomedical type titanium alloy TLM,» *Materials Science and Engineering A*, n° 438-440, p. 391-394, 2006.
- [53] L. Gammon, R. Briggs, J. Packard, K. Batson, R. Boyer y C. Dombly, «Metallography and Microstructures of Titanium and Its Alloys,» de *Metallography and Microstructures*, vol. 9, ASM International, 2004, p. 899-917.
- [54] N. Yukawa y M. Masahiko , «Alloy phase stability index». Japon Patente 4,824,637, 25 April 1989.
- [55] M. Abdel-Hady, K. Hinoshita y . M. Morinaga, «General approach to phase stability and elastic properties of  $\beta$ -type Ti-alloys using electronic parameters,» *Scripta Materialia*, vol. 55, n° 5, p. 477-480, 2006.
- [56] P. K. Kumar y D. C. Lagoudas, «Introduction to Shape Memory Alloys,» de *Shape Memory Alloys*, USA, Springer, 2008, pp. 1-51.
- [57] K. Otsuka y C. M. Wayman, *Shape Memory Materials*, United Kingdom: Cambridge Univesity Press, 1999.
- [58] K. Dai y C. Q. Ning, «Shape Memory Alloys and their Medical Application,» de *Biomechanics and biomaterials in orthopedics*, London, Springer-Verlag , 2004, pp. 179-184.
- [59] C. Wayman y T. Duerig, «An Introduction to Martensite and Shape Memory,» de *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, Great Britain, Courier International Ltd, 1990, pp. 3-20.
- [60] P. E. Moraes, R. J. Contieri, E. S. Lopes, A. Robin y R. Caram, «Effects of Sn addition on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Ti-Nb-Sn alloys,» *Materials Characterization*, vol. 96, pp. 273-281, 2014.
- [61] X.-h. Wang, J.-s. Li, R. Hu, H.-c. Kou y L. Zhou, «Mechanical properties of porous titanium with different distributions of pore size,» *Transaction Nonferrous Metals Society of China*, vol. 23, n° 8, p. 2317-2322, 2013.
- [62] F. Sun, Y. Hao, S. Nowak, T. Gloriant, P. Laheurte y F. Prima, «A thermo-mechanical treatment to improve the superelastic performances of biomedical Ti-26Nb and Ti-20Nb-6Zr (at.%) alloys,» *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, vol. 4, n° 8, pp. 1864-1872, 2011.

- [63] L. S. Wei, H. Y. Kim y S. Miyazaki, «Effects of oxygen concentration and phase stability on nano-domain structure and thermal expansion behavior of Ti–Nb–Zr–Ta–O alloys,» *Acta Materialia*, vol. 100, pp. 3313–322, 2015.
- [64] W. Tanwongwan y J. Carmai, «Finite Element Modelling of Titanium Foam Behaviour for Dental Application,» de *Proceedings of the World Congress on Engineering*, London, U.K., 2011.
- [65] X. Bai, S. Sandukas, M. R. Appleford, J. L. Ong y A. Rabiei, «Deposition and investigation of functionally graded calcium phosphate coatings on titanium,» *Acta Biomaterialia*, vol. 5, n° 9, p. 3563–3572, 2009.
- [66] J. Raphael, M. Holodniy, S. B. Goodman y S. C. Heilshorn, «Multifunctional coatings to simultaneously promote osseointegration and prevent infection of orthopaedic implants,» *Biomaterials*, vol. 84, p. 301–314, 2016.
- [67] F. J. Gil y J. A. Planell, «Aplicaciones biomédicas del titanio y sus aleaciones,» *Biomecánica*, pp. 34–42, 1993.
- [68] V. S. Saji y H. C. Choe, «Electrochemical corrosion behaviour of nanotubular Ti–13Nb–13Zr alloy in Ringer’s solution,» *Corrosion Science*, vol. 51, n° 8, p. 1658–1663, 2009.
- [69] K. Yasuda y P. Schmuki, «Formation of Self-Organized Zirconium Titanate Nanotube Layers by Alloy Anodization,» *Advanced Materials*, vol. 19, n° 13, p. 1757–1760, 2007.
- [70] J. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer y P. Schmuki, «TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications,» *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 11, n° 1, p. 3–18, 2007.
- [71] P. I. Branemark, U. Breine, B. Johansson, P. J. Roylance, H. Rockert y J. M. Yoffey, «Regeneration of bone marrow. A clinical and experimental study following removal of bone marrow by curettage,» *Acta Anatomica*, vol. 59, n° 1-2, pp. 1-46, 1964.
- [72] I. Hacısalihoglu, A. Samancıoglu, F. Yildiz, G. Purcek y A. Alsaran, «Tribocorrosion properties of different type titanium alloys in simulated body fluid,» *Wear*, n° 332–333, p. 679–686, 2014.
- [73] J. Kim, H. Kim, T. Inamura, H. Hosoda y S. Miyazaki, «Shape memory characteristics of Ti–22Nb–(2–8)Zr(at.%) biomedical alloys,» *Materials Science and Engineering A*, vol. 403, n° 1-2, p. 334–339, 2005.
- [74] M.-K. Han, M.-J. Hwang, M.-S. Yang y H.-S. Yang, «Effect of zirconium content on the microstructure, physical properties and corrosion behavior of Ti alloys,» *Materials Science & Engineering A*, vol. 616, p. 268–274, 2014.
- [75] M. Abdel-Hady, H. Fuwa, K. Hinoshita, H. Kimura, Y. Shinzato y M. Morinaga, «Phase stability change with Zr content in  $\beta$ -type Ti–Nb alloys,» *Scripta Materialia*, vol. 57, n° 11, p. 1000–1003, 2007.
- [76] Y. Bai, Y. Hao, S. Li, Y. Hao, R. Yang y F. Prima, «Corrosion behavior of biomedical Ti–24Nb–4Zr–8Sn alloy in different simulated body solutions,» *Materials Science and Engineering C*, vol. 33, n° 4, p. 2159–2167, 2012.

- [77] ASM Handbook, de *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, vol. II, ASM International, 1992, pp. 1774-1779.
- [78] M. Donachie, *Titanium: A Technical Guide*, 2nd ed., ASM International, 2000.
- [79] H. Y. Kim, H. Satoru, J. I. Kim, H. Hosoda y S. Miyazaki, «Mechanical Properties and Shape Memory Behavior of Ti-Nb Alloys,» *Materials Transactions*, vol. 45, n° 7, pp. 2443-2448, 2004.
- [80] Y. Li, Z. Ru, Y. Cui y K. Luo, «Phase stability and hardness of some ternary Ti-Zr based shape memory alloys,» *International Journal of Smart and Nano Materials*, vol. 2, n° 4, pp. 272-282, 2011.
- [81] M.-K. Han, J.-Y. Kim, M.-J. Hwang, H.-J. Song y Y.-J. Park, «Effect of Nb on the Microstructure, Mechanical Properties, Corrosion Behavior, and Cytotoxicity of Ti-Nb Alloys,» *Materials*, vol. 8, pp. 5986-6003, 2015.
- [82] H. Kim, Y. Ikehara, J. Kim, H. Hosoda y S. Miyazaki, «Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti-Nb binary alloys,» *Acta Materialia*, vol. 54, n° 9, p. 2419-2429, 2006.
- [83] V. Sheremetyev, S. Prokoshkina, V. Brailovski, S. Dubinskiy, M. Filonov y M. Petrzhik, «Long-term stability of superelastic behavior of nanosubgrained Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta shape memory alloys,» *Materials Today: Proceedings*, vol. 2, n° 1, pp. 26-31, 2015.
- [84] S. Ozan, J. Lin, Y. Li, R. Ipek y C. Wen, «Development of Ti-Nb-Zr alloys with high elastic admissible strain for temporary orthopedic devices,» *Acta Biomaterialia*, vol. 20, p. 176-187, 2015.
- [85] D. Q. Martins, W. R. Osório, M. E. Souza, R. Caram y A. Garcia, «Effects of Zr content on microstructure and corrosion resistance of Ti-30Nb-Zr casting alloys for biomedical applications,» *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 6, p. 2809-2817, 2008.
- [86] P. J. S. Buenconsejo, H. Y. Kim y S. Miyazaki, «Effect of ternary alloying elements on the shape memory behavior of Ti-Ta alloys,» *Acta Materialia*, vol. 57, n° 8, p. 2509-2515, 2009.
- [87] W.-F. Ho, C.-H. Cheng, C.-H. Pan, S.-C. Wu y H.-C. Hsu, «Structure, mechanical properties and grindability of dental Ti-10Zr-X alloys,» *Materials Science and Engineering C*, vol. 29, n° 1, pp. 36-43, 2009.
- [88] W. F. Cui y A. H. Guo, «Microstructures and properties of biomedical TiNbZrFe  $\beta$ -titanium alloy under aging conditions,» *Materials Science and Engineering A*, vol. 527, n° 1-2, p. 258-262, 2009.
- [89] L. Jin, W. Cui, X. Song y L. Zhou, «The formation mechanisms of surface nanocrystallites in  $\beta$ -type biomedical TiNbZrFe alloy by surface mechanical attrition treatment,» *Applied Surface Science*, vol. 347, p. 553-560, 2015.
- [90] A. Descoedres, Tesis Doctoral. Characterization of electrical discharge machining plasmas, Suiza: Escuela Politécnica Federal de Lausanne, 2006.
- [91] F. Díaz del Castillo Rodríguez, *Lecturas de Ingeniería 4: Electroerosión*, Cuautitlán Izcalli:

Universidad Nacional de México, 2007.

- [92] O. W. C. y P. G. M., «An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments,» *Journal of Materials Research*, vol. 7, n° 6, pp. 1564-1583, 1992.
- [93] C. Ning, D. Ding, Z. Dai, W. Zhai y L. Chen , «The effect of Zr content on the microstructure, mechanical properties and cell attachment of Ti-35Nb-xZr alloys,» *Biomedical Materials*, vol. 5, n° 4, 2010.
- [94] B. Setzer, M. Bachle, M. C. Metzger y R. J. Kohal, «The gene-expression and phenotypic response of hFOB 1.19 osteoblasts to surface-modified titanium and zirconia,» *Biomaterials*, vol. 30, n° 6, p. 979-990, 2009.
- [95] H. Appold, K. Feiler, A. Reinhold y P. Schmidl, *Tecnología de los metales para profesiones técnico mecánicas*, España: Reverté, 2005.
- [96] American Welding Society, *Welding Handbook: Welding Processes Part I*, 9th ed., vol. II, Canada: AWS, 2004, pp. 103-144.
- [97] A. Cremasco, P. Andrade, R. Contieri, E. Lopes, C. Afonso y R. Caram, «Correlations between aging heat treatment,  $\omega$  phase precipitation and mechanical properties of a cast Ti-Nb alloy,» *Materials and Design*, vol. 32, n° 4, p. 2387-2390, 2011.
- [98] D. Eylon, A. Vassel, Y. Combres, R. Boyer, P. Bania y R. Schutz, «Issues in the development of beta titanium alloys,» *JOM*, vol. 46, n° 7, pp. 14-15, 1994.
- [99] D. R. Nespeque Correa, F. Bossoi Vicente, R. Oliveira Araújo, M. Luna Lourenco, P. A. Bazaglia Kuroda, M. A. Rabelo Buzalaf y C. R. Grandini, «Effect of the substitutional elements on the microstructure of the Ti-15Mo-Zr and Ti-15Zr-Mo systems alloys,» *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 4, n° 2, p. 180-185, 2015.
- [100] A. Biesiekierski, J. Lin, Y. Li, D. Ping, Y. Yamabe-Mitarai y C. Wend, «Investigations into Ti-(Nb,Ta)-Fe alloys for biomedical applications,» *Acta Biomaterialia*, vol. 32, pp. 336-347, 2016.
- [101] S. Ehtemam Haghighi, Y. Liu, G. Cao y L. Chang Zhang, «Influence of Nb on the  $\beta \rightarrow \alpha'$  martensitic phase transformation and properties of the newly designed Ti-Fe-Nb alloys,» *Materials Science and Engineering C*, vol. 60, p. 503-510, 2016.
- [102] P. Barriobero-Vila, G. Requena, F. Warchomicka, A. Stark, N. Schell y T. Buslaps, «Phase transformation kinetics during continuous heating of a  $\beta$ -quenched Ti-10V-2Fe-3Al alloy,» *Journal of Materials Science*, vol. 50, n° 3, p. 1412-1426, 2015.
- [103] D. V. Zagrebelnyy, Doctoral thesis. Modeling macrosegregation during the vacuum arc remelting of Ti-10V-2Fe-3Al alloy, ProQuest Information and Learning Company , 2007.
- [104] J. M. Chaves, O. Florencio, P. S. Silva, P. W. B. Marques y C. R. M. Afonso, «Influence of phase transformations on dynamical elastic modulus and anelasticity of beta Ti-Nb-Fe alloys for biomedical applications,» *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 46, p. 184-196, 2015.
- [105] G. E. Dieter, *Mechanics Metallurgy*, Singapore: Mc-Graw-Hill, 1988, pp. 114-125.

- [106] H.-S. Kim, S.-H. Lim, I.-D. Yeo y W.-Y. Kim, «Stress-induced martensitic transformation of metastable  $\beta$ -titanium alloy,» *Materials Science and Engineering A*, vol. 449–451, p. 322–325, 2007.
- [107] S.-j. Dai, Y. Wang, F. Chen, X.-q. Yu y Y.-f. Zhang, «Design of new biomedical titanium alloy based on d-electron alloy design theory and JMatPro software,» *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 23, n° 10, p. 3027–3032, 2013.
- [108] L. You y X. Song, «A study of low Young's modulus Ti–Nb–Zr alloys using d electrons alloy theory,» *Scripta Materialia*, vol. 67, n° 1, pp. 57-60, 2012.
- [109] M. Niinomi, «Mechanical properties of biomedical titanium alloys,» *Materials Science and Engineering A*, vol. 243, n° 1-2, p. 231–236, 1998.
- [110] T. Hanawa, «Metal ion release from metal implants,» *Materials Science and Engineering C*, vol. 24, n° 6-8, pp. 745-752, 2004.
- [111] A. H. Hussein, M. A.-H. Gepreel y M. K. Gouda, «Biocompatibility of new Ti–Nb–Ta base alloys,» *Materials Science and Engineering C*, vol. 61, p. 574–578, 2016.
- [112] Y. Wang y Y. Zheng, «Corrosion behaviour and biocompatibility evaluation of low modulus Ti–16Nb shape,» *Materials Letters*, vol. 63, n° 15, p. 1293–1295, 2009.
- [113] S. L. Assis, S. Wolyneć y I. Costa, «Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques,» *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 8-9, pp. 1815-1819, 2006.
- [114] J. Syarif, E. Kurniawan, Z. Sajuri y M. Z. Omar, «Influence of Iron on Phase Stability and Corrosion Resistance of Ti-15%Cr Alloy,» *Sains Malaysiana*, vol. 42, n° 12, p. 1775–1780, 2013.
- [115] K. Qiu, Y. Liu, F. Zhou, B. Wang, L. Li, Y. Zheng y Y. Liu, «Microstructure, mechanical properties, castability and in vitro biocompatibility of Ti–Bi alloys developed for dental applications,» *Acta Biomaterialia*, vol. 15, p. 254–265, 2015.
- [116] I. Petrášová y M. Losertová, «Electrochemical behavior of biocompatible alloys,» *Materials and technology*, vol. 49, n° 2, p. 207–211, 2015.
- [117] X. Liu, S. Wu, P. Chu, C. Chung, C. Chu, Y. Chan, K. Lam, K. Yeung, W. Lu y K. Cheung, «Nano-scale surface morphology, wettability and osteoblast adhesion on nitrogen plasma implanted NiTi shape memory alloy,» *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 9, n° 6, p. 3449–3454, 2009.
- [118] W. Kao, Y. Su, J. Horng, H. Huang y S. Yang, «Improved tribological, electrochemical and biocompatibility properties of Ti6Al4V alloy by gas-nitriding and Ti–C:H coating,» *Surface & Coatings Technology*, vol. 283, p. Surface & Coatings Technology, 2015.
- [119] K. Nune, R. Misra, S. Li, Y. Hao y R. Yang, «Osteoblast cellular activity on low elastic modulus Ti–24Nb–4Zr–8Sn alloy,» *Dental materials*, vol. 33, n° 2, pp. 152-165, 2017.
- [120] P. Lima, M. Vaconcellos, R. Montenegro, M. Bahia, L. Antunes y E. Costa, «Genotoxic effects of aluminum, iron and manganese in human cells and experimental systems: a review of the literature,» *Human & Experimental Toxicology*, vol. 30, n° 10, pp. 1435-1444, 2011.

- [121] Y. Maehata, S. Takamizawa, S. Ozawa, Y. Kato, S. Sato, E. Kubota y R.-I. Hata, «Both direct and collagen-mediated signals are required for active vitamin D3-elicited differentiation of human osteoblastic cells: Roles of osterix, an osteoblast-related transcription factor,» *Matrix Biology*, vol. 25, n° 1, p. 47–58, 2006.
- [122] A. Satsangi, N. Satsangi, R. Glover, R. K. Satsangib y J. L. Ong, «Osteoblast response to phospholipid modified titanium surface,» *Biomaterials*, vol. 24, n° 25, p. 4585–4589, 2003.
- [123] M. Beederman, J. D. Lamplot, G. Nan y J. Wang, «BMP signaling in mesenchymal stem cell differentiation and bone formation\*,» *J. Biomedical Science and Engineering*, vol. 6, n° 8, pp. 32-52, 2013.
- [124] G. Karsenty, «The genetic transformation of bone biology,» *Genes & Development*, vol. 13, n° 23, pp. 3037-3051, 1999.
- [125] S. Kato, T. Akagi, K. Sugimura, A. Kishida y M. Akashi, «Evaluation of biological responses to polymeric biomaterials by RT-PCR analysis IV: study of c-myc, c-fos and p53 mRNA expression,» *Biomaterials*, vol. 21, n° 5, pp. 521-527, 2000.
- [126] C. Masaki, G. Schneider, R. Zaharias, D. Seabold y C. Stanford, «Effects of implant surface microtopography on osteoblast gene expression,» *Clinical Oral Implants Research*, vol. 16, n° 6, pp. 650-656, 2005.